

Wiederholbarkeit der Bedingungen eines Geschehens und die Grenzen der Abstraktion vom Ich. Der Mensch darf mit Recht stolz sein auf das, was sein Bemühen, sein Einfühlen in die Natur ihm von ihren Rätseln enthüllte. Aber er ist auch bescheiden: denn er weiß, daß dieser Tätigkeit Grenzen gesetzt sind, daß es Rätsel der Natur gibt und geben wird, in die seine wissenschaftlichen Forschungs-

methoden nicht eindringen können. Und er wird auf das stolze Wort des Sophokles über die Gewaltigkeit des Menschen für seine Person und seine Arbeit antworten:

„Teurer als uns erhöhender Trug
Ist uns die Finsternis niederer Wahrheit.“

[A. 34.]

Von neuen Ergebnissen und Fragestellungen der Kolloidforschung

Von Prof. Dr. P. A. THIESSEN

Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingelegt 14. Mai 1938

Einleitung.

In allgemeinen gilt die Regel, daß die stofflichen und physikalischen Eigenschaften eines Körpers unabhängig sind von seinen Abmessungen. Die Erfahrung lehrt indes, daß im Bereich sehr feiner Zerteilungen, d. h. bei Durchmessern oder Seitenlängen von Körpern unter 10^{-5} cm, Abweichungen von dieser Regel auftreten. So ändern sich z. B. Dichte, Dampfdruck und sogar die chemische Affinität von Stoffen in diesem Bereich fühlbar gegenüber den Werten bei größeren Abmessungen der Körper.

Die Eigenart des Bereiches der feinsten Zerteilungen führte seinerzeit zur Entwicklung eines neuen Zweiges der Chemie, der Kolloidforschung. Diese gewann einen zunehmenden Einfluß auf die chemische und physikalische Allgemeinforschung; sie erwies sich darüber hinaus als unentbehrliche Grundlage für eine große Gruppe von ausgedehnten und bedeutenden technischen Prozessen. Die Ansprüche, die an die Kolloidforschung gestellt wurden, bewirkten, daß ihre Entwicklung in die Breite rascher erfolgte als die Vertiefung ihrer Grundlagen. Die Möglichkeiten eines vollen Einsatzes sind daher in manchem ihrer Bereiche noch beschränkt; es bedarf daher noch viel intensiver Arbeit, um allenthalben sichere, tragfähige und ausgedehnte Grundlagen zu schaffen.

Da die Kolloidforschung sich mit einem Zerteilungszustand der Materie beschäftigt, der grundsätzlich bei allen Stoffen möglich ist, erfaßt sie das ganze Gebiet der Lehre vom Stoff. Sie kann infolgedessen auch das Rüstzeug der experimentellen und theoretischen Chemie aller Zweige nicht entbehren. Ebenso ist sie auf die allgemeinen Verfahren und Denkweisen der Physik angewiesen. Daneben war sie aber genötigt, sich einen Schatz eigener charakteristischer Methoden zu schaffen und fortgesetzt zu erweitern, der den Dimensionen und Konstanten ihres Bereiches besonders angepaßt ist.

Aus den weiten Gebieten, welche die Kolloidforschung erfassen muß, entsteht eine erhebliche Schwierigkeit: Die Erscheinungen an kolloiden Systemen ergeben sich in der Regel aus einem überaus verwickelten Zusammenwirken zahlreicher und vielgestaltiger chemischer und physikalischer Einflüsse. Bei der großen Zahl von Variablen ist es dabei meist sehr schwierig, die wesentlichen und kennzeichnenden Grundlagen herauszufinden und gerecht zu beurteilen. Eine wirksame Abhilfe besteht darin, für die Erkundung der Grundlagen möglichst einfache Grundsysteme zu suchen, in denen die verschiedenen Einflüsse zu erkennen, abzugrenzen und zu bewerten sind. Solche Grundsysteme müssen dann nach ihrer vollständigen Erforschung zunehmend Schritt für Schritt mit weiteren Variablen belastet werden, um schließlich in ständig gesichertem Fortschreiten zu den verwickelten Systemen der kolloidchemisch fundierten Wissenschaft und Technik zu führen.

Der Gang und Ausbau von Untersuchungen an solchen Grundsystemen und Fortschritte der Entwicklung, der Schaffung und des Einsatzes des experimentellen Rüstzeuges sowie eine Reihe von Folgerungen daraus sollen im folgenden im Rahmen eines Berichtes über kolloidchemische Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem dargelegt werden.

Ultra- und Übermikroskopie.

Seit Zsigmondy's Tagen gilt das Ultramikroskop als eines der klassischen Geräte der Kolloidforschung. Es ermöglicht in seinen besten, auf der Grundlage der Konstruktion von Siedentopff und Zsigmondy beruhenden Typen unter günstigen Bedingungen noch die Wahrnehmung von Partikeln mit Durchmessern von etwa 100 Å. Seine Leistungsfähigkeit ist bei gegebenem Material begrenzt durch die Stärke der Objektbeleuchtung. Es gelang kürzlich Winkel u. Witt¹⁾ durch einen einfachen Kunstgriff, die Leistungsfähigkeit des klassischen Instrumentes erheblich zu steigern.

Sie benutzten dabei anstatt der einen bis dahin üblichen Lichtquelle (Abb. 1a) für die Beleuchtung des

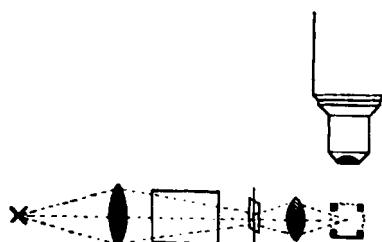


Abb. 1a. Schema des einfachen Ultramikroskopes.

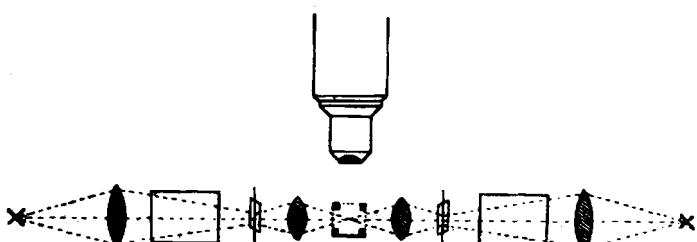


Abb. 1b. Schema des Zwillings-Ultramikroskopes.

Objektes zwei gleichachsig angeordnete Beleuchtungssysteme (Abb. 1b). Die Lichtstärke wuchs dadurch so an, daß es möglich wurde, sehr lichtschwache Teilchen photographisch aufzunehmen und von Bewegungsvorgängen an Partikeln wenig reflektierender Substanzen sogar Laufbilder zu gewinnen.

¹⁾ A. Winkel u. W. Witt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 281 [1936].

