



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Ostwald, Wolfgang

Dresden, 1916

V. Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie -
Schluß

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77872](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77872)

Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie. — Schluß.

Meine Herren! Es ist meine Aufgabe, in dieser letzten Vorlesung Ihnen über die Anwendungen der Kolloidchemie auf technischen, industriellen, praktischen Gebieten einen Überblick zu geben. Sie können zunächst die Frage stellen, ob es sich überhaupt lohnt, eine ganze Stunde für die Schilderung solcher technischer Anwendungen der Kolloidchemie zu verwenden. In der Praxis ist der Begriff der Kolloide eigentlich erst in den letzten Jahren ein wenig bekannter geworden. Vielleicht liegt dies aber nur daran, daß die Lehren der Kolloidchemie nur in ganz bestimmten, sehr speziellen technischen Gebieten mit Nutzen anzuwenden sind, so daß die Frage nach einer allgemeineren Bedeutung der Kolloidchemie für die technischen Gebiete also noch offenstünde. Gibt es wirklich genügend viele und genügend wichtige praktische Anwendungen der Kolloidchemie, daß es sich lohnt, einen ganzen Vortrag über dieses Thema zu halten, noch dazu mit dem Zwecke, einen allgemein gehaltenen Überblick über dieses Gebiet zu geben? Nun, meine Herren, ich bitte Sie, mich einen Augenblick bei folgender kleiner Betrachtung zu begleiten:

Die Kleider, die Sie tragen, seien sie nun aus Wolle, Baumwolle oder Seide, bestehen aus typischen tierischen oder pflanzlichen Gelen. Sie sind gefärbt mit Farbstoffen, die jedenfalls in zahlreichen Fällen, wie etwa beim Indigo oder bei den meisten schwarzen Farbstoffen, kolloide Farbstoffe sind. Bei dem Färbevorgang selbst spielen Sorptionsprozesse und andere kapillar- und kolloidchemische Vorgänge, wie sie zwischen dem kolloiden Substrat der Faser und den vielfach kolloiden Farbstofflösungen von vornherein zu erwarten sind, eine große Rolle. Das Leder Ihrer Schuhe stellt wiederum ein tierisches Gel dar, das auf

das engste mit dem Prototyp der Kolloide, der Gelatine, verwandt ist. Das Leder ist gegerbt mit Stoffen, von denen ebenfalls die meisten, wie das Tannin, die Chrombeizen usw., kolloide Lösungen darstellen, und fernerhin ist auch der Gerbprozeß ganz durchsetzt von zahllosen Kolloidvorgängen, wie Dehydratations- und Sorptionsprozessen. Der Stuhl, auf dem Sie sitzen, das Holz, besteht aus Zellulose. Auch diese erscheint in fast allen ihren Abarten im kolloiden Zustande; ich sagte Ihnen ja bereits, daß die kolloiden Quellungs Vorgänge des trockenen Holzes von den alten Ägyptern sogar zum Steinsprengen benutzt wurden. Die Holzteile Ihres Stuhles sind zusammengefügt mit Leim oder mit Metallteilen. Daß der Leim zu den Kolloiden gehört, wissen Sie; Sie werden aber vielleicht erstaunt sein zu hören, daß die Kolloidchemie ganz erhebliche Anwendungen auch auf das Gebiet der Metallurgie gestattet und daß der Stahl eine feste kolloide Lösung ist. Wir kommen darauf noch später zurück. Das Papier, auf dem Sie sich Notizen machen wollen, besteht im wesentlichen aus Zellulose, also wieder aus einem Kolloid. Es ist „geleimt“ resp. mit Wasserglas, Harzsuspensionen usw. verarbeitet worden, d. h. ebenfalls mit kolloiden oder diesen nahestehenden Lösungen. Aber auch die Tinte Ihres Füllfederhalters ist vielleicht eine kolloide Tinte wie die Eisengallustinte, und ebenso ist der Hartgummi Ihrer Füllfeder aus dem notorischen Kolloid des Kautschuks hergestellt — usw. usw.

Meine Herren, ich könnte diese Art von Betrachtungen noch stundenlang anstellen und Ihnen ununterbrochen Kolloide zeigen, denen wir in unserer nächsten Umgebung, denen wir geradezu Schritt für Schritt unter den Dingen des täglichen Lebens begegnen. Vielleicht glauben Sie nun — möglicherweise haben Sie dies schon nach meinem gestrigen Vortrage geglaubt —, daß ich an einer Art Kolloidomanie leide, weil ich anscheinend überall Kolloide sehe. Meine Herren, ich sehe in der Tat beinahe überall Kolloide — nur glaube ich nicht, daß ich darum an einer geistigen Krankheit leide. Es ist einfach eine Tatsache, mit der man sich abzufinden hat: Kolloide gehören zu den allerverbreitetsten, allergewöhnlichsten, alltäglichsten Dingen, die wir kennen. Wir brauchen nur in den Himmel, auf den Erdboden oder uns selbst anzusehen, um Kolloide oder ihnen nächst verwandte Gebilde zu finden, und Sie können den Tag mit einem überaus interessanten kolloidchemischen Prozeß beginnen, nämlich dem Waschprozeß, und können ihn mit einem Kolloid abschließen, indem Sie z. B. die letzte Tasse der kollo-

iden Kaffee- oder Teedispersion zu sich nehmen. Selbst wenn es ein Glas Bier ist, handelt es sich doch um ein Kolloid, und ich möchte mit allem Nachdruck hervorheben, daß ich diese Konstatierungen mit vollkommenem Ernst und mit dem Anerbieten mache, Ihnen in jedem Falle die angegebene kolloide Natur der genannten Gebilde zu demonstrieren.

An der Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit der technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie kann man also wohl nicht zweifeln. Neben der natürlich auch hier auftretenden Schwierigkeit, bei diesem Überfluß von Material eine zweckmäßige Auswahl zu treffen, möchte ich aber noch auf zwei andere Punkte kurz hinweisen, bevor ich mich an meine eigentliche Aufgabe begeben. Die Kolloidchemie im Sinne einer systematisch betriebenen Wissenschaft ist noch sehr jung. Man kann daher nicht erwarten, daß die bewußte Anwendung der wissenschaftlichen Kolloidchemie auf technische Vorgänge schon so weit durchgeführt ist, als es an und für sich möglich wäre. Viele Techniker und Industrielle wissen heute überhaupt noch gar nicht, daß sie jeden Tag mit Kolloiden arbeiten und daher die Ergebnisse der wissenschaftlichen Kolloidchemie für ihre verschiedenen Zwecke anwenden sollten. Diese Erfahrung macht der Kolloidchemiker öfters, wenn er mit Männern aus der Praxis ins Gespräch kommt, was er wie jeder Naturforscher so oft als möglich tun sollte. Ich erinnere mich z. B. eines Gespräches mit einem Ziegelfabrikanten, der sich darüber beklagte, daß zwei Lehmproben trotz praktisch gleicher chemischer Analyse ihm Ziegel von sehr verschiedener Güte ergaben. Ich äußerte die Meinung, daß hierfür vermutlich eine Verschiedenheit des kolloiden Zustandes der Lehmbestandteile verantwortlich zu machen wäre. Seine Antwort war etwa: „Kolloid? Was ist denn das?“ — Unser Gespräch wendete sich dann natürlich den allgemeinen Kennzeichen und Eigenschaften kolloider Stoffe zu, und der betreffende Herr, der somit zum ersten Male über eine ganz fundamentale Eigenschaft seines jahrzehntelang benutzten Materials gehört hatte, gewann ein lebhaftes Interesse an der Kolloidchemie. Jedenfalls wollte er daraufhin die Kolloidzeitschrift bestellen.

Die hier geschilderte Erscheinung ist aber ganz allgemein. In vielen Gebieten der Technik und Industrie, in denen die Kolloidchemie angewandt werden könnte, ist noch der allererste Schritt zu tun: der Hinweis auf die kolloide Natur des betreffenden Materials und die Kennzeichnung der kolloidchemi-

schen Vorgänge, welche für das betreffende technische Problem in Frage kommen. Die Einzelheiten der technischen Prozesse müssen neu definiert werden mit kolloidchemischen Begriffen. Es handelt sich hierbei keineswegs nur um eine Neubenennung alter Dinge. Wenn ich sage, Kautschuk oder Zellulose ist ein festes Kolloid oder der oder jener technische Prozeß ist ein Sorptionsvorgang, so muß ich natürlich die volle Verantwortung dafür übernehmen, daß die betreffenden Stoffe alle Fundamenteigenschaften des kolloiden Zustandes zeigen und daß die vermuteten Sorptionsprozesse den allgemeinen Gesetzen gehorchen, welche die Kolloidchemie für diese Klasse von Vorgängen gefunden hat. Eine solche kolloidchemische Definitionsarbeit ist auch keineswegs immer so offenkundig oder so leicht auszuführen, wie es vielleicht zunächst den Anschein hat, und ist auch heute auf vielen technischen Gebieten noch nicht endgültig durchgeführt. Ich bitte Sie, diesen Punkt im Auge zu behalten, wenn auch ich in den folgenden Ausführungen gelegentlich nur sagen kann: Hier ist ein technisch interessantes Kolloid, wie man an diesen oder jenen Eigenschaften erkennen kann, und dies sind vermutlich die kolloidchemischen Vorgänge, die bei seiner Verarbeitung eine Rolle spielen. Eine eingehende kolloidchemische Analyse, speziell auch eine genauere Abgrenzung zwischen kolloidchemischen und andersartigen Vorgängen ist bisher vielfach nur in beschränktem Umfange in der technischen Kolloidchemie möglich gewesen. Hier liegt noch außerordentlich viel ebenso interessante wie praktisch wertvolle Arbeit für die Zukunft vor.

Sodann möchte ich noch kurz hervorheben, daß ich Ihnen nicht in streng systematischer Anordnung über technische Anwendungen der Kolloidchemie berichten kann, einerseits weil eine rationale Systematik der verschiedenen Industrien usw., soweit mir bekannt, überhaupt noch nicht aufgestellt worden ist, andererseits darum, weil die bisherigen Resultate der technischen Kolloidchemie in sehr unregelmäßiger Weise auf die verschiedenen Gebiete verteilt sind. Ich bitte also um Entschuldigung, wenn die folgenden Betrachtungen in einem etwas losen Zusammenhang untereinander stehen. —

Gestatten Sie, daß ich nach diesen etwas lang geratenen Vorbemerkungen sofort beginne mit der Besprechung von anorganischen Kolloiden in der Technik. Zunächst wird eine ganze Reihe kolloider Elemente in der Technik benutzt, und ich möchte Ihnen einige Beispiele vorführen.

