

Die Bedeutung der Kolloidchemie für das Gärungsgewerbe.

Von H. FREUNDLICH, Berlin-Dahlem.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. physik. Chem. u. Elektrochemie Dahlem.
Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 8. Juni 1922 in der Fachgruppe für Gärungschemie.

(Eingeg. 13./6. 1922.)

Bei dem Gärungsgewerbe hat man es in erster Linie mit einer praktischen Anwendung biologisch-chemischer Vorgänge zu tun. Sie kommen in Frage bei der Erzeugung des Malzes, der Züchtung der Hefe und den mancherlei Enzymen, die im Laufe der verschiedenen Prozesse eine Rolle spielen. Daneben müssen kolloidchemische Erscheinungen beachtet werden, und sie sind auch in den letzten Jahren von einer Reihe von Forschern wie Emslander, Windisch, Lintner, Lüers u. a. immer mehr berücksichtigt worden. Denn einmal ist z. B. das Bier eine kolloide Lösung, und dann darf man, ohne zu übertreiben, behaupten, daß sich so gut wie alle biologischen Vorgänge in kolloiden Medien abspielen. Es sind deshalb für die Malzbereitung wie für das Verhalten der Hefe kapillar- und kolloidchemische Einflüsse wichtig. Über diese letzteren einen Überblick zu geben, ist der Zweck dieses Vortrages.

Ich möchte zunächst an einige Grundtatsachen der Kolloidchemie erinnern. Der kolloide Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei (oder mehr) Formarten — etwa ein fester Stoff in einer Flüssigkeit, oder eine Flüssigkeit in einer zweiten schwer mit ihr mischbaren — in einer sehr feinen Verteilung miteinander vermischt sind, ohne daß die Verteilung so fein ist, daß man wie bei einer Lösung annehmen muß, die eine Formart sei bis zu ihren Molekeln in der zweiten aufgeteilt. Während also in den echten Lösungen die Teilchen der gelösten Stoffe meist nicht über 1μ Durchmesser haben, sind in den kolloiden Lösungen Teilchen von $1-400\mu$ vorhanden. Mit einiger Willkür betrachtet man oft eine Größe von 400μ als obere Grenze, da in diesem Bereich die Teilchen mit dem gewöhnlichen Mikroskop nicht zu erkennen sind, sondern nur mit dem Ultramikroskop; Teilchen über 400μ lassen sich dagegen mikroskopisch feststellen. Man darf aber Suspensionen und Emulsionen mit solchen größeren, mikroskopisch erkennbaren Teilchen nicht grundsätzlich von den kolloiden Lösungen sondern. Sie zeigen, wenn auch oft weniger ausgesprochen, genau das gleiche Verhalten, nur daß eben wegen der größeren Teilchengröße im allgemeinen die Beständigkeit solcher Suspensionen und Emulsionen viel geringer ist. Jedenfalls ist es unzweckmäßig, sowohl gegenüber den größeren Suspensionen und Emulsionen wie gegenüber den echten Lösungen eine scharfe Grenze ziehen zu wollen.

Man könnte darüber erstaunt sein, daß man in dieser Weise in der Kolloidchemie die Suspensionen und Emulsionen von besonders feinen Teilchen, oder auch die Lösungen mit ausnehmend großen Teilchen, abtrennt und für sich bearbeitet. Aber einmal kommen sie überaus häufig in der Natur und in der Technik vor, und dann zeichnen sie sich in verschiedener Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften besonders aus. Eine sei hier namentlich hervorgehoben: Die Grenzfläche, die in einer kolloiden Lösung entwickelt wird, ist außerordentlich groß, und dies bedingt mancherlei Folgerungen. Eine einfache, wohlbekannte Überschlagsrechnung macht dies verständlich. Man denke sich einen Würfel von 1 cm Kantenlänge in 1000 Teile geteilt, so erhält man 1000 Würfel von 1 mm Kantenlänge, deren gesamte Oberfläche 60 qcm beträgt. Nun soll der Würfel von 1 cm Kantenlänge in so kleine Würfel aufgeteilt werden, wie sie in kolloiden Lösungen vorkommen, also in solche von $1/1000000$ cm Kantenlänge. Man erhält dann eine Trillion kleiner Würfel, deren Oberfläche beträgt 6000000 qcm oder 600 qm, und diese Fläche findet sich, wenn man eine kolloide Lösung von einem Volumenprozent oder einem Volumenpromille hat, in 100 ccm oder 1 Liter enthalten.