Es ist damit zu rechnen, daß durch Einführung stärkster Lichtquellen (z. B. Höchstdruck-Metallampen²⁾) und durch radiale Zuordnung weiterer Beleuchtungssysteme der für die Ultramikroskopie zugängliche Bereich sich noch erheblich erweitern läßt.

Der an sich sehr große Wert der ultramikroskopischen Forschung wird begrenzt durch den notwendigen Verzicht auf bildnisgetreue Darstellung der beobachteten Objekte. Das Ultramikroskop gibt daher z. B. nur in gewissen, besonders günstigen Fällen Auskunft über die Gestalt kolloider Partikeln. Bündige Aussagen über diese lassen sich auf gewissen Umwegen gewinnen. So läßt z. B. die optisch erkennbare Orientierung nichtkugeliger Teilchen in strömenden Flüssigkeiten, in gedehnten Medien, in magnetischen oder elektrischen Feldern Schlüsse auf die Gestalt solcher Partikeln zu. Für kristalline Teilchen lassen sich weiterhin nach Ansätzen von P. Scherrer, von M. von Laue und von E. Brill³⁾ Aussagen über ihre wahren Dimensionen aus der Vermessung der Linienbreite im Röntgendiagramm gewinnen⁴⁾.

Bildnisgetreue Darstellung kolloider Partikeln — und damit unmittelbare Angaben über ihre Größe und Gestalt — müßte indes möglich sein bei Anwendung eines Elektronenmikroskopes⁵⁾. Dieses entspricht im Prinzip dem Lichtmikroskop, benutzt aber anstatt des Lichtes eine kurzwellige, monochromatische Elektronenstrahlung. Diese wird durch magnetische oder elektrische Felder beeinflußt, wie das Licht durch Linsen. Ein solches magnetisches Elektronenmikroskop, erbaut von E. Ruska und verbessert von F. Krause, wurde von D. Beischer u. F. Krause⁶⁾ zur Erkundung kolloider Systeme mit großem Erfolg herangezogen. Seine Leistungsfähigkeit wurde zunächst an genau bekannten Systemen geprüft; die weitere Anwendung erwies dann die Möglichkeit, in kolloiden Systemen in einer Aufnahme Angaben über die Gestalt, die Größe und die Größenverteilung der Teilchen kolloider Systeme zu gewinnen⁶⁾. Das magnetische Elektronenmikroskop wurde inzwischen von B. v. Borries u. E. Ruska⁷⁾ weiterentwickelt, die für das Instrument die Bezeichnung „Übermikroskop“ vorschlagen. Dieses verspricht nach den gewonnenen Erfahrungen — im besonderen, da sein Auflösungsvermögen theoretisch bis zu etwa 10 Å gesteigert werden kann — ein überaus wertvolles Hilfsmittel der Kolloidforschung zu werden.

Aerosole als Grundsysteme anorganischer Kolloide.

Ein sehr leistungsfähiges Grundsystem für die Kolloidforschung ergäbe sich, wenn es möglich wäre, eine Zerteilung mit kugelförmigen Teilchen gleicher Größe in einem Medium herzustellen, mit dem die Partikeln stofflich nicht reagieren, und in dem ihre Bewegung den hydrodynamischen Gesetzen gehorcht. Dieser Forderung müßte nahezu genügt sein in Quecksilbernebeln, deren Zerteilungsmittel ein Edelgas oder Wasserstoff ist. Es gelang A. Winkel⁸⁾, solche Systeme weitgehend zu verwirklichen, indem er zwischen Quecksilberelektroden durch hohe Kurz-

schlußströme bei niederen Spannungen Quecksilber unter Wasserstoff verdampfte und zur Kondensation durch einen schnellen Gasstrom in ein weites Gefäß leitete (Abb. 2). Ein Vergleich der so entstandenen Aerosole mit in Luft gebildeten Quecksilbernebeln zeigte bei Messungen der Teilchengrößen und der Sedimentation eine sehr hohe Gleichförmigkeit der Hg-Nebel in Wasserstoff. Die Partikeln gehorchten beim Fall nahezu ideal den Gesetzen der Sedimentation, die für Kugeln abgeleitet wurden. Es ergab sich ferner, daß bereits eine geringfügige Oxidation der ursprünglichen Oberfläche zu merklichen Abweichungen führte. Die Quecksilbernebel in neutralen Gasen versprechen als „Exerziensysteme“ weiterhin wertvolle Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Wärmebewegung, Sedimentation und Aggregation (vgl. Abb. 3). Darüber hinaus sind sie nahezu vollkommene Substrate für die Erkundung des optischen Verhaltens kolloider Partikeln.

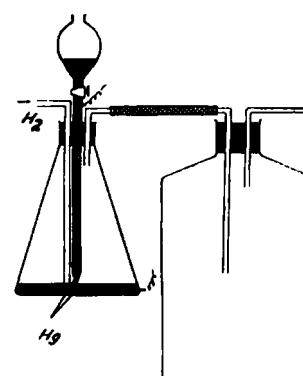


Abb. 2.
Gerät zur Herstellung gleichzeitiger Quecksilber-Aerosole.

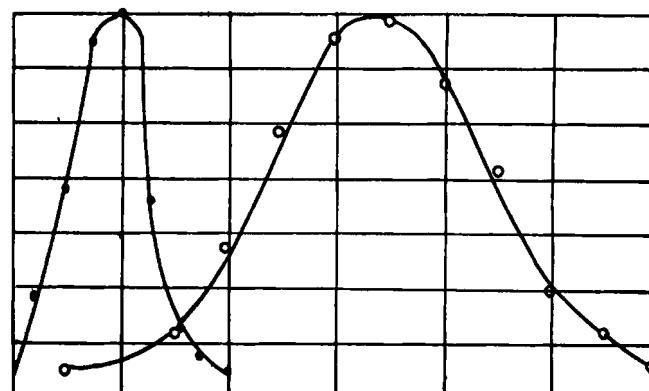


Abb. 3. Größenverteilung von kolloidalen Quecksilberteilchen in Wasserstoff (links) und in Luft (rechts); Ordinate: Teilchenzahl; Abscisse: Fallzeit.

Gerichtete Aggregation.

Die Geschwindigkeit und Art der Aggregation ist für kugelige, stäbchen- und blättchenförmige Teilchen bekannter Größe und in bekannten Medien in den Grundzügen angebar. An bestimmten Aerosolen treten jedoch überraschende Abweichungen der Koagulationsgeschwindigkeit und der Gestalt der Aggregate auf. So zeigten z. B. Aerosole des Farbstoffes Aminoazobenzol, die durch Kondensation des Dampfes bei rascher Abkühlung gewonnen waren, auffallend hohe Geschwindigkeiten der Aggregation, wobei sich die Partikeln zu langen gegliederten Ketten zusammenlagerten⁹⁾. Es ließ sich nachweisen, daß bei der Abkühlung der aus dem Farbstoffdampf entstandenen ultramikroskopischen stäbchenförmigen Kristallite in diesen pyroelektrische Momente entstanden waren. Dabei trugen die ultramikroskopischen Stäbchen an ihren Enden etwa 300 positive und negative Elementarladungen. Diese bewirken durch die wechselseitige Anziehung die Bildung von Stäbchen-

²⁾ U. Hofmann, Kolloid-Z. 88, 9 [1938].