Ein in vieler Hinsicht interessantes, nebenbei ausgesprochen amerikanisches technisches Präparat eines kolloiden Elementes ist der sog. Acheson-Graphit¹²⁶⁾. Ich zeigte Ihnen dies Präparat schon bei früherer Gelegenheit, und zwar in wäßrigem Dispersionsmittel als „Aquadag“ und in Mineralöl dispergiert als „Oildag“. Diese zwei als Schmiermittel in außerordentlich großen Mengen hergestellten und benutzten Präparate erweisen sich nun bei näherer Untersuchung als typische Kolloide. So gibt z. B. eine verdünnte Lösung des Aquadag ein prächtiges Ultrabild, sie wird durch Zusatz z. B. von Säuren oder Kochsalz ausgeflockt, wie der Inhalt dieses Gefäßes zeigt, zu dem ich vor ca. einer Stunde ein paar Kubikzentimeter Salzsäure hinzugegeben habe (Dem.), die schwarze disperse Phase wandert im elektrischen Felde, worauf ich Sie schon früher aufmerksam gemacht habe usw. Auch dieses technische Kolloidpräparat stellt eine Illustration dar für meine vorhin gemachte Bemerkung, daß vielfach in der Technik mit Kolloiden gearbeitet wird, ohne daß dies den beteiligten Männern sofort bekannt wäre. Dr. Acheson war an die Herstellung seines Präparats nicht gegangen etwa mit der Absicht, kolloiden Graphit herzustellen; wie aus seinen interessanten Adressen über diesen Gegenstand hervorgeht, ist er erst hinterher auf die Ähnlichkeiten und Beziehungen seines Präparats zu den kolloiden Zustandsformen der Stoffe aufmerksam geworden.

Abgesehen davon, daß sich besonders Aquadag wegen seiner intensiven Färbung und seiner leichten Beschaffbarkeit besonders gut zur Demonstration der elementaren Kolloidphänomene (Diffusion, Dialyse, Filtration, Elektrophorese, Koagulation, Adsorption usw.) eignet, ist dies Präparat noch in folgender Hinsicht von großem kolloidchemischen Interesse. Zunächst ist seine Herstellungsweise interessant, von der Dr. Acheson berichtet, daß er sie in der Bibel gefunden hätte, resp. in den dort vorhandenen Berichten über die Methoden der alten Ägypter zur Herstellung besonders guter Ziegel. Letztere benutzten, um einen möglichst gleichmäßigen feinverteilten Ton zu erhalten, Strohinfusionen und ähnliche tanninhaltige Flüssigkeiten. In gleicher Weise verwandte nun auch Acheson technische Tanninlösungen aller Art, um z. B. beim Zermahlen des Graphits ein möglichst hochdisperses und insbesondere ein tunlichst stabiles und konzentriertes Präparat erhalten zu können. Die Wirkung dieser Tanninzusätze ist nun, ganz ähnlich wie beim Tanningold, das ich Ihnen früher zeigte, eine typische Schutzkolloidwirkung. Die

z. B. beim Zermahlen entstehenden hochdispersen und kolloiden Graphitteilchen werden sofort von dem stark hydratisierten Tannin umschlossen und dadurch vor einer Wiedervereinigung zu größeren Komplexen geschützt. Durch die größere Stabilität des Tannins gegenüber Elektrolyten ist aber auch ein Eindampfen dieses Dispersoidgemisches bis zur Form einer Paste möglich, und ebenso wird dieses Schutzkolloid auch bei der technischen Verwendung und bei der hiermit verbundenen Gefahr, mit Elektrolyten in Berührung zu kommen, vermutlich günstig wirken.

Ein zweiter Punkt von erheblichem Interesse ist die Tatsache, daß die Schmierwirkung des Graphits in ausgesprochenem Maße von seinem Dispersitätsgrad abhängt, und zwar parallel mit letzterem zunimmt. Bekanntlich wirkt schon gewöhnlicher grobdisperser Graphit als gutes Schmiermittel, dessen Wirksamkeit durch eine erste Zermahlung, wie wir sie in dem sog. „Gredag“ vor uns haben, deutlich gesteigert werden kann. Weit übertroffen aber werden diese Präparate durch den kolloiden Graphit, so daß wir also wieder eine Funktion haben, bei der eine Eigenschaft, die Schmierwirkung, stetig zunimmt mit steigendem Dispersitätsgrade, wenigstens bis zu kolloiden Größen. Es ist den Technikern unter Ihnen wahrscheinlich bekannt, daß wir über die Theorie der Schmierung, über die Ursachen, welche eine Substanz geeignet machen, die Reibung von Maschinenteilen zu vermindern, noch herzlich wenig wissen. Vielleicht ist das nähere Studium dieser Beziehung zwischen Schmiereffekt und Dispersitätsgrad in heterogenen Schmiermitteln geeignet, auch einiges Licht zu werfen auf die Ursachen, welche manche homogene Flüssigkeiten als Schmiermittel geeignet machen und andere nicht.

Weitere kolloide, technisch angewandte Elemente finden wir besonders bei Metallen. Eine sehr interessante, vom technischen Standpunkte allerdings schon beinahe historische Anwendung besteht in der Verwendung kolloider Metalle zur Herstellung von Glühlampenfäden. Bekanntlich ist es das Ziel des Leuchttechnikers, seine Beleuchtungskörper auf möglichst hohe Temperaturen zu bringen, da sich bei letzteren das Verhältnis der sichtbaren zur unsichtbaren oder Wärmestrahlung stark zugunsten der ersteren verschiebt. Man hat daher schon seit langem versucht, die relativ leicht verdampfenden Kohlenfäden durch die schwer verdampfenden Metallfäden z. B. aus Wolfram, Tantal usw., zu ersetzen. Die hierzu geeigneten Metalle besaßen aber den Übelstand einer großen Sprödig-

keit, so daß sie sich nicht in genügend feine Fäden ziehen ließen. Man ging daher von einem möglichst fein zerteilten, in der Tat typisch kolloidem Pulver dieser Metalle aus, das man ev. unter Zusatz von einem hydratisierten organischen Kolloid zu einer Paste verrieb, welche letztere man durch feine Düsen dann, ähnlich wie etwa bei der künstlichen Seidenfabrikation, zu äußerst feinen Fäden spritzte. Ich bin in der Lage, Ihnen einige solcher gespritzter haarfeiner Wolframfäden zu zeigen (Dem.)¹²⁷).

Von besonderem Interesse ist nun die von Kužel erfundene kolloidchemische Methode zur Herstellung solcher kolloider Metallpulver resp. -pasten. Bei andauerndem intensiven mechanischen Zermahlen von Metallpulvern erhält man zwar bereits einige Prozente von kolloidem Pulver — ich gebe ein wenig von solchem feinst zermahlenen Wolframpulver in ein Filter und gieße destilliertes Wasser drüber, Sie sehen, es läuft eine schwarze Flüssigkeit durch (Dem.) —, immerhin aber ist dieses Verfahren der einfachen mechanischen Dispersion sehr langwierig und sehr teuer. Auf einfachere und billigere Weise erhält man einen kolloiden Metallschlamm, wenn man nach dem Vorgange von Kužel ein Metallpulver wiederholt mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten unter Dazwischenschaltung von reichlichen Waschungen mit destilliertem Wasser behandelt. Die Theorie dieser „Anätzungsmethode“ ist die folgende: In der verdünnten Säurelösung löst sich die Oberflächenschicht eines gröberdispersen Teilchens weg und ergibt dadurch ein kleineres Korn. Durch diese Kornverkleinerung wird aber ein Teil des Pulvers auf die für Kolloide charakteristische Korngröße reduziert werden. Würde man die Säure länger einwirken lassen, so würde dieser zunächst kolloide Anteil völlig aufgelöst werden und verschwinden. Daher muß die Säure ausgewaschen und neutralisiert, der kolloid gewordene Anteil aber durch Schlämmen oder Filtrieren von dem noch grobdispersen abgetrennt werden. Durch ständige Wiederholung dieser Prozesse kann dann, wie Sie sehen, allmählich das ganze Pulver in den kolloiden Zustand übergeführt werden.

Wie ich bereits bemerkte, hat man aber inzwischen gelernt, durch Legierung mit anderen Metallen oder durch bestimmte Wärmebehandlung die fraglichen Metalle in einen duktilen Zustand zu versetzen, so daß das genannte Kolloidverfahren von diesen noch einfacheren Methoden in Zukunft wohl ersetzt werden wird.

Kolloide Metalle und ihre kolloiden Verbindungen werden weiterhin vielfach als Färbemittel verwandt. Das Rubin glas

verdankt seine rote Färbung dem kolloiden Gold. Ich kann Ihnen hier drei Proben zeigen, welche Ihnen feste Lösungen von Gold in drei sehr verschiedenen charakteristischen Dispersitätsgraden vorführen (Dem.)¹²⁸). Das erste Präparat ist eine fast klare, nur schwach gelblich gefärbte Glasmasse; es ist dies die Schmelze unmittelbar nach Auflösen des festen Goldsalzes in ihr, wobei eine molekular-disperse, ultramikroskopisch also leere Goldlösung entsteht. Das zweite Präparat ist das Ihnen schon bekannte rote Rubinglas, in dem sich das Gold also in kolloidem Zustande befindet. Die dritte Probe erscheint tiefblau in der Durchsicht und orangebraun in der Aufsicht, fernerhin deutlich getrübt. Dieses Stück rührt von einem verdorbenen Guß her, insofern als hier vermutlich durch zu langes Erhitzen eine Koagulation der roten Goldteilchen zu den relativ grobdispersen blauen stattgefunden hat — ganz genau so, wie ich dies Ihnen in wäßrigem Dispersionsmittel bei der Säurekoagulation des roten Tanningoldes zeigte. Sie sehen aus dieser interessanten Farbenübereinstimmung nebenbei, wie wenig es auf die Art des Dispersionsmittels und wie viel es auf den Dispersitätsgrad bei den Farbvariationen dieser Kolloide ankommt. — Kolloides Silber gibt in Glasschmelzen gelbe und braune Farben, Selenprachtvoll rote und violette usw. Ebenfalls sehr farbkünftig sind die Schmelzen mit kolloiden Metallhydroxyden, wie sie z. B. bei der Herstellung künstlicher Edelsteine verwendet werden. Die künstlichen Rubine verdanken ihre Färbung vermutlich einer kolloiden Chromverbindung, desgleichen die künstlichen Alexandrite usw.