Eine wichtige Folge dieser starken Oberflächenentwicklung ist, daß die sogenannten Adsorptionsvorgänge in einer überragenden Weise hervortreten. Es ist nicht leicht, das, was man unter Adsorption versteht, kurz und eindeutig zusammenzufassen. Man kann vielleicht folgendes sagen: Die chemischen Verbindungen, wie man sie bisher in erster Linie erforscht hat, etwa bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, oder beim Zerfall von Zucker in Alkohol und Kohlensäure, betreffen die sogenannten Hauptvalenzen der Atome. Beim Ablauf dieser Reaktionen verändern sich die durch die Valenzen bedingten Bindungen in einschneidender Weise. Man muß aber außerdem mit einer Fülle von lockeren Bindungen rechnen, die sich namentlich an den Grenzflächen etwa eines festen Stoffes gegen eine Flüssigkeit, oder einer Flüssigkeit gegenüber einer zweiten geltend machen. Schüttelt man eine sehr feinporige Kohle mit einer wässrigen Lösung von Essigsäure, so nimmt die Konzentration der Lösung ab, und man findet die verschwundene Essigsäure an der Kohle gebunden. Durch bloßes Auswaschen mit Wasser läßt sie sich leicht wieder entfernen. Ähnlich verhalten sich eine große Zahl gelöster Stoffe ganz verschied-

ener Art, Säuren, Alkalien, Zucker, Harnstoffe, Halogene u. a. m. Man kann sich etwa vorstellen, daß an der Oberfläche der Kohleteilchen noch Reste der chemischen Valenzkräfte herausragen, die durch die Moleküle der gelösten Stoffe abgesättigt werden, ohne daß die Hauptvalenzkraft, die dazu dient, die Kohleteilchen selbst zusammenzuhalten, dadurch merklich beeinflusst wird.

Vielfach nähern sich solche Adsorptionsverbindungen völlig den chemischen Verbindungen, so, wenn der feste Stoff, das Adsorbens, einen salzartigen Charakter hat, wie etwa bei den Silikaten; das Kaolin ist hierfür ein Beispiel. Hier kann das schwerlösliche Silikatanion an der Oberfläche des Kaolins eine Art festes Gerüst bilden, während unter Umständen die Kationen des Kaolins, etwa Ca^{++} -ion, gegen andere Ionen ausgetauscht werden können, wenn man das Kaolin mit der Lösung eines Salzes schüttelt.

Andererseits gibt es Adsorptionen, die man sich nicht so leicht als Fälle von lockeren chemischen Verbindungen vorstellen kann. Adsorption tritt nämlich an allen Grenzflächen auf, auch an der Grenzfläche zwischen einer Lösung und einem Gas. So läßt sich nachweisen, daß Amylalkohol an der Oberfläche einer wässrigen Amylalkohollösung reichlicher vorhanden ist als im Inneren. Hier kann man nicht gut annehmen, daß die Luft sozusagen den Amylalkohol locker gebunden hat, wohl aber kann man sagen, daß infolge der stärkeren Anziehung zwischen den Wassermolekülen die Amylalkoholmoleküle gewissermaßen an die Oberfläche gedrängt werden. Es läßt sich so die Adsorption mit dem Begriff der Oberflächenspannung verknüpfen, und zwar ergibt sich, daß, wenn Stoffe die Oberflächenspannung erniedrigen, sie sich an der Oberfläche anreichern müssen. Diese Beziehung ist als Gesetz von Gibbs und Thomson bekannt.

Es würde zu weit führen, im einzelnen auf die bei der Adsorption geltenden Gesetzmäßigkeiten einzugehen; es soll aber doch noch darauf hingewiesen werden, daß eine enge Beziehung zwischen der Adsorption an Grenzflächen von Lösungen gegen Gase und der an der Grenzfläche dieser Lösungen gegenüber festen Stoffen vorhanden ist. So gilt z. B. in beiden Fällen die sog. Regel von Traube: Man hat ein starkes und regelmäßiges Ansteigen der Adsorption, wenn man Lösungen organischer Stoffe vergleicht, die in den homologen Reihen ansteigend aufeinander folgen. Fig. 1 (σ = Oberflächenspannung in Dynen/cm, c = Konzentration in Molen pro Liter) zeigt die Oberflächen-