³⁾ P. Scherrer in R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 3. u. 4. Aufl.; M. von Laue, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 64, 115 [1926]; R. Brill, ebenda 68, 387 [1928].

⁴⁾ Vgl. D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 44, 375 [1938].

⁵⁾ D. Beischer u. F. Krause, Naturwiss. 25, 825 [1937].

⁶⁾ D. Beischer, diese Ztschr. 51, 331 [1938].

⁷⁾ B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 17, 99, 107 [1938].

⁸⁾ A. Winkel, VDI-Beihet Verfahrenstechnik S. 83 [1937].

⁹⁾ D. Beischer u. A. Winkel, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 1 [1936].

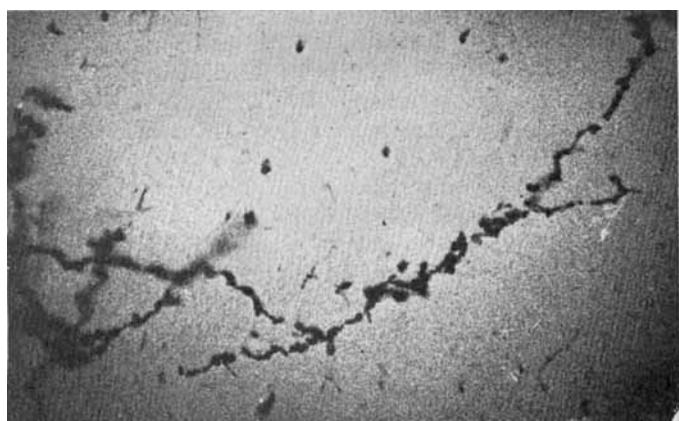


Abb. 4. Kettenbildung durch pyroelektrische Anziehung der Einzelteilchen bei der Koagulation eines Aerosols von Aminoazobenzol.

reihen (Abb. 4). Der Vorgang läßt sich makroskopisch ohne Schwierigkeit nachbilden mit einer Anordnung, die schematisch in Abb. 5 gezeigt ist.

Mit ähnlichen Erscheinungen ist bei Stauben und Rauchen zu rechnen, wenn pyro- oder piezoelektrische

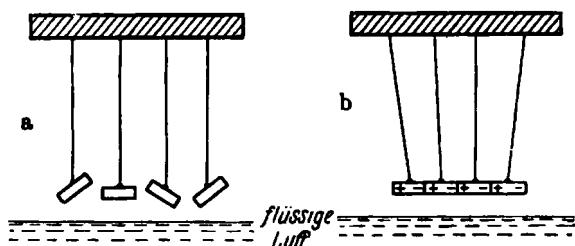


Abb. 5. Kettenbildung von pyroelektrischen Kristallen, die an Kokonfäden aufgehängt sind, bei Abkühlung über flüssiger Luft.

oder induzierte elektrische Momente (z. B. bei Flammgasen, Lichtbogenreaktionen, Reibung) auftreten. Mancher Durchschlag eines Elektrofilters mag in solchen Kettenbildungen seine Ursache haben. Weiterhin wird in Zukunft mit ähnlichen Ursachen für Anomalien der Aggregation und Sedimentation öfter gerechnet werden müssen, als es bislang geschieht.

Magnetische Elementargebiete.

Im engen Zusammenhang mit der Koagulation nicht kugeliger Teilchen von Aerosolen steht die Realisierung der magnetischen Elementarbereiche. Die Theorie des

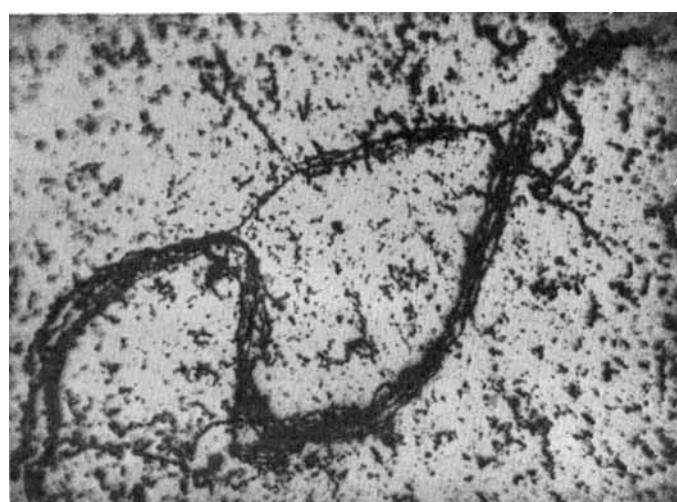


Abb. 6. Strangbildung bei der Koagulation eines Eisennebels unterhalb des Curie-Punktes.

Ferromagnetismus fordert, daß die kleinsten Träger seiner Eigenschaften, die „magnetischen Elementargebiete“, ultramikroskopische Kristalle homogener Magnetisierung seien. Diese sollten, nach weiteren theoretischen Überlegungen, längliche Gestalt haben bei Abmessungen von 100—1000 Atomabständen des ferromagnetischen Materials. Demgemäß fallen diese magnetischen Elementargebiete durchaus in den Bereich der kolloiden Dimensionen. Es bestand danach die Möglichkeit, sie durch Darstellung von kolloiden Zerteilungen von Eisen oder Nickel zu verwirklichen und ihre Größe experimentell zu bestimmen¹⁰⁾.

Dazu wurden durch Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Nickeltetracarbonyl in Stickstoff Nebel von metallischem Eisen und Nickel hergestellt. Diese formen bei der Koagulation bei niederen Temperaturen lange Stränge (Abb. 6). Das ordnende Prinzip wurde in magnetischen Momenten der Teilchen gefunden; denn bei Temperaturen oberhalb des Curie-Punktes, wo der Magnetismus verschwindet, erfolgte eine regellose Koagulation (Abb. 7). Die magnetischen Momente der Teilchen treten auch auf, wenn bei ihrer Entstehung das Erdfeld abgeschirmt wird. Sie