Auf einen besonders interessanten Fall, in dem vermutlich ein kolloides Element als färbende Substanz auftritt, möchte ich noch hinweisen, auf das Ultramarin. Es besteht schon seit langer Zeit eine überaus weitschweifige Diskussion über die Ursachen der Färbung dieses Gemisches von verschiedenen Silikaten, Boraten usw. mit Schwefel oder sehr schwefelreichen Verbindungen, und es sind bis in die neueste Zeit geradezu verzweifelte Versuche unternommen worden, eine „konstitutionschemische“ Aufklärung dieses Farbstoffes zu erbringen. Ich nenne diese Bemühungen verzweifelt, da nicht nur das quantitative Mischungsverhältnis in den Ultramarinen in überaus weiten Grenzen variieren kann, sondern da auch je nach der thermischen Behandlung ungefärbte, graue, gelbe, rote blaue und sogar grüne Ultramarine entstehen können, wie die vorliegenden Proben zeigen (Dem.), für deren Farbnuancen nach den herrschenden Konstitutionsanschauungen jedesmal eine besondere

Konstitution anzunehmen wäre. Der Fall liegt hier ganz ähnlich wie bei den früher besprochenen Photohaloiden. Hinzu kommt aber, daß man blaue und grüne Schwefellösungen erhalten kann einfach durch Einführung von Schwefel in geschmolzenes Kochsalz, in der Boraxperle, in flüssigem Ammoniak, in verschiedenen heißen organischen Flüssigkeiten wie z. B. in Glyzerin usw.¹²⁹⁾, Tatsachen, die das Auftreten einer speziellen blaugefärbten chemischen Schwefelverbindung komplizierter Konstitution überaus unwahrscheinlich machen. Man ist daher in neuerer Zeit zu dem offenbar richtigeren Schluß gelangt, daß es sich beim Ultramarin wie in den anderen Fällen um Lösungen von hochdisperssem Schwefel handelt, wobei der Dispersitätsgrad dieser Lösungen sich jedenfalls zwischen den molekularen und kolloiden Dimensionen bewegen muß¹³⁰⁾, und daß die verschiedenen Farben verschiedenen Dispersitätsgraden elementaren Schwefels entsprechen. Von den vielen Momenten, welche für diese Anschauung sprechen, sei noch die vollkommene Übereinstimmung der Herstellung des Ultramarins z. B. mit der Herstellung des Rubinglases oder des blauen Steinsalzes hervorgehoben. Das Salz- und Schwefelgemisch wird zunächst bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen, wobei die weißlichgraue oder gelbliche sog. „Ultramarinmutter“ entsteht. Dann erfolgt erst das eigentliche Ultramarinbrennen, das genau wie beim Rubinglas usw. in einem nochmaligen, ev. wiederholten vorsichtigen Erhitzen besteht. Auch hier kann man die erste Schmelze als eine molekulardisperse Lösung auffassen, deren Teilchen beim Anlassen zu gröberdispersen, also zunächst zu kolloiden Teilchen kondensieren. Einen ganz besonders interessanten Hinweis auf die Richtigkeit dieser Anschauung liefert ein mineralogisches Beispiel. Es existiert ein sehr schwefelreiches, kompliziert zusammengesetztes Silikatmineral unter dem Namen Hauyn, das ebenfalls in verschiedenen Farben zwischen farblos, grün und blau auftritt. Es konnte nun gezeigt werden¹³¹⁾, daß man farblose Varietäten blau oder grün färben konnte, wenn man sie im abgeschlossenen Rohre zusammen mit Schwefel erhitzt, mit anderen Worten genau denselben Versuch anstellt, der mit Natriummetall zur blauen Färbung des Steinsalzes führt. Schließlich sei auch bemerkt, daß Gründe für die Annahme vorhanden sind, ähnliche feste Lösungen von hochdisperssem Schwefel verschiedenen Dispersitätsgrades als die färbende Ursache der sog. Schwefelfarbstoffe anzunehmen, Farbstoffe, die durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit den verschiedenartigsten organischen Verbindungen in Gegenwart

von Alkali entstehen¹³²⁾. Auch bei diesen Farbstoffen erscheint eingeständenermaßen zurzeit wenigstens eine konstitutionschemische Erklärung hoffnungslos. Übrigens sei noch nebenbei bemerkt, daß sowohl bei den anorganischen wie bei den organischen hochdispersen Schwefelsystemen Alkali dispersitätsfördernd, d. h. peptisierend oder stabilisierend, zu wirken scheint.

Daß schließlich natürliche Gele, wie die wasserhaltigen und gebrannten Eisenhydroxydgele (Terra di Siena, Umbra, gelber und roter Ocker usw.), direkt als Farbstoffe Verwendung finden, ist ja wohl bekannt.

Ich möchte hier anschließen den Hinweis, daß auch bei den verschiedenen graphischen Reproduktionsverfahren und nicht zuletzt auch in der photographischen Industrie sich zahlreiche Anwendungen der Kolloidchemie finden. Die Druckfarben erhalten durch die Beimischung von kolloiden Bindemitteln die für jeden Fall verschiedene optimale Konsistenz, verschiedene Reproduktionsverfahren, wie Lichtdruck, Pigmentdruck, die sog. Stigmatypie usw., arbeiten mit Gelatine und anderen Kolloidgemischen. In der Photographie spielen nicht nur die schon erwähnten Photohaloide eine große Rolle, sondern auch bei der Herstellung der Platten, z. B. bei der Reifung der Emulsionen, beobachten wir kolloidchemische Vorgänge wie bestimmte Dispersitätsverringerungen, welche die optimale „Korngröße“ ergeben, ebenso natürlich bei den verschiedenen Entwicklungs-, Abschwächungs-, Verstärkungs- und Kopierverfahren usw. Diejenigen unter Ihnen, welche sich näher für diese Beziehungen zwischen Photographie, Reproduktionstechnik und Kolloidchemie interessieren, verweise ich auf die zahlreichen Arbeiten von Lüppo Cramer, R. E. Liesegang usw.¹³³⁾. Daß übrigens auch viele Tinten, z. B. die alten Eisengallustinten und die chinesische Tusche, kolloide Lösungen sind, habe ich bereits angedeutet.

Von weiteren Gebieten der anorganischen Industrien, in denen Kolloide eine wichtige Rolle spielen, möchte ich insbesondere nennen die Keramik und die Industrie der hydraulischen Bindemittel. Ton und Lehm bestehen ja zu einem beträchtlichen Teile aus typischen Gelen, insbesondere aus Aluminiumsilikat- und Eisenhydroxydgel, zu denen noch organische Kolloide wie die Humus-säuren usw. hinzukommen. Die Plastizität der keramischen Massen beruht wenigstens zu einem Teil auf ihrem Kolloidgehalt und das „Faulen“ der Tone, der Zusatz von Strohinfusionen, wie

bei den alten Ägyptern, die Behandlung mit Ammoniak usw. geschieht entweder in der Absicht, den Gehalt an Kolloidstoffen zu vermehren oder die vorhandenen Gele stärker zu peptisieren oder zu hydratisieren. Namentlich der Einfluß des Alkalis auf die Eigenschaften keramischer Massen, insbesondere des Tons, spielt nach neueren Untersuchungen eine so große Rolle, daß seine passende Regulierung „geradezu eine Revolution in der keramischen Industrie hervorgerufen hat“, wie mir eine erste Autorität auf diesem Gebiete sagte. Die Wirkung von Alkalien auf Tone äußert sich in einer für die Technik besonders wichtigen Weise durch die sog. „Verflüssigung“ der Tone. Es zeigt sich nämlich, daß ein steifer Tonbrei, der mit bestimmten Mengen von Alkali, ev. mit Zusatz von anderen Salzen, verrührt wird, plötzlich seine Steifheit verliert und zu einer tropfbaren Flüssigkeit wird. Oder aber man kann trockenen Ton mit relativ sehr kleinen Wassermengen zu einer flüssigen oder gut formbaren Masse verwandeln, wenn man statt reinem Wasser eine solche Alkalilösung benutzt. Die große technische Bedeutung dieser Erscheinung liegt nun darin, daß auf diese Weise mit unverhältnismäßig kleineren Wassergehalten gearbeitet werden kann, und daß somit einerseits die Vortrocknung der Rohformen vor dem Brennen schneller vor sich gehen kann, besonders aber daß hierdurch die gefürchteten Sprünge und Deformationen beim Trocknen eingeschränkt werden können. Ferner kann man mit solchen alkalischen Tonmassen große Gegenstände wie etwa Badewannen gießen, was ebenfalls von wesentlichem technischen Vorteil gegenüber der bisherigen Modelliermethode ist usw.¹³⁴).

Die kolloidchemische Erklärung dieses Alkalieinflusses ist etwas verwickelt: Es lagern sich wenigstens drei bis vier verschiedene kolloidchemische Prozesse übereinander. Zunächst wird der Ton, der ein elektronegatives Kolloid ist, durch bestimmte kleine Alkalikonzentrationen peptisiert, d. h. in einen höherdispersen Zustand versetzt und gleichzeitig stabiler gemacht. Es ist dies ein Effekt, den man in ganz analoger Weise auch an anderen negativen Kolloiden, z. B. an Metallsolen usw., beobachtet. Zweitens tritt aber durch Alkali eine Quellung der Aluminiumsilikatpartikeln ein, ein Vorgang, der sein Optimum anscheinend bei höheren Alkalikonzentrationen hat und der weiterhin Zeit braucht. Drittens wirkt das Alkali auf die in technischen Fällen stets vorhandenen organischen Kolloide wie Humussäuren, Tannin usw., Auch diese werden von kleinen Alkalikonzentrationen peptisiert, von größeren jedoch nicht nur

aus der Tonmasse ausgelaugt, sondern vermutlich sogar in einen molekulardispersen Zustand übergeführt. Damit verlieren diese Kolloide ihre günstige Wirkung, die jedenfalls den früher besprochenen „Schutzwirkungen“ hydratisierter Emulsoide sehr nahesteht. Diese drei Prozesse lagern sich übereinander und ergeben so namentlich noch bei Berücksichtigung des Zeitfaktors ein ziemlich kompliziertes Bild der Wirkung des Alkalis auf technische keramische Massen. Beschränkt man sich auf kürzere Versuchszeiten, so verlaufen Peptisation und Viskosität einander entgegengesetzt; der Tonbrei, der mit Wasser aufgeschlämmt am längsten braucht, um sich abzusetzen, der also die dauerhafteste Trübung erzeugt, ist gleichzeitig der flüssigste. Bei längerer Wirkung des Alkalis und bei entsprechender stärkerer Quellung braucht indessen diese Parallelität, die man vielfach zu analytischen Zwecken in der Praxis verwendet, nicht bestehen zu bleiben¹³⁵⁾.