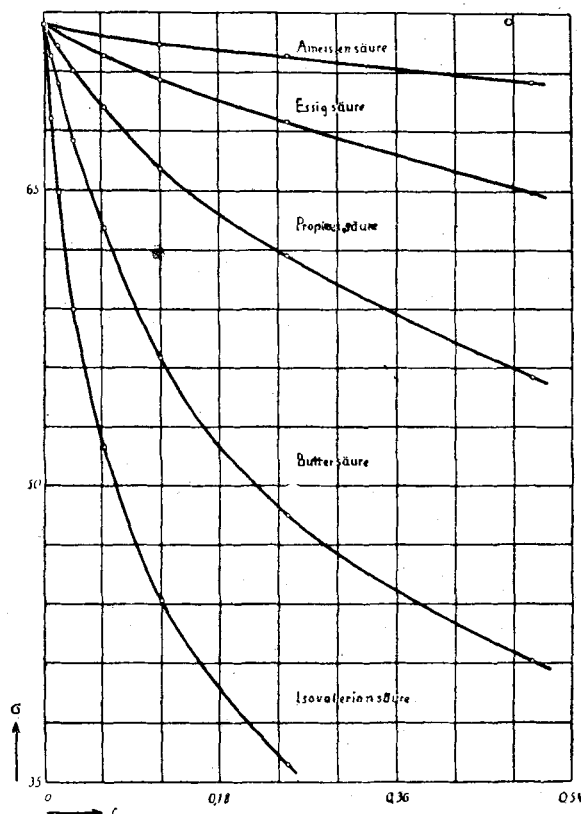


Fig. 1.

spannung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration bei wässrigen Lösungen verschiedener Fettsäuren. Man sieht wie die Erniedrigung um so stärker ist, je weiter man in der homologen Reihe ansteigt. Wie schon gesagt, läßt sich theoretisch wie experimentell nachweisen, daß dann auch die Adsorption, die Anreicherung der Fett-

säure, an der Oberfläche, in entsprechender Weise zunimmt. Fig. 2 (a = absorbierte Mengen Millimole pro Gramm Kohle, c = Konzentration in Molen pro Liter) gibt unmittelbar die Adsorption der Fettsäuren in wässriger Lösung durch Blutkohle wieder; auch hier ein ähnliches Ansteigen, das auch zahlenmäßig ähnlichen Gesetzen gehorcht, wenn man in der homologen Reihe ansteigt. Übrigens läßt sich auch theoretisch die Adsorption eines Nichteletrolyten an der Grenzfläche eines festen Stoffes auf dessen Grenzflächenanspannung zurückführen, wie sich die Adsorption an der Grenzfläche gegen ein Gas aus der Oberflächenanspannung ableiten läßt.

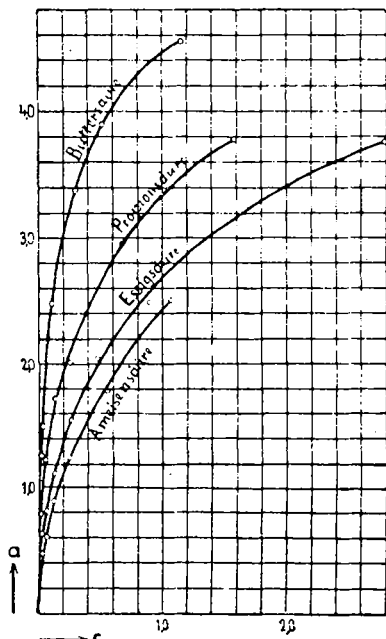


Fig. 2.

Ich wende mich nun einigen besonderen Fragen der Gärungsgewerbe zu. Ich sagte, das Bier sei eine kolloide Lösung. Man sieht dies ohne weiteres, wenn man Bier im Ultramikroskop betrachtet. Das Ultramikroskop ist bekanntlich eine mikroskopische Einrichtung, bei der man nicht wie sonst im durchfallenden Licht beobachtet, sondern gegen dunklen Hintergrund; man beleuchtet dabei mit starkem Licht, aber so, daß das beleuchtende Licht selbst nicht unmittelbar ins Mikroskop gelangt. Dorthin gelangt nur das Licht, das von den Kolloidteilchen seitlich abgelenkt wird. Die Verhältnisse sind denen in einem dunklen Zimmer ähnlich, wenn man die Stäbchen in einem einfallenden Sonnenstrahl sieht. Beim Bier erblickt man im Ultramikroskop im allgemeinen wenig einzelne Teilchen, dazu sind sie zu klein und ihr Brechungsindex von dem des Wassers zu wenig verschieden.