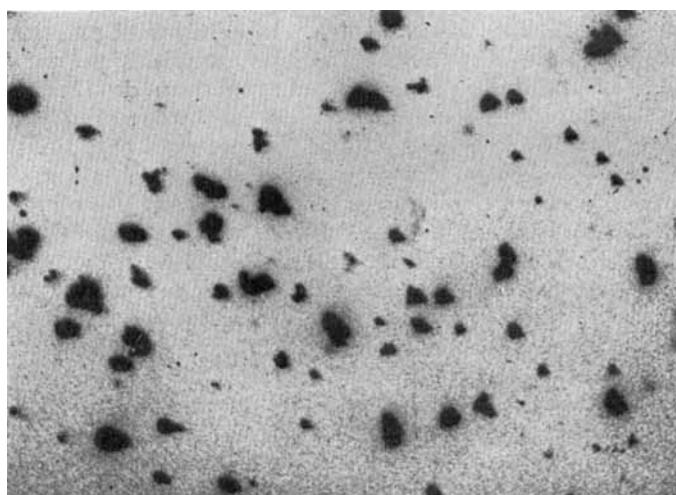


Abb. 7. Flockenbildung (ohne bevorzugte Richtung) bei der Koagulation eines Nickelnebels oberhalb des Curie-Punktes.

entsprechen also offenbar den spontanen Momenten, die von der Theorie für die Elementargebiete des Magnetismus verlangt werden. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß sie nach Größe und Gestalt den Forderungen der Weiß-Heisenbergschen Theorie für die Elementargebiete entsprechen und demnach wohl in der Tat die erste Realisierung der Elementarmagnete darstellen.

Seifen als Grundsysteme organischer Micellkolloide.

Ein „Micell“ ist ein ultramikroskopischer Kristallit und damit der wesentliche Gefügebaustein einer unabsehbaren Reihe wissenschaftlich und technisch wichtiger Substanzen, wie z. B. der Cellulose und ihrer Derivate, der Zellwolle, vieler Kunststoffe, des Zementes, keramischer Massen und vieler anderer Körper. Diese sind in ihrem Gefüge und in ihrem Verhalten so verwickelt, daß ihre Erforschung sehr schwierig ist und bis zum heutigen Tage viele Fragen offen lassen mußte.

Ein möglicher Weg zur Erkundung wesentlicher Grundlagen ist auch hier das Aufsuchen geeigneter Grundsysteme und deren folgerichtiger Ausbau. Es ist allerdings für zusammengesetzte, besonders für organische Micellkolloide sehr viel schwieriger, einfache und vollkommen übersicht-

¹⁰⁾ D. Beischer u. A. Winkel, Naturwiss. 25, 420 [1937].

liche Grundsysteme zu finden, als im Bereich einheitlicher Kolloide der anorganischen Chemie. Denn stoffliche Wechselwirkungen zwischen zerteilter Substanz und dem Zerteilungsmittel dürfen bei einem Grundsyste organischer Micellkolloide nicht ausgeschlossen werden. Weiter muß hier berücksichtigt werden, daß organische Micellkolloide nicht immer aus Molekülen einheitlicher Bindungsfähigkeit bestehen, sondern daß sehr oft in ihren Bausteinen polare Gruppen mit nicht polaren Bereichen rhythmisch wechseln. Als bisher leistungsfähigste Grundsyste können danach einfache Derivate der Paraffine, vor allem die Seifen gelten. Diese sind sehr ausgiebig untersucht worden und

kundet sind. Daneben liegen noch Hydrolyseprodukte verschiedener Art vor. Zwischen allen Bestandteilen bestehen Gleichgewichte, die von Temperatur und Konzentration beeinflußt werden¹²⁾. Die kolloiden Kristallite

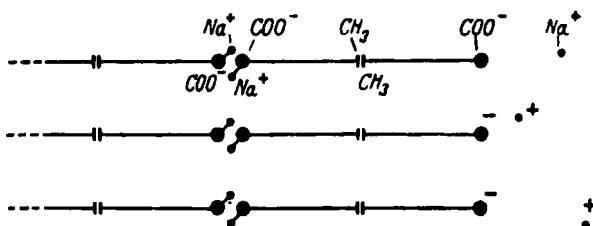


Abb. 10. Schema der Aufladung eines Seifenteilchens in Wasser durch dissoziierende, in der Grenzfläche liegende Carboxyl-Alkaligruppen.

tragen negative elektrische Ladung und werden so zu „Mizellen“ (die „Mizelle“ ist, im Unterschied von dem „Micell“, ein elektrisch geladenes Kolloidteilchen samt der diffusen elektrischen Doppelschicht (vgl. Abb. 8).

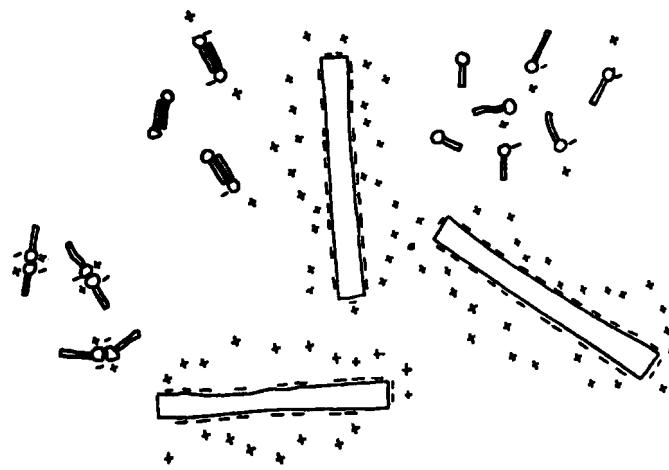


Abb. 8. Bestandteile von Seifen-Hydrosolen.
(Rechts oben dissoziierte Einzelmoleküle; links Doppelmoleküle; in der Mitte Mizellen. Die Größenverhältnisse sind nicht maßstabsch.)

bewähren sich als Modellsysteme für zahlreiche Zwecke immer von neuem.

Die Seifen treten als Kolloide in Gestalt von Solen und Gelen auf¹¹⁾. Die Hydrosole enthalten neben Alkali-Ionen

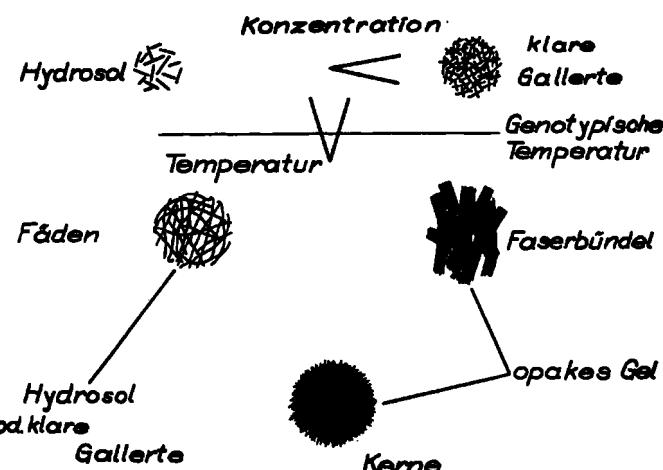


Abb. 11. Erscheinungsformen der Seifen in wässrigen Zerteilungen.