Die technisch so überaus wichtigen Abbindungsprozesse der hydraulischen Bindemittel (Zement, Mörtel usw.) lassen sich in chemischer Beziehung definieren als Reaktionen zwischen Kalk und Kieselsäure unter gleichzeitiger Bindung ansehnlicher Wassermengen. Es ist dies wenigstens die Hauptreaktion, die in allen hydraulischen Prozessen stattfindet, trotz der großen Verschiedenheit der Beimengungen, die aus mannigfaltigen praktischen Gründen in den einzelnen technischen Sorten hydraulischer Bindemittel enthalten sind. Kalk und Sand, der gewöhnliche Mörtel, zeigen bereits diese Grunderscheinung; beim Zement treten noch Aluminium- und Eisenhydroxyd hinzu. Es ist nicht unsere Aufgabe, die Berechtigung der spezielleren chemischen Annahmen zu untersuchen, die man über die Natur der hydraulischen Bindungsvorgänge gemacht hat, und die z. B. zu der Annahme verschiedenartiger zum Teil kristallisierter Verbindungen (Mono-, Di-, Trikalziumsilikat, Alit, Belit, Celit usw.) geführt haben. Nur möchte ich hervorheben, daß jede ausschließlich chemische Theorie unmöglich diese physikalisch so scharf charakterisierten Prozesse restlos erklären kann. Denn auch zwischen vielen anderen Stoffen finden analoge chemische Reaktionen mit gleichzeitigen Hydratationen statt, ohne daß diese Reaktionsgemische die charakteristischen physikalischen Eigenschaften hydraulischer Bindemittel aufzeigen. Es müssen beim Abbinden des Mörtels oder Zements a priori noch gewisse besondere Prozesse außer den chemischen stattfinden, die für die physikalischen Besonderheiten dieser Reaktionen ver-

antwortlich sind. In der Tat haben nun neuere Untersuchungen solche besondere physikalische Prozesse bei der Abbindung feststellen können, und zwar hat sich gezeigt, daß es sich wiederum um kolloidchemische Vorgänge handelt ¹³⁶). Aus dem mikroskopischen Studium der Abbindungsvorgänge war zunächst bekannt, daß bei der Vermischung z. B. von Zement und Wasser um jede Zementpartikel herum zahlreiche nadelförmige Kristalle entstehen, die vermutlich aus Calciumsilikat bestehen, während kleine und große hexagonale Kriställ-

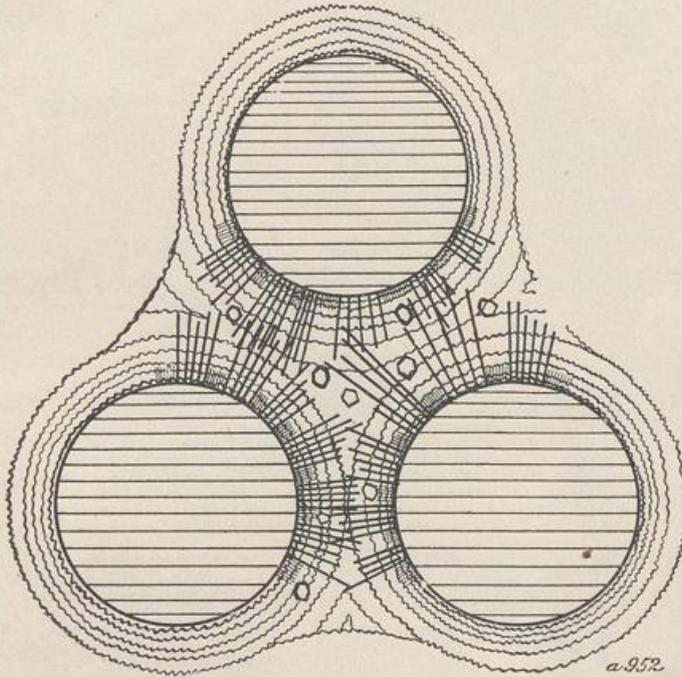


Fig. 32.

Schema der Vorgänge beim Abbinden des Zements nach W. Michaelis.
Die gekräuselten Linien geben die Umrisse der Gallerte an.

chen (vermutlich aus Trikalziumaluminat und Kalkhydrat) in den Zwischenräumen auftreten. Weiterhin entsteht aber ein Strukturbestandteil, dessen Existenz zwar früher bemerkt worden war, dem aber erst in neuerer Zeit die ihm zukommende Bedeutung zuerteilt worden ist: Um jedes Zementkörnchen herum bildet sich eine Gallerte von Kalksilikat, deren Volum während der Abbindung immer mehr zunimmt, und die schließlich nicht nur die Zwischenräume zwischen den Kristallnadeln, sondern auch zwischen den einzelnen Zementkörnchen ausfüllt. Diese Gelbildung ist aber unzweifelhaft derjenige Prozeß, welcher für die hydraulischen Abbin-

dungsvorgänge charakteristisch ist und die speziellen physikalischen Eigentümlichkeiten dieser Prozesse verständlich macht. Das Gel wirkt wie eine Kittsubstanz nicht nur zwischen den einzelnen Kristallnadeln eines Zementkörnchens, sondern auch zwischen den Kristall-



Fig. 33.

Ultra-Mikrophotographie des abbindenden Zements nach H. Ambrönn. — Man beachte die feinen in einer Gallerthülle steckenden Kristallnadeln.

nadeln benachbarter Partikeln; die Kristalle stecken gleichsam in einer gemeinschaftlichen Scheide aus gallertartiger Substanz (Fig. 32), und diese Tatsache erklärt die bekannte abnorme Festigkeit des Zements, wie sie z. B. durch eine einfache Verfilzung von Kristallnadeln nicht verständlich gemacht werden könnte. Erhöht wird

die Festigkeit schließlich noch dadurch, daß dem Gel durch die natürlich immer noch fortschreitende Hydratisierung in den inneren Schichten der Zementkörnchen andauernd Wasser entzogen oder gleichsam abgesaugt wird. Man kann übrigens diese Gallerte sehr schön durch Anfärben z. B. mit Anthrapurpurinlösung von den übrigen Bestandteilen des Zements abheben. Vielleicht interessiert Sie auch die Photographie eines ultramikroskopischen Bildes eines solchen Abbindungsprozesses, auf der Sie die in der Gelmasse steckenden Kristallnadeln besonders schön sehen (Fig. 33).

Betrachten wir insbesondere mit W. Michaelis die Entstehung eines solchen Gels als das Hauptcharakteristikum der Abbindungsvorgänge, so erklärt sich gleichzeitig eine ganze Reihe technischer Einzelheiten. Damit diese Gelbildung möglichst vollständig erfolgt, muß natürlich genügend Wasser zur Verfügung stehen. Es ist bekannt, daß man z. B. zur Feststellung maximaler Festigkeit von Zementproben diese unter Wasser erhärten läßt. Von besonderer technischer Wichtigkeit ist ferner die Regulierung der Abbindezeit. Man verlangsamt die Abbindung durch den Zusatz organischer quellbarer Kolloide, z. B. von Leim. Die kolloidchemische Erklärung lautet sehr einfach dahin, daß bei Gegenwart von Leim ein Teil des vorhandenen Wassers von diesem gebunden und erst allmählich an das sich bildende Silikatgel abgegeben wird. Umgekehrt soll die Abbindung beschleunigt werden durch den Zusatz von organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure; kolloidchemisch würde dies bedeuten, daß der genannte Zusatz die Gelbildung befördert usw.

Von besonderem Interesse und völlig übereinstimmend mit dieser kolloidchemischen Theorie der hydraulischen Abbindeprozesse ist die Tatsache, daß selbst bei einem so einfachen Prozeß wie bei der Hydratation des Gipses nach A. Cavazzi zunächst ein gelatinöses Hydrat des Kalziumsulfats entsteht, das erst sekundär zum Teil auskristallisiert¹³⁷). Daß auch weiterhin bei der Erhärtung des Gipses analoge Verhältnisse vorliegen wie bei der des Zementes usw. geht hervor aus der Verwendung von Leim ebenfalls zur langsameren Erhärtung des Gipses usw.

Ich komme nun zu einem besonders wichtigen technischen Anwendungsgebiet der Kolloidchemie, den Anwendungen in der Metallurgie. Allerdings muß ich vorausschicken, daß die Möglichkeiten, welche die Kolloidchemie für die Erklärung zahlreicher metallurgischer Probleme bietet, heute noch ganz und gar nicht

ausgenutzt worden sind. Und wenn ich im folgenden mir erlaube, Ihnen einige eigene kolloidchemische Gesichtspunkte zur Beurteilung metallurgischer Fragen zu geben, die Sie beim Studium der einschlägigen Literatur nicht finden würden, so wage ich dies nur in der festen Überzeugung, daß die kolloidchemische resp. dispersoidchemische Betrachtungsweise eine ganz außergewöhnliche Zukunft in der Metallurgie haben wird.