Wohl aber zeichnet sich der Lichtweg scharf und ausgesprochen ab, ein Zeichen, daß sich äußerst feine Teilchen in der Flüssigkeit befinden. Diese Kolloidteilchen bestehen einmal aus Eiweißstoffen oder deren Abkömmlingen, weiter aus Stärke und gummiartigen Stoffen, dann aus Kolloiden, die aus dem Hopfen herrühren, z. B. dem Humulon, den Hopfenharzen u. a. m. Leider haben wir noch kein sicheres Verfahren, um die Kolloidteilchen voneinander zu trennen, und ihre Eigenschaften gesondert zu erkennen. Die Kolloidchemie beginnt jetzt einigermaßen die Verhältnisse zu beherrschen, bei denen man es mit einer einzigen Art von Teilchen in einer Flüssigkeit zu tun hat. Sie steht aber Fällungen, bei denen mehr als eine Art von Teilchen vorhanden ist, noch ziemlich unbeholfen gegenüber, und gerade diese Fälle sind für die Technik besonders wichtig.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Kolloidteilchen im Bier ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen haben. So wird vielfach angegeben, daß die Vollmundigkeit des Bieres leidet, wenn man allzu scharf filtriert und dadurch die Kolloidteilchen weitgehend entfernt. Diese sind wohl nicht selbst die Träger des Geschmacks, wohl aber sind Geschmacksstoffe an ihnen adsorbiert, und diese werden beim Filtrieren mit entfernt. Dann weiß man, daß rein mechanische Reizwirkungen auf die Papillen der Zunge für das, was wir Geschmack nennen, wichtig sind, und diese werden sehr verändert, wenn die Kolloide weitgehend beseitigt werden. Ferner darf man annehmen, daß die Kolloidteilchen die Kohlensäure adsorbieren, und daß sie deshalb mit daran schuld sind, wenn sich die Kohlensäure im Bier viel länger und reichlicher in übersättigter Lösung hält, als in einer kolloidfreien Wasser oder in einer kolloidfreien verdünnten Lösung. Man hat ein derartiges Verhalten der Kohlensäure auch bei anderen kolloidhaltigen Lösungen bemerken können.

Nun sind die Kolloidteilchen nicht nur imstande infolge ihrer Grenzfläche andere gelöste Stoffe zu adsorbieren, sie können selbst, vorausgesetzt, daß sie klein genug sind, an anderen Grenzflächen adsorbiert werden, und dieser Umstand hat eine große Bedeutung für die Entstehung und die Eigenschaften des Schaumes. Eine Flüssigkeit muß eine große Zahl von Eigenschaften vereinigen, wenn sie einen starken, haltbaren Schaum geben soll. Einmal muß die Oberflächenanspannung genügend klein sein. Die Oberflächenanspannung ist die Kraft, mit der eine Flüssigkeit bestrebt ist, ihre Oberfläche möglichst zu verkleinern. Daß ein solches Bestreben da ist, erkennt man daraus, daß jede Flüssigkeit sich selbst überlassen, Kugelform annimmt. Die Kugel hat aber bei gegebenem Rauminhalt die kleinste Oberfläche. Ein starker Schaum, bei dem man einer Flüssigkeit eine außerordentlich große Oberfläche erteilt hat, steht somit überhaupt im Widerspruch zu einer großen Oberflächenanspannung. Er ist nur möglich, wenn die Oberflächenanspannung hinreichend klein ist. Kleine Oberflächenanspannungen haben nun leichtflüchtige Flüssigkeiten wie Äther, Chloroform usw. Sie schäumen aber nicht, weil sie zu leichtflüchtig und zu wenig zäh sind; die dünnen Flüssigkeitshäute

verdampfen und zerreißen zu schnell. Schaum erhält man daher meist nur bei wässrigen Lösungen, bei denen gelöste Stoffe die an sich hohe Oberflächenanspannung des reinen Wassers genügend erniedrigt haben. In der Tat schäumen Lösungen von Amylalkohol, von höheren Fettsäuren und dergleichen, bei denen die Oberflächenanspannung des Wassers stark erniedrigt ist, schon merklich. Aber um so haltbare Schäume zu erzielen wie beim Bier, müssen noch weitere Umstände hinzutreten. Die Oberfläche der Flüssigkeit muß sehr zäh oder fast fest sein. Dies kann dadurch erreicht werden, daß dünne Gallerthäute die Oberfläche überziehen. Das sind also Häute, in denen ultramikroskopisch kleine feste Teilchen eng zusammengedrängt sind. Aber auch größere feste Teilchen sind imstande, die Beständigkeit eines Schaumes deutlich zu erhöhen, vorausgesetzt, daß sie nicht zu gut benetzbar sind und deshalb an der Oberfläche bleiben. Es beruht dies darauf, daß durch die Teilchen die Flüssigkeit in den Flüssigkeitshäuten in viele feine Kapillalhäute zerlegt wird, in denen infolge der Zähigkeit die Bewegung der Flüssigkeit sehr langsam ist; sie kann nicht abfließen.