Die stabförmigen kolloiden Partikeln der Seifenhydrosole sind kristallin; die Moleküle des fettsauren Salzes liegen in ihnen als Zwillingsgebilde senkrecht zur Achse des Stäbchens¹³⁾ (Abb. 9); ihre Abstände sowie

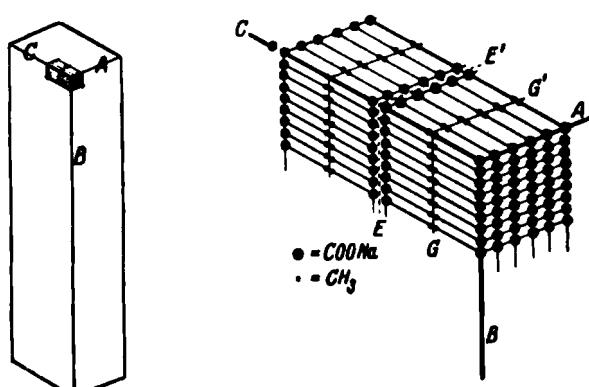


Abb. 9. Modell der ultramikroskopischen Kristallite (Micelle) in Hydrosolen und Hydrogelen der Seifen (nach Röntgenuntersuchungen); B = lange Achse der Stäbchen bzw. Fäden.
(Das rechte Bild gibt als Teilanschnitt des linken die Anordnung der Moleküle im Micell schematisch an.)

Fettsäure-Ionen, aggregierte Moleküle (vorwiegend Doppelmoleküle), Ionen und ultramikroskopische Kristalliten von fettsaurem Salz (Abb. 8). Die Moleküle bzw. Ionen sind mit den kolloiden Micellen durch gewisse Übergänge verbunden, die im einzelnen noch nicht erschöpfend er-

¹¹⁾ Vgl. R. Zsigmondy: Kolloidchemie 5. Aufl.; ferner Valkó: Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937.

¹²⁾ Vgl. J. Stauff: „Gleichgewichte zwischen molekular verteilter und kolloider Substanz in wässrigen Seifenzerteilungen“ (erscheint demnächst Z. physik. Chem.), daselbst Angaben weiterer Literatur, z. B. MacBain, Ekwall, Lottermoser, Hartley, Jander u. Mitarb.

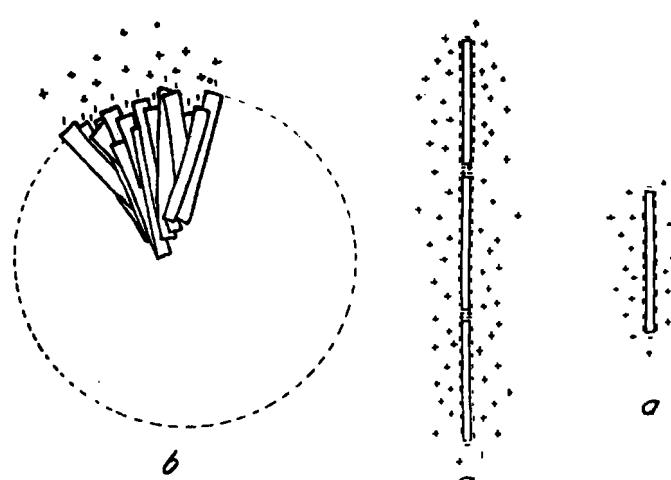


Abb. 12. Aggregation in wässrigen Zerteilungen von Seifen.

die Verteilung dissoziierbarer Gruppen auf die verschiedenen Flächen ließ sich röntgenographisch genau ermitteln¹⁴⁾. Ihre elektrische Aufladung in den wässrigen Zerteilungen

¹³⁾ P. A. Thießen u. R. Spyralski, Z. physik. Chem. Abt. A 156, 435 [1931].

verdanken sie der Dissoziation der in den Grenzflächen liegenden Carboxyl-Alkaligruppen (Abb. 10).

Das Micell der Seifen — und auch ihre Mizelle — ist heute das bestbekannte und gründlichst vernissene kolloide Teilchen. Die Erkundung der Seifenlösungen hat eine Deutung der Waschvorgänge ermöglicht, über die an anderem Orte berichtet werden soll.

Mit den Hydrosolen der Seifen sind ihre Hydrogele eng verbunden. Konzentration und Temperatur bestimmen die Umwandlung in der einen oder anderen Richtung (Abb. 11). Die Gele entstehen durch Aggregation der stäbchenförmigen Teilchen der Hydrosole. Dabei entstehen Fäden, die sich zu Bündeln zusammenlagern, oder kugelige, sphärolithische Kerne¹⁴⁾. Der Mechanismus der Aggregation ist bekannt¹⁵⁾: Die Stäbchen treten mit zunehmender Konzentration oder langsam fallender Temperatur mit ihren Stirnseiten zu Fäden zusammen (Abb. 12a), die sich ihrerseits dann zu Bündeln zusammenschließen; schnelle Unterkühlung bewirkt Bildung der Kerne (Abb. 12b).

Die Erfahrungen bei diesen Umwandlungen dienen in einer Reihe von laufenden Untersuchungen als Grundlage für die Deutung entsprechender Erscheinungen bei verzwickelteren Systemen.

Genotypische Umwandlung.

Die Alkalosalze normaler langketiger Fettsäuren zeigen neben einem Modifikationswechsel eine eigenartige reversible Umwandlung, die allmählich verläuft und beim Überschreiten der Schmelztemperatur der Fettsäure eintritt,

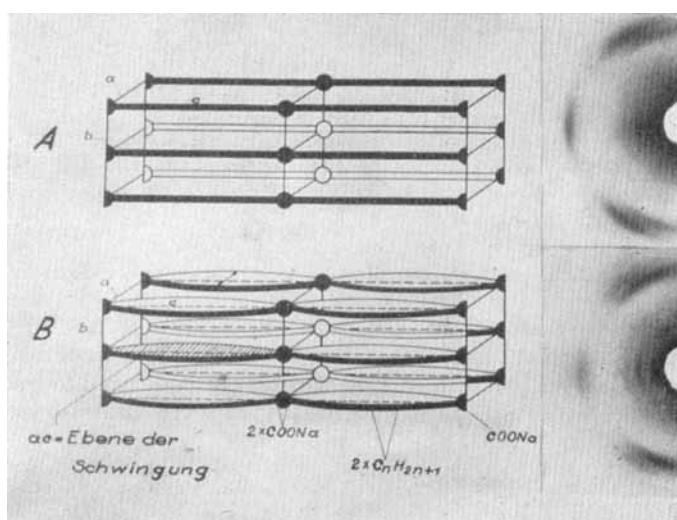


Abb. 13. Schematische Darstellung der genotypischen Umwandlung eines Seifenkristalles (A vor der Umwandlung, B nach Überschreiten der genotypischen Temperatur). Rechts neben den Gitterschemata die dazugehörigen Röntgendiagramme.

die dem Salz jeweils zugrunde liegt¹⁶⁾. Sie äußert sich in einer Änderung der Dichte, der spezifischen Wärme¹⁷⁾, der Doppelbrechung¹⁸⁾, der dielektrischen Verluste¹⁹⁾ und im Röntgendiagramm¹⁶⁾. Dieses ergibt auch die Deutung der Erscheinung. Es lehrt nämlich, daß beim Überschreiten der Schmelztemperatur der freien Fettsäure, die dem Salz jeweils zugrunde liegt, eine gerichtete Schwingung der Ketten einsetzt (Abb. 13). Diese nimmt mit steigender

¹⁴⁾ R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Kolloid-Z. 11, 145 [1912]. J. McBain, Darke u. Salmon, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 98, 395 [1921].