Einige bekanntere Probleme kolloidchemischer Natur finden Sie schon bei der Metallgewinnung resp. der Erzaufbereitung. So ist es z. B. bekannt, daß das Gold ton- oder lehmartiger Erdschichten nur außerordentlich schwierig extrahiert werden kann. Das Metall ist in diesen Materialien jedenfalls in sehr hochdisperser Form vorhanden, insbesondere aber durch die gallertartigen Hydroxyde und Silikate des Aluminiums und Eisens so fest gebunden oder umschlossen, daß die gewöhnlichen Auslageverfahren ungenügend sind. Die genannten hydratisierten Kolloide „maskieren“ gleichsam das Gold, ähnlich wie etwa Eisen in Gegenwart resp. in sorptiver Verbindung mit manchen organischen Substanzen „maskiert“ erscheint, d. h. die gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht oder erst nach Zerstörung des organischen Anteils ergibt. Die Nutzbarmachung solcher Erze würde auf eine entsprechende Zerstörung der genannten anorganischen Kolloide resp. auf eine Trennung dieser Sorptionskomplexe herauskommen, ein kolloidchemisches Problem, das anscheinend noch nicht zur Zufriedenheit gelöst ist. Übrigens wird auch relativ reines kolloides Gold z. B. beim Schütteln mit Quecksilber nicht aufgenommen, eine Tatsache, die wohl ebenfalls auf die Schwierigkeiten einer innigen Berührung der kolloiden Teilchen mit der Quecksilberoberfläche zurückzuführen ist.

Andere kolloidchemische Erscheinungen in der Metallurgie finden Sie bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Hier ist bekannt, daß die Struktur des elektrolytischen Metallniederschlags weitgehend durch den Zusatz minimaler Mengen organischer Kolloide wie Gelatine, Eiweiß, Dextrin usw., beeinflusst wird. In bestimmten Konzentrationen wirken diese Kolloide im Sinne einer starken Erhöhung des Dispersitätsgrades des elektrolytischen Niederschlags. Statt voluminöser makro- oder mikrokristallinischer Niederschläge entstehen außerordentlich dichte, fein strukturierte Schichten, die einen einheitlichen Glanz zeigen. Man nennt dieses Verfahren daher auch „Glanzgalvanisation“¹³⁸), und man kann sich ein kolloidchemisches Bild von dieser Erscheinung machen, wenn man berück-

sichtigt, daß die genannten Kolloide zu den hydratisierten Emulsoiden gehören oder ihnen sehr nahe stehen. Analog wie das Tannin (oder auch die Gelatine) bei der chemischen Reduktion des Goldes eine hochdisperse Abscheidung begünstigt, können die genannten Zusätze auch bei der elektrolytischen Abscheidung wirken, welche letztere ja ebenfalls ein Kondensationsvorgang ist. Daß auch die Herstellung z. B. von Silberspiegeln ein ganz analoger dispersoidchemischer Prozeß ist, kann hier nur kurz angedeutet werden¹³⁹⁾.

Die wichtigste Anwendung findet aber die Kolloid- und Dispersoidchemie in der Metallurgie der Legierungen, im besonderen in der Metallurgie von Eisen und Stahl. Bei der Neuheit dieser Betrachtungsweise und der Wichtigkeit des Gegenstands bitte ich hier ein wenig ausführlicher sein zu dürfen.

Es ist Ihnen allen bekannt, daß Metallegierungen, z. B. die verschiedenen Stahl- und Eisensorten, neben einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung auch eine verschiedene Struktur besitzen. Jeder kennt den groben Bruch z. B. des gewöhnlichen Gußeisens und die mikroskopische, sogar submikroskopische Struktur z. B. der feinsten Stähle. Es ist auch bekannt, daß bei Konstanz der chemisch-analytischen Zusammensetzung ein und dieselbe Legierung sehr verschiedenartige Strukturen zeigen kann, ja daß schon variierende Temperaturbehandlung, Abschrecken, Tempern usw., ferner aber auch schon mechanische Beanspruchungen aller Art und einfaches Altern verschiedene Strukturen hervorrufen können. Sie können mit anderen Worten von ein und derselben Eisen-Kohlenstofflegierung eine Dispersoidserie von allen Dispersitätsgraden herstellen, zwischen dem Typus eines grobkristallinen Gefüges und dem einer mikroskopisch nicht oder kaum mehr differenzierbaren „festen“ Lösung. Sie können mit anderen Worten eine Dispersoidserie von Eisenkohlenstoff- und auch von anderen Legierungen zusammenstellen, die völlig analog sind den Dispersoidserien des Schwefels, des Kochsalzes und speziell der Kieselsäure-Wasser-Mineralien, wie ich sie Ihnen früher zeigte.

Nun, meine Herren, diese sehr simple, eigentlich jedem geläufige Tatsache, daß man die technischen Metallegierungen in den verschiedensten Korngrößen, nach unserer Nomenklatur: in den verschiedensten Dispersitätsgraden antrifft, gewinnt unter dem Gesichtspunkt der Lehre von den dispersen Systemen eine ganz fundamentale Bedeutung. Ebenso bekannt wie die Tatsache des

verschiedenen Dispersitätsgrades von gleich zusammengesetzten, aber verschieden behandelten Metallegierungen ist nämlich die andere, daß die technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Metalles weitgehend abhängig sind von der Korngröße der Legierungen. Grobstrukturierte Legierungen sind in der Regel brüchig und unelastisch, während, um mit dem bekannten Metallurgen W. Gürtler zu reden, „das möglichst feinkörnige Material und die Abwesenheit jeder ausgesprochenen und scharf definierten Struktur das Kennzeichen eines mechanisch wertvollen Produktes ist“¹⁴⁰⁾. Obgleich nun diese Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und technischen Eigenschaften allgemein anerkannt sind, so ist ihnen doch in der bisherigen wissenschaftlichen Metallurgie keineswegs die Rolle zuerteilt worden, die ihnen nach der Auffassung einiger neuerer Autoren, zu denen ich mich auch zählen möchte, zukommt. Noch heute spielen in dieser Wissenschaft, wie Sie wissen, zwei andere physikalisch-chemische Prinzipien die Hauptrolle: das Phasentheorem und der Begriff der festen Lösungen im Sinne van't Hoff's¹⁴¹⁾, während der Beziehung zwischen Korngröße und physikalischen Eigenschaften gleichsam nur eine korrektive, sekundäre Bedeutung zugemessen wird. Es gibt selbstverständlich zahlreiche Arbeiten, die sich mit dieser offenkundigen Beziehung beschäftigen, wenn schon ihre Zahl von den Untersuchungen über die chemischen Veränderungen bei Variationen der Struktur erheblich übertroffen wird. Es fehlte aber bisher die klare Erkenntnis z. B. von der Größe dieses Einflusses, von der relativen Unabhängigkeit desselben von der speziellen chemischen Zusammensetzung der Gefügebestandteile. Es fehlte, kurz gesagt, der Anschluß an analoge Erscheinungen auf anderen Gebieten, in denen dieselben Beziehungen in einfacherer, allgemeinerer Weise wiedergefunden werden konnten. Dieser Anschluß wird nun in geradezu großartiger Weise durch die Lehre von den dispersen Systemen und die Kolloidchemie geliefert. Denn was ist die Lehre von den dispersen Systemen anderes als gerade die Lehre von den Beziehungen zwischen Korngröße und physikalisch-chemischen Eigenschaften, und was ist denn die Kolloidchemie anderes als die Lehre von einem speziellen Gebiete innerhalb dieser Beziehungen? Und haben wir nicht gefunden, daß der Dispersitätsgrad ein Faktor ist, der noch unvergleichlich viel radikalere Variationen von Eigenschaften bewirken kann, als wir sie auch in den extremsten

Fällen z. B. zweier Stahlsorten finden? Die Kolloidchemie zeigt, daß nicht nur sekundäre Änderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Gefolge von Variationen der Korngröße auftreten können, sondern daß die Verschiedenheit des Dispersitätsgrades das Hauptmoment ist, welches so verschiedene Systeme wie eine molekulare Lösung und eine grobe Suspension unterscheidet und gleichzeitig miteinander verknüpft. Die Kolloidchemie lehrt, daß die Größe dieses Einflusses in der Metallurgie, zumal zurzeit, gar nicht überschätzt werden kann, da für die weitestgehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften Parallelen in den besser untersuchten Kolloiden mit flüssigem Dispersionsmittel angeführt werden können. Die Kolloidchemie zeigt, daß die Beziehung zwischen Korngröße und Eigenschaften zu den allerwichtigsten und allerweittragendsten Beziehungen gehört, die wir in der neueren physikalischen Chemie überhaupt kennen ¹⁴²).

Versucht man nun im einzelnen die verschiedenen Strukturbestandteile der Eisen-Kohlenstoffverbindungen zuerst nach ihrem Dispersitätsgrade zu ordnen, so können wir ausgehen von den drei „Metaralen“: Eisen oder Ferrit ev., in mehreren allotropen Modifikationen, Eisenkarbid (Zementit) und schließlich Kohle. Um mit dem letzteren Bestandteile, dem Kohlenstoff, zu beginnen, so erscheint er in der Dispersoidserie: Graphit, Temperkohle und Härtungskohle. Diese drei Kohlenstoffformen entsprechen in auffallender Weise den drei Haupttypen des Dispersitätsgrades; während der Graphit grobdispers, die Härtungskohle außerordentlich hochdispers, ja nach den herrschenden Ansichten in molekularer fester Lösung auftritt, nimmt die Temperkohle in bezug auf Dispersitätsgrad und physikalisch-chemische Wirkungen eine Mittelstellung ein. Die „Allotropie“ dieser Kohlenstoffformen ist eine Dispersitätsallotropie. Übrigens braucht auch die Härtungskohle noch nicht vollkommen molekulardispers zu sein, sondern steht vielleicht auf dem Übergangsbereich zwischen kolloiden und molekularen festen Lösungen. So erweisen sich die sog. Eggertzschen Lösungen dieser Härtungskohle, wie man sie durch Auflösen von Stahl in verdünnter Salpetersäure erhält, nach eigenen bisher nicht veröffentlichten Versuchen als deutlich kolloide Lösungen; sie dialysieren nicht oder schwach, sind ultramikroskopisch heterogen usw. In analoger Weise tritt auch das Eisenkarbid oder Zementit in sehr verschiedenen Dispersitätsformen auf, als Primärzementit, Segregatzementit, perlitischer Zementit, Anlaßzemen-

tit usw. Hierbei ist der Primärzementit grobkristallinisch, während beim Anlaßzementit unter Umständen eine „fast molekular feine Verteilung“ (W. Gürtler) erreicht werden kann. Auch das reine Eisen, der Ferrit, tritt natürlich in verschiedenen Dispersitätsgraden auf, obschon hier die Verhältnisse durch die nachweisliche Existenz mehrerer Eisenmodifikationen, die im normalen Sinne des Wortes allotrop sind, sehr kompliziert werden.