Die Kolloide sind nun insofern sehr wirksam, daß sie an der Oberfläche adsorbiert werden und dort Häutchen oder Flocken geben, die in der eben geschilderten Weise die Bildung und Beständigkeit des Schaumes begünstigen. Es kommt dabei noch der Umstand in Betracht, daß die adsorbierten Kolloide vielfach Veränderungen erfahren, durch die sie schwer löslich werden; Eiweißstoffe werden z. B. denaturiert. Beim Bier sind eine Reihe verschiedener Kolloide für die Eigenschaften des Schaumes maßgebend. Nach Versuchen von Windisch und Bermann¹⁾ bedingen die in der Würze enthaltenen Eiweißstoffe und ihre Abkömmlinge, daß sich überhaupt reichlich Schaum bildet. Sie genügen aber nicht, daß er auch haltbar ist. Dafür kommt es noch merklich auf Kolloide wie Gerstengummi, Dextrine u. dgl. an, die zwar wenig oder gar nicht adsorbiert werden, aber vielleicht deshalb wirksam sind, weil sie die Zähigkeit der Flüssigkeit erhöhen.

Sind andere Fremdstoffe vorhanden, die gleichfalls an der Oberfläche einer Flüssigkeit adsorbiert werden können, die aber selbst keine festen Häutchen zu bilden vermögen, so zerstören sie den Schaum, weil sie die für ihn notwendigen, an der Oberfläche angesammelten Kolloide von der Oberfläche verdrängen. Darauf beruht es wohl, daß ein Schaum zerstört wird, wenn eine auch nur geringe Menge von Ätherdampf ihn erreicht.

Übrigens macht sich der Umstand, daß beim Schäumen die Kolloidteilchen der Eiweißstoffe an der Oberfläche angereichert und dort denaturiert werden, auch noch in einer anderen Weise geltend, auf die wohl zuerst Emslander hingewiesen hat. Durch das Schäumen verarmt das Bier an Eiweiß und wird ferner trübe, weil das Eiweiß der feinen Klümpchen und Häutchen, die an der Oberfläche entstehen, nicht mehr kolloid in Lösung geht, da es denaturiert ist. Das Bier wird infolgedessen trübe und schal. Deshalb ist es so wichtig, daß Fässer und Flaschen möglichst voll gefüllt sind, ebenso, daß die Flaschen fest verschlossen bleiben, und daß man beim isobarometrischen Abfüllen eine Entwicklung der Kohlensäure während des Abfüllens vermeidet. Es muß eben dafür gesorgt werden, daß nicht durch ein unnötiges und lang andauerndes Durchperlen der Kohlensäure durch das Bier ein Anreichern der Eiweißstoffe an der Oberfläche und infolgedessen ein Trüb- und Schalwerden des Bieres statthät.

Es ist dies nicht der einzige Weg, auf dem aus kolloidchemischen Ursachen Trübungen und Abscheidungen im Bier auftreten können. In allen kolloiden Lösungen muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Teilchen koaguliert werden, also zu größeren Flocken zusammentreten und sich abscheiden. Dies kann einmal unmittelbar eine Folge des Salzgehaltes der kolloiden Lösungen sein, oder die Kolloide können Veränderungen erfahren, bei denen aus einem ursprünglich schwer ausflockbaren Kolloid ein durch Salze leicht ausflockbares entsteht. Auch hier wird die Beurteilung der einzelnen Fälle sehr dadurch erschwert, daß man es mit vielerlei verschiedenen Kolloiden im Bier zu tun hat, deren Wechselwirkung zu berücksichtigen ist.