¹⁵⁾ P. A. Thießen u. E. Triebel, Z. physik. Chem., Abt. A 156, 309 [1931].

¹⁶⁾ P. A. Thießen u. Ehrlich, ebenda, Abt. B 19, 299 [1932], Abt. A 165, 453, 464 [1933].

¹⁷⁾ P. A. Thießen u. J. v. Klenck, ebenda, Abt. A 174, 335 [1935].

¹⁸⁾ P. A. Thießen u. J. Stauff, ebenda, Abt. A 176, 397 [1936].

Temperatur zu und ist völlig reversibel. Der Vorgang erinnert an Erscheinungen, wie sie das Schmelzen vorbereiten; er verläuft allerdings hier bevorzugt in einer bestimmten Gitterrichtung.

Diese bei den Seifen erstmalig aufgefundenen Umwandlungen wird als „Genotypie“ bezeichnet, weil sie eine Eigenschaft einer Stammsubstanz in voller Klarheit in Erscheinung treten läßt. Sie hat auf das kolloidchemische Verhalten der Seifen einen sehr erheblichen Einfluß, da sie die Grenztemperatur ist, bei der die Sol-Gel-Umwandlung in beiden



Abb. 14. Seifenhydrogel mit Fädenbildung.

Richtungen einsetzt (vgl. Abb. 11). Der genotypische Punkt muß unterschritten werden, um aus Seifenhydrosolen Fäden oder Kerne entstehen zu lassen; sein Überschreiten läßt die Gelfäden (Abb. 14) zerfallen. Die alte Regel von Krafft¹⁹⁾, nach der konzentrierte Seifenlösungen nahe dem Schmelzpunkt ihrer Fettsäuren erstarrten, beruht deinnach nicht auf einem Zufall, sondern findet ihre Begründung in der eigenartigen genotypischen Umwandlung.

Diese bei der Erforschung der Seifen erstmalig festgestellte Umwandlung ist keineswegs auf die fettsauren Salze beschränkt. Sie ist stets da zu erwarten, wo in Kristallen langketiger Moleküle polare und van der Waalsche Gitterbildung abwechseln, also z. B. bei einer Reihe von organischen Substanzen, die in festem Zustande als Grundlagen für Kunststoffe in Frage kommen. Da bei der genotypischen Umwandlung die mechanischen, elektrischen, thermischen Eigenschaften des Körpers, sowie sein Volumen und die Beziehungen zu Zerteilungs- und Lösungsmitteln sich ändern, muß ihrem Auftreten und Verlauf Rechnung getragen werden. Die kolloidchemische Erfahrung ergibt auch hier einen sehr ernsthaften Hinweis auf die Notwendigkeit, den festen Zustand organischer Substanzen gründlicher zu erkunden, als es bisher geschehen ist.

Erkundung der Besetzung von Oberflächen durch Elektronenbeugung.

Bei der Aufteilung eines Körpers nimmt das Verhältnis der Oberfläche zu seiner Masse zu. Kolloide Partikeln enthalten danach einen sehr erheblichen Anteil ihrer gesamten Substanz in den Oberflächen. Diese sind in mehr-

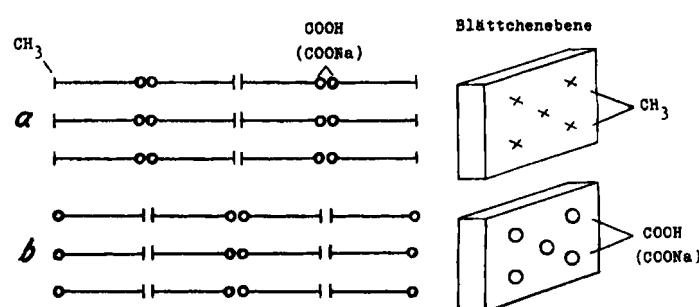


Abb. 15. Schema der verschiedenartigen Besetzung von Kristallflächen bei Molekülen mit polaren und nichtpolaren Gruppen.

¹⁹⁾ E. Krafft, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1596 [1899].

facher Beziehung ausgezeichnete Bereiche. Denn einmal stellen sie alle Beziehungen eines Körpers zu seiner energetischen und stofflichen Umwelt hier. Weiterhin stehen die stofflichen Bausteine in ihnen nicht allseitig unter dem Einfluß von Nachbarn und sind daher besonderer Wirkungen fähig. Schließlich muß bei festen Körpern aus größeren Molekülen, die Gruppen verschiedenartiger Wirksamkeit enthalten, damit gerechnet werden, daß bei un-

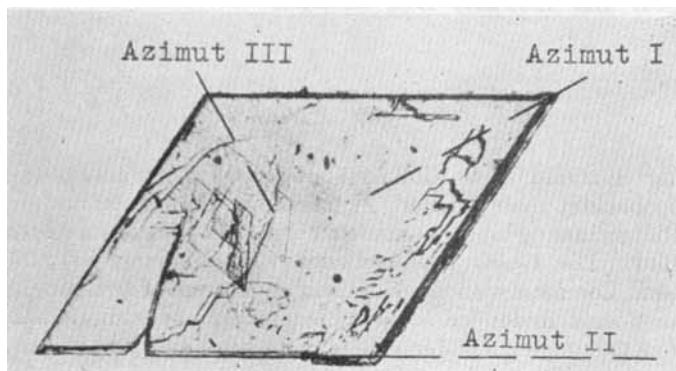


Abb. 16. Einkristall von Stearinsäure mit eingezeichneteter Lage der Azimute, unter denen das Elektronenlicht einfiel.

veränderter Gesamtzusammensetzung des Objektes in Grenzflächen Gruppen sehr verschiedener Wirksamkeit liegen können. Dies mag am Beispiel eines Kristalles einer langketigen Fettsäure oder Seife erläutert werden. Abb. 15 stellt schematisch zwei Kristallblättchen dar. In einem Fall liegen die Moleküle so, daß die äußerste Fläche der Blättchenebene mit Methylgruppen besetzt ist (a), im andern Fall (b) derart, daß die polaren Carboxylgruppen die Grenzfläche besetzen. Beide Fälle sind durchaus