Neben diesen primären Strukturelementen gibt es nun eine Unzahl sekundärer, die sich aus ihren Kombinationen zusammensetzen. Besonders wichtig sind die Gemische von Kohlenstoff und Ferrit, sowie von Ferrit und Zementit. Aus den vielen Möglichkeiten sei hier nur eine besonders interessante Gruppe von Dispersoiden hervorgehoben, die nicht nur für die Technologie des Stahles besonders wichtig ist, sondern bei der auch bereits eine dispersoidchemische Analyse von anderer Seite, von dem schwedischen Forscher C. Benedicks¹⁴³⁾, ausgeführt worden ist. Es handelt sich um die Strukturbestandteile, die bei verschieden schneller Abkühlung die bekannte Dispersoidserie: Austenit, Martensit, Troostit, Osmondit, Sorbit, Perlit ergeben. Hierbei stellen nun Austenit und Martensit, ev. als Extrem auch der Hardenit, die höchstdispersen, also jedenfalls molekularen Gemische dar, die bei schnellster Abkühlung gebildet werden, während umgekehrt der Perlit bei langsamer Abkühlung auftritt und sehr charakteristische lamellenförmige Abscheidungen von Zementit enthält, die mikro- und ev. sogar makroskopisch sichtbar, d. h. also relativ grobdispers sind. Zwischen diesen Extremen, z. B. Martensit auf der einen und Perlit auf der anderen Seite, finden sich nun, zuweilen in vollkommenen kontinuierlichen Übergangsstadien, die anderen genannten Metarale: Troostit, Osmondit und Perlit, und Benedicks zog daher den durchaus einleuchtenden Schluß, daß diese Zwischenformen zwischen molekularen und grobdispersen Gemischen kolloide feste Lösungen sind. Im speziellen ergibt sich der Troostit als eine kolloide Lösung von Zementit in Ferrit, während der Perlit das gröberdisperse resp. koagulierte Stadium dieses Zementit-Ferritsols darstellt. Die Annahme solcher kolloider Zwischenformen erscheint aber nicht nur plausibel, sondern geradezu zwingend, wenn man überlegt, daß molekulardisperse und grobdisperse Metarale notwendigerweise bei ihrem Übergang den kolloiden Zustand passieren müssen, und daß die einzige Frage hier nur darin besteht, ob es gelingt, diesen

kolloiden Zwischenzustand zu fixieren. Hierfür sind aber in einem festen Dispersionsmittel und bei den zarten Beeinflussungen, welchen man Metallegierungen aussetzen kann, die denkbar günstigsten Möglichkeiten gegeben. Es sei weiter hervorgehoben, daß der Troostit besonders beim vorsichtigen Erwärmen oder „Anlassen“ von Stählen zum Vorschein kommt, jedenfalls infolge der hierbei stattfindenden Kondensation der im Martensit oder Austenit gelösten molekularen Kohlenstoff- oder Zementiteilchen — völlig analog also der wiederholt besprochenen Kolloidbildung des Goldes, Natriums, Schwefels usw. aus ihren molekularen festen Lösungen beim Erwärmen. Ganz allgemein wird in der Technik der Metalle ja die vorsichtige Hin- und Herbewegung der Temperatur zur Erzielung eines möglichst feinen Kornes benutzt.

Von besonderer Wichtigkeit sind nun aber die Beziehungen dieser verschiedenen dispersen Zustände ¹⁴⁵⁾ der Metalle zu den technischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metalle. Wie schon C. Benedicks hervorhebt, hat man sich seit langem bemüht, zur Erzielung größtmöglicher Elastizität und Zähigkeit technischer Eisenlegierungen möglichst alle ihrer Bestandteile gerade in den kolloiden Dispersitätsgrad zu versetzen. „Eine richtig hergestellte Unruhfeder einer Taschenuhr besteht aus Troostit; es ist erwünscht, daß die Eisenbahngleise hauptsächlich aus Sorbit bestehen; die zähesten Sehnen der Technik, die Stahldrahtseile, sind wie die Sehnen des menschlichen Körpers kolloide Gebilde. Dabei darf nicht vergessen werden, daß das Dispersionsmittel ein deutlich kristallisierter Körper ist, dessen Kristallkörner man sich lange mit voller Bewußtheit bemüht hat, möglichst klein zu erhalten“ (C. Benedicks).

Das Interessanteste hierbei ist wohl die Tatsache, daß wieder einmal bei mittleren, d. h. kolloiden Dispersitätswerten und nicht etwa bei maximaler d. h. molekularer Zerteilung viele der wichtigsten technischen Eigenschaften von Metallegierungen ihr Optimum erreichen. So nimmt zwar die Härte anscheinend stetig zu mit steigendem Dispersitätsgrad, doch erhält ein plötzlich abgeschreckter, austenitischer „glasharter“ Stahl gleichzeitig eine große Sprödigkeit, die einer extremen Härtevermehrung der reinen Eisenkohlenstofflegierungen bald ein Ende setzt. Die Elastizität, die Zähigkeit, die Biegefestigkeit, die Färbbarkeit der Gefügebestandteile durch Jod, Pikrinsäure usw., die Geschwindigkeit der Auflösung in verdünnten Säuren usw. usw. — alle diese und zahlreiche andere

Phänomene erreichen ein Maximum gerade in dem mittleren Dispersitätsgebiet, in dem die kolloiden Metarale, Temperkohle, Troostit, Sorbit usw. das Metallgefüge charakterisieren. Es ist dies ein vollkommener Parallelismus zu den in unserer zweiten Vorlesung besprochenen Variationen z. B. der Farbintensität, der Trübungsstärke, insbesondere aber auch der Viskosität, deren Heranziehen hier von besonderem Interesse ist, Variationen, bei denen sich ebenfalls ein Maximum bei mittleren, speziell kolloiden Dispersitätswerten ergab. Solche Kurven, wie sie z. B. die Variation der Lösungsgeschwindigkeit in der Serie: Martensit, Osmondit, Troostit, Perlit usw. darstellen mit einem Maximum bei den mittleren Gliedern, oder aber die Kurven, welche zeigen, daß beim Gußeisen zwischen einer zu schwachen d. h. zu hochdispersen und einer zu kräftigen d. h. zu groben Graphitbildung ein optimaler Dispersitätsgrad des Graphits in Form von Temperkohle besteht, dem gleichzeitig das Maximum der Biegefestigkeit entspricht ¹⁴⁶⁾ — solche Kurven erscheinen dem modernen Kolloidchemiker wirklich wie gute Bekannte.

Aber noch andere metallurgische Erscheinungen finden ihre kolloidchemischen Parallelen. Gewisse Stahlschmelzen zeigen beim Abkühlen die interessante Erscheinung eines Viskositätsmaximums etwa unterhalb 1700°. Die Schmelze wird in diesem Temperaturgebiet nicht stetig zähflüssiger, wie es normal wäre, sondern zeigt einen starken Viskositätsanstieg und darauf plötzlich wieder eine Verflüssigung ¹⁴⁷⁾. Es ist dies genau dasselbe Phänomen, das wir bei der kolloiden Entmischung hydratisierter Emulsoide, bei den kritischen Flüssigkeitsgemischen, bei den kristallinen Flüssigkeiten, bei den Schwefelschmelzen kennen gelernt haben, und man kann daraus den Schluß ziehen, daß auch in der Stahlschmelze bei den genannten Temperaturen eine hoch- und kolloiddisperse Entmischung stattfindet, die bei tieferen Temperaturen zu einem grobdispersen System führt. Vielleicht entsprechen die sog. pseudoeutektoiden Schmelzen solchen flüssigen Stahldispersoiden von kolloidem Zerteilungsgrad ¹⁴⁸⁾, ganz ähnlich wie wir nach R. Lorenz ja auch in geschmolzenen Salzen kolloide Lösungen, die sog. „Pyrosole“ haben können. Eine weitere Analogie finden Sie in der Tatsache, daß z. B. graues Roheisen bei deutlich höherer Temperatur schmilzt als es erstarrt ¹⁴⁹⁾. Ganz genau dasselbe beobachtet man an jeder Gelatinegallerte. Die Erklärung ist in beiden Fällen die, daß während und nach dem Erstarren Aggregation zu größeren Partikeln eintritt, daß aber größere Teilchen, wie wir in der zweiten Vorlesung

besprochen, eine merklich höhere Verflüssigungstemperatur haben als hochdisperse Teilchen. Ferner sei kurz auf die Tatsache hingewiesen, daß bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,45 % ein eigentümlicher Umschlag in der Struktur einzutreten pflegt¹⁵⁰⁾. Während bei höheren Kohlenstoffgehalten eine sog. Zellstruktur vorherrscht, tritt bei niederen Kohlenstoffgehalten eine sog. Kornstruktur auf. Es kann hier nur angedeutet werden, daß wir vollkommen analoge Strukturverschiedenheiten z. B. bei der Gelatinierung konzentrierter und verdünnter Gelatinelösungen, die etwas Alkohol enthalten, beobachten können¹⁵¹⁾.