Ich muß hier kurz auf die verschiedenen Arten kolloider Lösungen und auf ihre Beziehungen zueinander eingehen. Man kann als Grenzfälle zwei Arten unterscheiden: die hydrophilen Sole, die durch Salze schwer ausflockbar sind, und bei denen die Kolloidteilchen als stark hydratisiert angesehen werden können, und die hydrophoben Sole, die durch Salze leicht ausgeflockt werden und deren Teilchen weit weniger hydratisiert sind. Zwischen beiden gibt es freilich allerlei Übergänge. Zu den hydrophilen Solen gehören die Lösungen der Stärke, des Gummis, der natürlichen Eiweißstoffe u. a. m.; zu den hydrophoben die der Metalle, der Sulfide u. a. m. Nur bei den hydrophoben Solen läßt sich die Koagulation durch Salze einigermaßen sicher erklären. Es kommt dabei wesentlich auf die Ladung der Kolloidteilchen an. Sind sie z. B. negativ geladen, so können sie durch die Adsorption der Kationen eines zugesetzten Salzes entladen werden, und sie koagulieren, sobald die Ladung einen genügend kleinen Wert erreicht hat. Diejenigen Kationen sind besonders wirksam, die stark adsorbierbar sind und eine hohe Wertigkeit haben. Bei positiv geladenen Teilchen kommt es in entsprechender Weise

¹⁾ Wochenschrift f. Brauerei 37, 109 [1920].

auf die Anionen an. Die Ladung der Kolloidteilchen erkennt man aus der Richtung, in der sie sich bei der sog. *Kataphorese* bewegen: man schickt einen elektrischen Strom durch die kolloide Lösung und prüft, ob die Teilchen mit einer scharfen Grenze vom positiven oder negativen Pol fortwandern.

Weit weniger durchsichtig ist das Verhalten der hydrophilen Sole. Sie sind recht unempfindlich gegen Salze wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle, eine Ausflockung tritt erst in hohen Konzentrationen ein, und dabei spielt neben der Ladung der Teilchen die Hydratation eine größere Rolle als bei den hydrophoben Solen. Viele von ihnen, namentlich die Eiweißstoffe, sind *amphoter*, d. h. sie können sich sowohl als Säuren wie als Basen verhalten. Sie sind deshalb äußerst veränderlich gegenüber Wasserstoffionen, fast alle Eigenschaften ihrer Lösungen hängen in einschneidender Weise von deren Konzentration ab, und der sog. *isoelektrische Punkt*, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration, bei der die Teilchen gerade durch die Wasserstoffionen entladen sind, ist ein ausgezeichnete Punkt. In ihm werden die Eiweißteilchen am leichtesten koaguliert, ohne daß das so rasch zu geschehen braucht wie bei den hydrophoben Solen.

Die hydrophilen Sole der natürlichen Eiweißstoffe können nun in hydrophobe verwandelt werden. Dies geschieht z. B. durch Erhitzen: wird eine salzhaltige Eiweißlösung erhitzt, so wird das Eiweiß chemisch verändert, es wird denaturiert, und die so entstandene Lösung des denaturierten Eiweißes ist gegen Salze empfindlich und wird von ihnen koaguliert. Auch hier wird sowohl die chemische Umwandlung, das Denaturiertwerden, wie die Koagulation entscheidend von dem Gehalt an Wasserstoffionen beeinflusst.

Sind Teilchen hydrophiler Sole neben solchen hydrophober vorhanden, so treten sie in recht mannigfacher Weise miteinander in Wechselwirkung. Viele hydrophile Sole, wie die der Eiweißstoffe, begünstigen in kleinen Konzentrationen die Koagulation eines hydrophoben Sols, sie wirken sensibilisierend; sie koagulieren auch unter Umständen an und für sich. Bei größeren Konzentrationen der hydrophilen Teilchen beobachtet man fast immer eine Schutzwirkung, die Gegenwart des hydrophilen Sols schützt das hydrophobe vor der Flockung durch die Salze.

In der Würze und im Bier sind so mannigfache Kolloide enthalten, daß man mit vielen dieser Vorgänge rechnen dürfen. Die von vornherein in der ungehopften Würze vorhandenen Kolloide sind wohl meist mehr oder minder hydrophil. Erhitzt man die Würze mit dem Hopfen, so tritt beim Brechen der Würze die eben beschriebene Erscheinung der Koagulation einer Eiweißlösung ein: die Eiweißstoffe werden denaturiert und von den anwesenden Salzen koaguliert; wie rasch und glatt der Vorgang vonstatten geht, wird namentlich von der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration abhängen. Ob die Angabe, daß beim Brechen der Würze der Hopfen die Abscheidung des Eiweißes begünstigt, auf eine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration zurückzuführen ist oder auf eine Sensibilisierung durch die Hopfenkolloide, lasse ich dahingestellt. Vielleicht wird man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß diese Kolloide in größere Konzentration auf die in der Flüssigkeit zurückbleibenden, jetzt wohl weitgehend denaturierten Eiweißstoffe schützend wirken. Meine Erfahrung auf diesem Gebiet reicht nicht hin, um zu beurteilen, wie weit andere Trübungen, die man beim Bier beobachtet, etwa die Glutintrübung, als rein kolloidchemische Vorgänge anzusprechen sind.