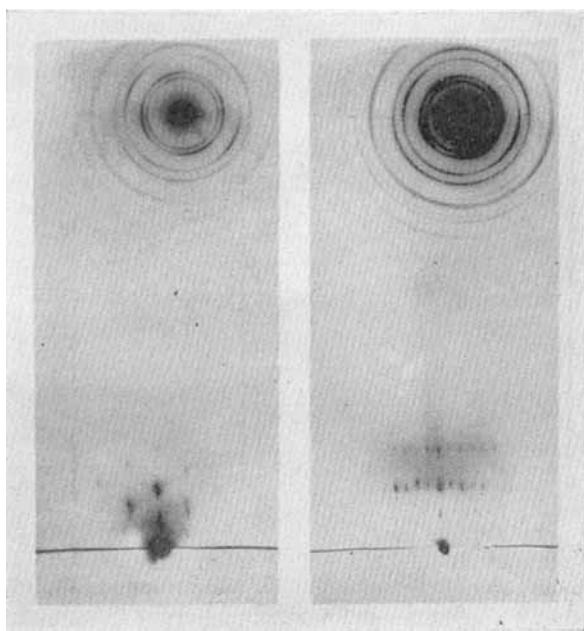


Abb. 17. Elektronenbeugungsbild von β -Stearinsäure unter den Azimuten (100) und (010). Die oberen Ringe entstanden durch Beugung von Elektronen in einer Goldfolie und dienen als Maßstab für die Vermessung der Einkristallreflexe.

möglich, aber in der Wirkung gänzlich verschieden. Im ersten Fall (Methylgruppe außen) wirkt die Fläche wie die eines Paraffinkristalles, im anderen Fall (polare Gruppen außen) wie die einer Säure oder eines Salzes.

Zwischen beiden Fällen könnte unterschieden werden durch die Benetzbarkeit, verschiedenartige Adsorption

und ähnliche Vorgänge. Derartige Schlüsse sind aber von vornherein nicht voraussetzungslos. Exakte Angaben dagegen über die Beschaffenheit und den Einbau der Oberflächen oder der ihnen benachbarten Schichten liefert die Beugung langsamer oder mittelschneller Elektronen²⁰⁾ an solchen Flächen.

Als Beispiel seien die Erfahrungen mitgeteilt, die an einem Einkristall von Stearinsäure gesammelt wurden²¹⁾. Dieser wurde unter verschiedenen rationalen Azimuten (Abb. 16) mit monochromatischem Elektronenlicht streifend abgelenkt. Die erhaltenen Reflexe (Abb. 17) lassen aus ihrer Lage eine exakte Strukturdeutung zu. Sie erlauben ferner durch Messung der Gesamtreflexion und Vergleich mit der Beugung an Paraffineinkristallen (Abb. 18) unter entsprechenden Bedingungen zuverlässige Schlüsse auf die Art der Besetzung der Grenzflächen²²⁾.

An die Ergebnisse der Elektronenbeugung lassen sich die erstgenannten Teste für die Art der Oberflächenbesetzung, d. h. Farbreaktionen, Benetzungsvorgänge und dgl. anschließen; diese können dann als vollwertige Indikatoren dienen für die Beurteilung verwickelter, der Elektronenbeugung nicht zugänglicher Flächen²³⁾. Damit wird eine Fülle von Problemen exakt zugänglich, die im besonderen für die Kolloidforschung von Bedeutung sind. Erinnert sei hier an katalytische Vorgänge, an Adsorption,

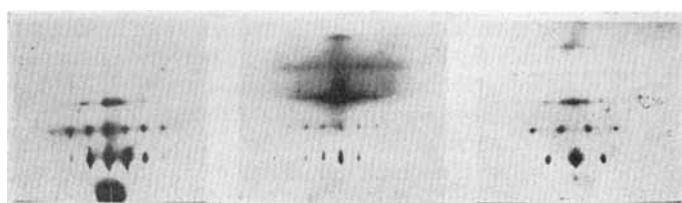


Abb. 18. Elektronenbeugungsbilder an der Blättchenebene eines Einkristalles des Paraffins $C_{31}H_{64}$.

Färbevorgänge, Reaktionen im festen Zustande, elektrische Aufladung, molekulare Schichtung u. a. m.

Schließlich sei auch darauf hingewiesen, daß die Möglichkeit verschiedenartiger Beschaffenheit von Grenzflächen bei unveränderter Gesamtzusammensetzung des Moleküls erhebliche biologische Bedeutung haben kann. Denn viele der im biologischen Geschehen wirksamen Stoffe bestehen aus großen Molekülen, die in ihrem Gefüge Gruppen verschiedenartiger Wirksamkeit enthalten können. Bei Reaktionen an Phasengrenzen, wie sie physiologisch sehr häufig sind, können dabei ohne stofflichen Umbau je nach den in die Grenzfläche gekehrten Bereichen des Moleküls sehr verschiedeneartige, ja sogar entgegengesetzte Wirkungen hervorgebracht werden.

Schlußbetrachtungen.

Die mitgeteilten Ergebnisse und Probleme stellen naturgemäß nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Bereich der modernen Kolloidforschung dar, da sie in der Hauptsache auf den Erfahrungen einer Arbeitsstätte beruhen. Sie zeigen aber immerhin einige wesentliche Dinge: Die

²⁰⁾ Zur Beugung von Elektronen vgl.: L. H. Germer, J. Appl. Phys., 9, 143 [1938]; J. J. Trillat u. Mitarb., Z. Physik 75, 784 [1938] u. Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 91, 248 [1935]; F. Kirchner, Erg. d. exakt. Naturwiss. 1932, 112 u. zusammenfassend Th. Schoon, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17, 203 [1938], dort auch weitere Literatur.

²¹⁾ P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 195 [1937].

²²⁾ Ergebnisse einer laufenden Arbeit von P. A. Thießen u. Th. Schoon.

²³⁾ Zurzeit laufende Arbeiten von P. A. Thießen mit E. Beger u. mit E. Schoon.

Kolloidforschung kann auf das exakte stoffliche Rüstzeug der Chemie in ihrem gesamten Bereich ebensowenig verzichten wie auf das Werkzeug der Physik. Als Zweig der physikalischen Chemie bleibt ihr kein Gebiet verschlossen, in dem die Stoffe regieren und die Kräfte, die diese beherrschen. Indem sie im Bereich der feinsten Zer-

teilungen Fragen behandelt, die oft auf das feinste spezialisiert erscheinen, bleibt sie doch eng verbunden mit der Entwicklung des Gesamtgebietes der Chemie, nicht nur empfangend, sondern auch gebend. Sie ist damit ein weiteres Beispiel dafür, daß ein Glied am besten als Teil eines Ganzen gedeihet.

[A. 31.]