Ich möchte diese Bemerkungen über kolloidchemische Beziehungen zur Metallurgie, die wirklich nur eine sehr oberflächliche und unvollständige Skizze bedeuten gegenüber der Fülle der Möglichkeiten, abschließen mit dem Hinweis darauf, daß alle Alterungs-, „Ermüdungs“- und Einformungsprozesse bei Metallegierungen, welcher Art sie auch sein mögen, im Sinne einer allgemeinen Dispersitätsverringering zu verlaufen pflegen, ein Verhalten, das wir ebenfalls früher als charakteristisch für die Alterungserscheinungen kolloider Systeme erkannt haben. Und ebenfalls ist es für einen Stahl ebenso charakteristisch wie für ein Kolloid, daß schon die geringfügigsten Umstände solche innere Zustandsänderungen hervorrufen, und daß in ihm ebensowenig wie in einem organischen Kolloidgemisch „Ruhe“ herrscht. —

Wir kommen nun zu den nicht minder wichtigen und mannigfaltigen Anwendungen der Kolloidchemie im Gebiete der organischen Industrien und technischen Künste. Es gibt unter diesen Gebiete, die man mit völliger Berechtigung direkt als Kolloidindustrien oder als kolloidchemische Künste bezeichnen kann. Beginnen wir mit den letzteren zuerst, so erscheinen als die wichtigsten: Färberei und Gerberei¹⁵²⁾. Aus der überreichen Fülle von kolloidchemischen Einzelheiten, die eine nähere Betrachtung dieser Künste zeigt, kann ich hier nur die folgenden allgemeineren Züge hervorheben. Zunächst darf man nicht den Irrtum machen, daß ein Färbe- oder Gerbevorgang in jedem Falle und ausschließlich ein kolloidchemischer Prozeß ist. Färben und Gerben sind komplexe technische Prozeduren, die zwar ein bestimmtes Resultat anstreben, von vornherein jedoch nicht die geringste Voraussetzung machen über die Art der Prozesse, welche zu dem gewünschten technischen Effekt führen. Ein Färbe- oder Gerbeeffekt kann mit anderen Worten auf sehr verschiedene Weise, darunter auch auf

nicht kolloidchemische Weise erreicht werden. Freilich werden kolloidchemische Prozesse stets so lange daran beteiligt sein, als die Färbe- und Gerbesubstrate kolloider Natur sind. Dies ist nun praktisch immer der Fall, denn sowohl die Textilfasern, die „Flotte“, als auch die tierische Haut sind typische Gele oder Gelgemenge. Ebenso aber wie jede beliebige andere chemische Reaktion, an der eine kolloide Komponente teilnimmt, Besonderheiten zeigen muß, die wir eben kolloidchemische nennen, ebenso müssen auch bei den sog. rein chemischen Färbe- und Gerbemethoden — sagen wir z. B. bei einer Oxydationsfärbung mit Kaliumpermanganat oder bei einer Gerbung mit Formaldehyd — die kolloiden Eigenschaften des Substrats eine Rolle spielen. In sehr vielen Fällen kommt aber noch hinzu, daß auch das Farbbad oder die Gerbebrühe eine kolloide Lösung darstellt. In der Tat sind außerordentlich viele organische Farbstoffe in ihren wäßrigen Bädern kolloid gelöst, und dasselbe gilt für die meisten vegetabilischen Gerbstoffe, wie für das Tannin und all die verschiedenen Rindenextrakte, als auch für die mineralischen Gerbmittel wie für das Chromhydroxyd, den kolloiden Schwefel usw. In diesen weitaus häufigsten Fällen finden also Reaktionen zwischen zwei Kolloiden statt, ev. unter Mitwirkung noch weiterer Kolloide, wie z. B. bei den Beizen- oder Lackfärbungen, in denen organische Kolloide wie Tannin oder anorganische wie Aluminiumhydroxyd mit in die Kolloidreaktion eintreten. Bei solchen Kolloidreaktionen pflegen rein chemische Prozesse weit zurückzutreten vor den Sorptionsprozessen mit allen ihren möglichen sekundären Folge-reaktionen, wie wir sie in einer früheren Vorlesung besprochen haben. Wie bei den einfacheren Sorptionsprozessen haben wir auch bei der Aufnahme von Farb- und Gerbstoffen verschiedene einander koordinierte Fälle zu unterscheiden, bei denen einmal die elektrischen Verschiedenheiten zwischen Substrat und Sorbendum, ein anderes Mal die Verhältnisse der Oberflächenspannung, ein drittes Mal chemische Beziehungen die Energiequelle für diese Sorptionen bilden. Es finden sich daher in der Literatur nebeneinander elektrische, mechanische, chemische usw. Färbe- und Gerbethorien, wobei indessen in der Regel der Fehler gemacht wird, diese verschiedenen Theorien in Gegensatz zueinander zu stellen. Wie wir bei der Besprechung der Sorptionserscheinungen sahen, kann der Sorptionseffekt zweifellos auf ganz verschiedene Weise erreicht werden, wobei ein Sorptionsprinzip völlig gleichwertig dem anderen ist.

Bei den Färbevorgängen spielt außer der Sorption, d. h. der

Anreicherung des Farbstoffs in der Flotte, noch die Fixierung desselben auf der Faser eine große Rolle. Der Farbstoff muß irreversibel gebunden werden. Man trifft nun den Irrtum sehr häufig an, daß Sorptionsprozesse nie zu „echten“ Färbungen darum führen können, weil eine Sorption definitionsgemäß stets reversibel sei. Man vergißt hierbei, daß es ganz auf die Intensität der Sorption, d. h. auf die Vollständigkeit der Anhäufung des Farbstoffs an der Sorbenfläche ankommt, ob bei Spülung mit dem reinen Dispersionsmittel etwas von der sorbierten Menge wieder zurückgeht oder nicht. Ist z. B. die Sorption so stark, daß praktisch aller Farbstoff aus dem Färbade aufgenommen wird — und dies ist offenbar die ökonomischste Färbemethode — so kann auch nichts von dem sorbierten Farbstoff wieder in das reine Wasser übergehen, da dieses ja eine noch verdünntere Farbstofflösung darstellt als das beinahe entfärbte Farbad, das mit der an der Faser befindlichen Farbstoffmenge im Gleichgewicht steht. Wenn schon also nur durch Sorption durchaus „waschechte“ Färbungen entstehen können, so finden zweifellos in vielen anderen Fällen im Gefolge der Sorption sekundäre Prozesse, Polymerisationen, Sorptionszersetzungen, direkte chemische Vereinigung zwischen Faser und Farbstoff usw. statt, die ebenfalls zu echten Färbungen führen ¹⁵³).

In gleicher Weise folgt auch auf die anfängliche Sorption der Gerbstoffe durch die tierische Haut eine Reihe sekundärer, vermutlich chemischer Prozesse, insbesondere aber auch eine physikalische Zustandsänderung des Substrats, nämlich eine Dehydratation und Koagulation ¹⁵⁴). Durch die mit diesen kolloidchemischen Vorgängen verknüpften Änderungen erlangt das Produkt erst seine technisch wertvollen Eigenschaften.

Kurz erwähnt sei noch, daß sowohl beim Färben wie beim Gerben das Gelsubstrat für eine wirksamere Sorption vorbereitet, z. B. durch Säuren und Alkali hydratisiert und dispergiert wird, daß man durch Zusatz von Salzen den kolloiden Farbstoff auf der Faser zu koagulieren sucht usw.

Industrien, die im wahren Sinne des Wortes Kolloidindustrien genannt werden können, finden wir zunächst in all den verschiedenen Fabrikationszweigen, die mit Zellulose arbeiten. Reine Zellulose selbst ist ein typisches Gel mit prachtvoller ultramikroskopischer Struktur, mit typischen Quellungserscheinungen, ein Gel, das in Lösung gebracht die stark viskosen Lösungen normaler hydratisierter Emulsoide gibt, das aus diesen Lösungen durch Neutralsalze oder Dehydra-

tationsmittel wie Alkohol gefällt werden kann usw. Von besonderem Interesse sind neben den gewöhnlichen reversiblen Quellungserscheinungen reiner Zellulose gewisse Phänomene, die auf irreversiblen Zustandsänderungen des Zellulosegels beruhen. Ich meine hiermit die Prozesse der Pergamentbildung und der Merzerisation. Zunächst quillt Zellulose z. B. als Filtrierpapier oder als Baumwolle in Säuren und Alkalien mittlerer Konzentration ganz genau so wie Gelatine oder Fibrin wesentlich stärker als in reinem Wasser. Bei der Zellulose werden aber durch eine derartige Behandlung außerordentlich schnell Änderungen hervorgerufen, die beim Auswaschen und Austrocknen des Gels das letztere in einem viel höherdispersen, voluminösen Zustand zurücklassen als Pergamentpapier oder als merzerisierte Baumwolle, an denen weiterhin auch parallel mit den kolloiden Zustandsänderungen besondere optische und mechanische Eigenschaften zu bemerken sind. Aber auch in ihren verschiedenen Derivaten und chemischen Verbindungen, ferner in fester kolloider Lösung mit anderen Stoffen zeigt die Zellulose typische Kolloidphänomene. Am berühmtesten sind die Zellulosederivate, die zur Herstellung von künstlichen Gespinnstfasern und künstlicher Seide und zu plastischen Massen Verwendung finden. So geht Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff (ähnlich übrigens wie Alkaligelatine) eine sehr bemerkenswerte Verbindung ein, die den Namen Viskose erhalten hat. Aus dieser Viskose wird heute der Hauptanteil der künstlichen Seide hergestellt, eine Industrie, deren Produktion jetzt schon jährlich einen Wert von über eine Milliarde Mark haben soll. Wie schon der Name sagt, zeigt die Viskose das Hauptcharakteristikum hydratisierter Emulsoide, die hohe Viskosität, in ausgesprochenstem Maße. Und wie zu erwarten, ist nun der ganze Prozeß der Herstellung von Viskoseseide durchzogen von kolloidchemischen Phänomenen. Die frisch hergestellten Lösungen müssen altern oder reifen, bis sie die optimale Viskosität für den Spinnprozeß erreichen, die Schnelligkeit dieser inneren Zustandsänderung wird durch mannigfaltige Zusätze beeinflusst, der zunächst flüssige Faden muß koaguliert werden, wobei die Patentliteratur eine derartige Fülle verschiedener Koagulationsverfahren enthält, daß die Koagulationsprozesse der Viskose wohl zu den beststudierten Koagulationsvorgängen dieser Art von Kolloiden überhaupt gehören — die weiteren inneren Zustandsänderungen, welche diese Gele durchmachen und die zum Brüchigwerden des Fadens führen, müssen verhindert werden,

die Quellbarkeit in Wasser oder auch in Dampf und die auch damit parallel gehende Schwächung der Faser im Gebrauch muß möglichst reduziert werden —, kurz die ganze Industrie ist eine ununterbrochene Folge kolloidchemischer Prozesse. Zu erwähnen ist ferner, daß auch andere Zelluloseverbindungen resp. ihre Lösungen im gleichen Sinne verarbeitet werden wie z. B. die Lösungen in dem gleichfalls kolloiden Kupferoxydammoniak, daß aber auch aus Gelatinelösungen Seide hergestellt wird, wobei natürlich wieder andere Koagulationsverfahren nötig sind, daß Zelluloseester zu wasserklaren Lacken, z. B. zu Aeroplanlacken, Verwendung finden, und endlich auch zu plastischen Massen der verschiedensten Art¹⁵⁵). Die berühmteste solcher plastischen Massen ist das Zelluloid, jene eigentümliche und wissenschaftlich noch wenig studierte feste Lösung von Zellulose und Kampfer, dessen Verwendungsart ja bekannt ist. Wegen seiner leichten Entflammbarkeit sind in neuerer Zeit zahlreiche andere plastische Zellulose-derivate in den Handel gekommen, z. B. das Cellon, ein Azetylzelluloseester usw.