Übrigens hat man die Sensibilisierung eines hydrophoben Sols durch hydrophile dazu verwendet, um die verschiedenen, in der Würze enthaltenen Kolloide zu unterscheiden. Windisch und Bermann²⁾ haben sie durch fraktionierte Ultrafiltration in Fraktionen gesondert, und haben die einzelnen Fraktionen auf Grund der Eisenzahl gekennzeichnet, d. h. auf Grund ihrer Fähigkeit, die Koagulation eines Eisenhydroxydsols durch ein Salz (wie Kochsalz) zu begünstigen. Hydrophile Sole verschiedener Art scheinen sich bezüglich dieser Fähigkeit merklich zu unterscheiden.

Zum Schluß noch einige Worte über das Verhalten der Hefezellen als Adsorbens. Es liegt eine Reihe von Untersuchungen vor, aus denen hervorgeht, daß abgetötete Hefezellen gelöste Stoffe, wie Phenol, Sublimat u. a. entsprechend den bei der Adsorption bekannten Gesetzmäßigkeiten aufnehmen können. Aber auch bei der lebenden Hefe wird man sicher mit solchen Adsorptionen rechnen dürfen. So haben Windisch, Dietrich und Henneberg gezeigt³⁾, daß stark adsorbierbare Stoffe wie Amyl- und Oktylalkohol oder Nonylsäure die Gärung hemmen und die Hefezellen verändern, und zwar unterscheiden sich die beim Amyl- und Oktylalkohol für eine bestimmte Wirkung erforderlichen Konzentrationen in einer Weise, wie es der oben erwähnten Traubeschenschen Regel entspricht. Auch andere Hemmungen, die beim Gärprozeß beschrieben werden, scheinen darauf zu beruhen, daß stark adsorbierbare, seien es echte, seien es kolloid gelöste Stoffe, entstehen, die von der Hefe adsorbiert werden. Diese können entweder die Hefezellen unmittelbar schädigen, sie können aber auch einfach dadurch wirken, daß sie infolge ihrer Adsorption den Zucker von der Oberfläche verdrängen und dadurch die Gärung beeinträchtigen.

²⁾ loc. cit. S. 4

³⁾ Biochem. Ztschr. 107, 172 [1920].

Dies ist in großen und unvollkommenen Umrissen ein Bild dessen, was man mit Hilfe der Kolloidchemie bisher zu erklären versucht hat. Hier wie bei vielen anderen technischen und biologischen Vorgängen wird die Kolloidchemie eine um so wirksamere Mitarbeiterin sein, je besser und eher es gelingt, die Eigenschaften auch solcher kolloiden Lösungen zu erforschen, die eine große Zahl verschiedenartiger Teilchen enthalten, eine Aufgabe, an die sie bisher unter den Bedingungen des Laboratoriums nur zögernd herangetreten ist. [A. 142.]

Die wissenschaftliche Einteilung technischer Seifen.

Von TH. LEGRADI, Göppingen.

(Eingeg. 11./8. 1922.)

In Lehr- und Handbüchern findet sich, oft mit etwa folgenden Worten, der Satz über die Einteilung der Seifen: Man unterscheidet harte Seifen (Natronseifen) und weiche Seifen (Kaliseifen). Die ersteren trennt man in Kernseifen, Halbkernseifen und Leimseifen, die Kaliseifen in transparente Seifen, Kornseifen usw. Diese scharf konturierte Einteilung läßt sich aber schon längst nicht mehr mit den Forschungsergebnissen der Seifenchemie vereinigen. Diese hat gezeigt, daß die Einteilung nach anderen Merkmalen als die Härte und Alkalibasis nicht nur umfassender und befruchtender für den Fortschritt der Erkenntnis, sondern auch in Hinsicht auf das Bekannte richtiger ist. Die Einteilung der Seifen muß danach auf Grund ihrer Genese erfolgen. Seifen, welche nach ihrem Entstehen aus Fett oder Fettsäure eine Trennung des Leims in Kern und Unterlage (mit allen Modifikationen der Siedeweise und Herstellungsart) erfahren haben, werden als Kernseifen, alle anderen als Leimseifen bezeichnet. Die ersteren bieten im Gegensatz zur letzteren größte Gewähr für Unverfälschtheit, Reinheit und Unschädlichkeit gegenüber dem Substrat, während Leimseifen mehr oder minder unverfälscht und rein hergestellt werden können, aber ebenso als Schwindelseifen mit geringstem Fettgehalt und hohem Prozentsatz an Streckungsmitteln und Wassergehalt erzeugt werden.