Über diagnostisch verwertbare Veränderungen im Serum bei Krebs¹⁾

Von Prof. Dr. E. WALDSCHMIDT-LEITZ

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität, Prag

Eingeg. 11. Mai 1938

Seit den Untersuchungen O. Warburgs, durch die die Krebszelle als eine Zelle mit entartetem Stoffwechsel gekennzeichnet war, ist die Suche nach Veränderungen in der Zusammensetzung des enzymatischen Apparats der Tumorzellen und des befallenen Organismus überhaupt häufig unternommen worden. Wenn Veränderungen beobachtet wurden, so waren sie quantitativer, nicht qualitativer Art. Nicht ein Auftreten neuer Enzyme, sondern Veränderungen in der Menge der bekannten intrazellulären Enzyme, sei es in der Krebszelle selbst, sei es in anderen Organen, waren kennzeichnend für eine sich entwickelnde Geschwulst²⁾. Als ein Beispiel für die Störung des Gleichgewichts im Enzymhaushalt beim Auftreten einer bösartigen Geschwulst sind die Untersuchungen „Über die Bilanz der Phosphatase im tumorkranken Organismus“³⁾ besonders aufschlußreich. „Die enzymatischen Prozesse der Krebszelle weisen“ danach „eine tiefgreifende Wechselbeziehung zu dem Gesamtstoffwechsel der nicht erkrankten Organe auf“; der Phosphatasegehalt des Muskels erniedrigt sich, der der Niere und des Blutes ist erhöht, ein vermehrter Austausch von Phosphatase scheint im tumorkranken Organismus stattzufinden. So könnte die Messung des Enzymspiegels im Blut, des Phosphataspiegels zum Beispiel, soweit er bei Krebs eine spezifische Veränderung erfuhr, wohl diagnostische Bedeutung haben.

In Blut und Harn carcinomatöser und gesunder Menschen und Tiere haben wir eine größere Anzahl von Enzymen ihrer Menge nach vergleichsweise bestimmt, darunter Proteinase, einige der bekannten Peptidasen, Arginase, Amylase, Lipase und Phosphatase. Methoden zur sicheren quantitativen Bestimmung, die dem oft wechselnden Aktivierungsgrad der Enzyme und ihrer meist geringen Konzentration Rechnung zu tragen hatten, waren hierzu in vielen Fällen eigens zu ermitteln. Unter allen untersuchten Enzymen fand man nur für die Phosphatase im Blutserum einen spezifischen Ausschlag beim Vorliegen eines Carcinoms. Entsprechend den Befunden von Fr. Köhler im Tierversuch war auch der Phosphataspiegel des Serums beim krebskranken Menschen gegenüber der Norm bedeutend erhöht, aber nur in Fällen einer vorgeschrittenen Erkrankung, im Stadium der Ausbildung von Metastasen. Eine Erkennung früherer Stadien der Erkrankung aus dem Phosphatasegehalt des Blutes erschien aussichtslos.

Sicher faßbare und diagnostisch verwertbare mengenmäßige Veränderungen der Enzyme im Blut bei Krebs werden nur in seltenen Fällen zu erwarten sein; die Menge der meisten Enzyme ist im Blute zu gering, ihre Messung zu ungenau. Hingegen findet man eindeutige Veränderungen im „enzymatischen Milieu“ des Blutes, in der Zusammensetzung oder der Reaktionsfähigkeit gewisser Begleitsubstanzen, welche z. B. auf den Aktivitätsgrad einiger

der Enzyme von Einfluß sind. Solche Veränderungen beobachtet man bei der vergleichenden Untersuchung der Blutgerinnung mit normalem und mit carcinomatösem Blut. Die Geschwindigkeit der Blutgerinnung ist zwar beim Carcinom von der Norm nicht deutlich unterschieden; aber man findet sie in verschiedenem Maße beeinflußbar. J. Kühnau u. V. Morgenstern⁴⁾ haben die Erscheinung

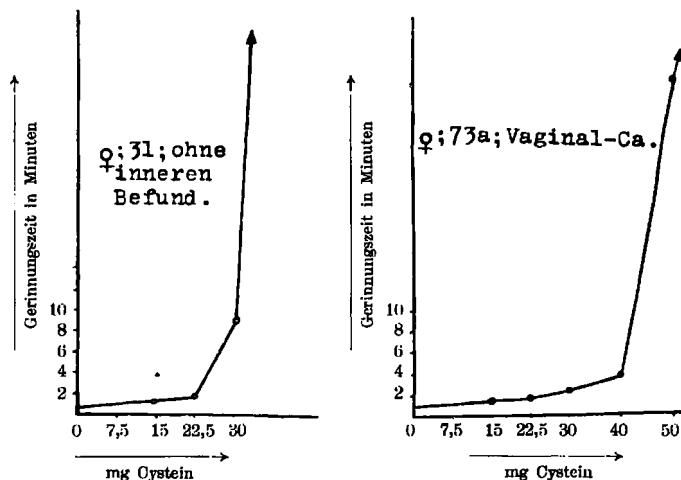


Abb. 1.

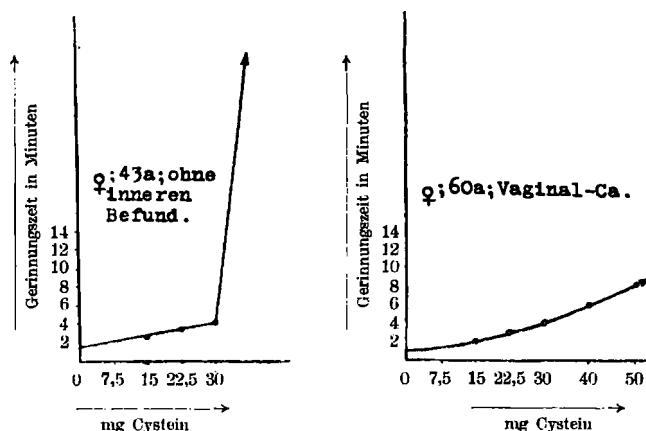


Abb. 2.

Hemmung der Gerinnung normalen und carcinomatösen Bluts durch Cystein.

beschrieben, daß die Gerinnung normalen Blutes durch Sulfhydrylverbindungen, wie Cystein, eine Hemmung erfährt, das Blut bei Gegenwart einer genügenden Cysteinmenge praktisch ungerinnbar wird. Hier findet man nun beträchtliche Unterschiede zwischen normalem und carcinomatösem Blut in der Menge an Sulfhydryl, Cystein oder Glutathion, die zur Aufhebung der Blutgerinnung oder zur Verlängerung der Gerinnungsdauer auf ein bestimmtes Vielfaches der normalen benötigt wird.

¹⁾ Ausgeführt mit Mitteln der International Cancer Research Foundation, Philadelphia.

²⁾ Vgl. z. B. E. Waldschmidt-Leitz, E. McDonald u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219, 115 [1933].

³⁾ Fr. Köhler, ebenda 223, 98 [1933/34].

⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 227, 145 [1934]; Naturwiss. 22, 509 [1934].