Die Aussalzbarekeit der Alkaliverbindungen verschiedener Fettsäuren ist grundlegend unterschiedlich. Während die Natriumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure, auch noch der Ölsäure, elektrolytempfindlich sind, also durch Salz (NaCl) leicht aus dem Leim getrieben werden, trifft dies für die Seifen aus Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Capryl-Caprin-Laurinsäure u. a.) nicht zu, sie sind salzbeständig und verharren im Leim. Man nennt daher Fette mit aliphatischen Carbonsäuren vom ersten Typus Kernfette — hierher gehören Talg, Palmöl usw. —, die vom zweiten Typus Leimfette — ihre wichtigsten Vertreter sind Cocosöl und Palmkernöl. Im allgemeinen gilt, daß die Fettsäuren mit hoher Kohlenstoffzahl elektrolytempfindliche, die kohlenstoffarmen elektrolytbeständige Seifen ergeben. Die der gesättigten Fettsäuren sind unter sonst gleichen Umständen wieder leichter aussalzbare als die Seifen der Ölsäurereihe. Wie man sieht, ist diese Einteilung nicht wie die oben zitierte in schlagschattenartiger Schärfe umrissen, sondern zeigt fließende Übergänge. Über die Härte der Seifen sagt sie überhaupt nichts aus. Tatsächlich wurden Natronseifengallerten von schmierseifenartiger Beschaffenheit als Schmierseifen verkauft und verbraucht, und seit langer Zeit werden feste Kaliseifen, für die Textilindustrie besonders, als erstarrte wasserarme Seifenleime in Blöcken, Stücken und Schnitzeln in den Handel gebracht. Die vorzüglichsten milden Eigenschaften, die auch in kaltem Wasser hervorragend gute Reinigungs- und Schaumkraft der Kaliseifen war Anlaß zu einem Versuch, sie in Riegel- und Stückform zum Gebrauch im Hause auf den Markt zu bringen. Leider zeigten diese Kalileimseifen ungenügende Haltbarkeit im Gebrauch, sie erweichten im Wasser unter Verfärbung, sprangen nachher bei Trocknung infolge auftretender Spannungen in kleine Stücke und konnten sich trotz ihrer guten Qualität wegen dieser Fehler nicht einführen. Sie beweisen aber, daß die Einteilung in weiche oder Kaliseifen und harte oder Natronseifen nicht aufrechtzuhalten ist. An sich sind sowohl Kali- wie Natronsalze der Fettsäuren natürlicher Fette von festem Aggregatzustand. Beide sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, in den gewöhnlichen Seifenlösungen ist Wasser Dispersionsmittel, kann aber auch, wie in Stückseifen, disperse Phase sein. Im Gegensatz zu den kolloiden wässrigen Lösungen sind die alkoholischen echte Lösungen. Ein bemerkenswerter Unterschied liegt aber im Wassergehalt und etwa in den hygroskopischen Eigenschaften technischer Seifen, beides regulierbar und weitgehend von dem Entstehungszustand abhängig. Wasserfreie technische Seifen zeigen immer feste Beschaffenheit.

Wie oben ausgeführt wurde, ist die Säurekomponente der Seife für die Elektrolytempfindlichkeit maßgebend, wofür der gleiche Elektrolyt zur Trennung des Kerns Verwendung findet. Dabei ist für Natronseifen Natronsalz, für Kaliseifen Kalisalz zur Abscheidung aus dem Leim zu benutzen. Verwendet man nicht gleichnamiges Salz, so finden Umsetzungen statt, wie das bei Herstellung der altdeutschen Kernseife der Fall war. Die aus Holzäsche mit Calciumhydroxyd hergestellte Kalilauge (Äscherlauge) ergab nach dem Versieden einen Kaliseifenleim, der durch entsprechend große Kochsalzmengen auf mehreren „Wässern“ in praktisch nahezu kalifreie Natron-