Ich möchte hier gleich kurz auf eine Reihe weiterer künstlicher plastischer Massen hinweisen, die ebenfalls kolloide Gele sind. Da wäre zunächst das Galalit zu nennen, welches weiter nichts als koaguliertes und gegen Quellung tunlichst unempfindlich gemachtes Kasein ist. Eine andere auch kolloidchemisch sehr interessante plastische Masse ist das Bakelit, das Kondensationsprodukt von Phenolen in Gegenwart von Alkali und Formaldehyd. Es kann in allen Stadien zwischen einem weichen gallertartigen Produkt und einem spröden, fast steinharten Harz erhalten werden. Das kolloidchemisch Interessante an diesem Fall ist die Tatsache, daß wir es hier mit einem typischen Isokolloid zu tun haben, d. h. mit einem Dispersoid, in dem disperse Phase und Dispersionsmittel polymer zueinander sind. Wir werden gleich auf einen vielleicht noch interessanteren Fall dieser Art zu sprechen kommen.

Eine weitere typische Kolloidindustrie ist die Kautschukindustrie¹⁵⁶). Schon bei der Bereitung des Rohkautschuks finden wir eine Fülle kolloid- und dispersoidchemischer Vorgänge. Der Kautschuk erscheint als Latex in Form mikroskopischer, sehr zähflüssiger Tröpfchen in einem eiweißhaltigen wässrigen Serum. Ganz analog wie bei der tierischen Milch ist auch hier anzunehmen, daß dieses Eiweiß die Kautschukkügelchen mit einer Sorptionshülle, d. h. mit einer sog. „Haptogenmembran“, umgibt. Dieses Ei-

weiß spielt nach neueren Untersuchungen eine sehr große Rolle nicht nur bei der Koagulation des Latex, sondern auch bei den als „Nerv“ charakterisierten mechanischen Eigenschaften des fertigen Kautschuks. Das Eiweiß scheint in manchen Fällen von der Art des Globulins zu sein, da der Latex besonders durch Kohlensäure und vielfach auch durch destilliertes Wasser koaguliert wird. Beide Verfahren sind aber typische Koagulationsmethoden für Globuline. Auch alle die übrigen sehr verschiedenartigen Koagulationsmethoden des Kautschuks wirken, soweit bekannt, eiweißfällend, so daß die geeignete Koagulation der letzteren das Hauptmoment bei der Latexaufbereitung zu sein scheint^{156 a)}. Der Rohkautschuk zeigt in frischem Zustande ausgesprochene „Synäresis“; er sondert ein eiweißreiches Serum ab, dessen Abscheidung von Wichtigkeit ist, um Bakterienwachstum zu verhindern. In organischen Lösungsmitteln zeigt der Rohkautschuk die Ihnen schon vorgeführten typischen Quellungserscheinungen. Erst bei höherer Temperatur und speziell bei mechanischer Nachhilfe geht ein größerer Teil in eine tropfbare Lösung über. An dieser Erscheinung ist jedenfalls das im Rohkautschuk noch erhaltene koagulierte Eiweißgerüst stark beteiligt, das einer Loslösung der einzelnen gequollenen Kautschukteilchen entgegenwirkt. Diese Kautschuklösungen verhalten sich nun in jeder Beziehung wie typische solvatisierte Emulsoide. Sie zeigen enorme absolute Viskositätswerte, einen rapiden Anstieg mit der Konzentration und insbesondere Alterungserscheinungen aller Art. Kompliziert werden die Verhältnisse noch durch die Gegenwart der Eiweißspuren. Durch ihre Anwesenheit erklärt sich vermutlich auch der Befund¹⁵⁷⁾, nach dem durch Zusatz von Säuren eine rapide Viskositätsabnahme der Kautschuksole herbeigeführt wird. Weiterhin spielt die Viskosität der Kautschuksole eine wichtige Rolle für die Bestimmung der „Nervigkeit“ des festen Kautschuks. Es hat sich nämlich gezeigt, daß in der Regel einer großen relativen Viskosität ein besonders nerviger Kautschuk entspricht, obschon eine genaue Parallelität nicht besteht und so lange auch nicht erwartet werden kann, als man nicht imstande ist, die so übergroße Sensitivität derartiger Kolloide gegenüber minimalen Beeinflussungen zu kontrollieren.

Von besonderer Wichtigkeit sind nun die Vorgänge der Vulkanisation, jener wichtigen physikalisch-chemischen Änderungen, die beim Erhitzen mit Schwefel oder Schwefelverbindungen vor sich gehen und die dem Kautschuk seine wertvollsten technischen Eigen-

schaften erteilen. Es sind bei diesen Vulkanisationsphänomenen mindestens dreierlei Prozesse zu unterscheiden, erstens die Aufnahme des Schwefels resp. der Schwefelverbindungen, zweitens die Fixierung desselben und drittens die Zustandsänderungen, die das Kautschukgel gleichzeitig mit diesen Prozessen erleidet. Über die Natur des ersten Vorgangs, der Schwefelaufnahme, wird noch in neuester Zeit lebhaft gestritten. Auf der einen Seite wird die Ansicht vertreten, daß es sich um einen typischen Sorptionsprozeß handelt, während auf der anderen Seite das Auftreten solcher Phänomene gänzlich abgelehnt wird. Wieweit die Meinungen über diesen Punkt auseinandergehen, kann vielleicht am besten illustriert werden durch die Tatsache, daß in zwei fast gleichzeitig erschienenen Arbeiten der Verfasser der einen es als eine Selbstverständlichkeit bezeichnete, daß ein Kolloid wie der Kautschuk Sorptionsphänomene zeigt, während der Verfasser der anderen Arbeit zu dem Schluß kam, daß auch nicht ein einziges Moment für das Auftreten von Sorptionsvorgängen bei der Vulkanisation spräche. Da ich nun derjenige gewesen bin, welcher die Sorptionsvorstellungen zuerst in der Theorie der Vulkanisation vertreten habe — obgleich ich diese Tatsache keineswegs für „selbstverständlich“ angesehen habe —, so bekenne ich mich natürlich zu der Ansicht, daß die Aufnahme des Schwefels tatsächlich ein Sorptionsvorgang ist, wie nicht nur aus der Gültigkeit der bekannten Konzentrationsfunktion für die bei verschiedenen Schwefelkonzentrationen gebundenen Schwefelmengen hervorgeht, sondern auch aus den Extraktionsversuchen von D. Spence, die umgekehrt die reziproke Funktion für den freien Schwefel ergaben usw.¹⁵⁸⁾. Nach erfolgter Aufnahme des Schwefels durch Sorption findet dann möglicherweise eine chemische Verbindung statt, gleichzeitig aber eine kolloide Zustandsänderung des Kautschuks, deren Endresultat jedenfalls eine Dispersitätsverringerng, eine Polymerisation oder Koagulation des Gemisches darstellt. Von neueren interessanteren Verarbeitungsmethoden des Kautschuks sei noch die Vulkanisation mit Hilfe strahlender Energie, z. B. mit ultraviolettem Licht, erwähnt¹⁵⁹⁾, die auch ihre Analogie bei anderen Kolloiden z. B. bei den Eiweißkörpern hat.

Gestatten Sie mir noch einige Worte über den „synthetischen“ Kautschuk, dieses modernste Kind der organisch-chemischen Industrie. Wie Ihnen bekannt sein dürfte, entsteht dieser durch Polymerisation von Isopren, Butadien und verwandten Kohlenwasserstoffen, wobei während dieses Polymerisationsprozesses alle

Stadien zwischen einer nur schwach viskosen Flüssigkeit bis zu einem harten krümeligen Produkt durchlaufen werden. In einem mittleren Stadium erhalten wir das Produkt, das dem natürlichen Kautschuk am ähnlichsten ist. Man kann es z. B. als gelartige Masse mit Alkohol von dem monomeren Ausgangsprodukt trennen, und es ergibt sich somit der synthetische Kautschuk geradezu als Schulbeispiel für ein Isokolloid resp. Isodispersoid. In den ersten Polymerisationsstadien besteht das Dispersionsmittel aus dem monomeren Ausgangsprodukt, in den mittleren und höheren tritt vermutlich ein Umschlag ein in der Art, daß die monomere Komponente in dem Gelgerüst der polymeren Form als Tröpfchen eingeschlossen wird. In den meisten Fällen besitzt das synthetische Produkt nicht die Nervigkeit und die Vulkanisationsfähigkeit des natürlichen, und man hat in richtiger Erkenntnis der Rolle, die das Eiweiß im natürlichen Produkt spielt, durch Einführung von Eiweiß und ähnlichen Kolloiden die mechanischen Eigenschaften zu verbessern versucht. In neuerer Zeit ist das Interesse am synthetischen Kautschuk etwas abgeflaut wegen des enormen Preissturzes, den das natürliche Produkt erfahren hat; ich glaube indessen zu Unrecht. Mir scheint, als wenn das Problem heute nicht mehr darin bestände, das natürliche Produkt zu ersetzen, sondern vielmehr darin, ein wesentlich besseres Produkt auf den Markt zu bringen. Die Sachlage liegt doch eigentlich ähnlich wie bei den Metallegierungen. Auch hier ist man ja nicht stehen geblieben bei der Verwendung von Metallgemischen, welche die natürlichen Schmelzen der Erze unmittelbar ergaben, sondern man hat erst durch mannigfache Behandlung, insbesondere aber durch Zusätze anderer Stoffe die heutigen „edlen“ und zu verschiedenen Zwecken verschieden konstruierten Legierungen geschaffen. Es scheint, als wenn auch für den synthetischen Kautschuk ein zweites chemisch heterogenes Kolloid, z. B. das Eiweiß, ebenso notwendig ist wie für das Eisen der Kohlenstoff, und tatsächlich erscheint mir diese Analogie zwischen Kautschuk und Stahl weit mehr als eine bloße Äußerlichkeit. Durch eine analoge Konstruktion synthetischer „Edelkautschuke“ könnten aber Produkte geschaffen werden, die nicht nur einen wesentlichen technischen Fortschritt bedeuten würden, sondern auch marktfähig wären.

Eine typische Kolloidindustrie ist auch die Seifenindustrie¹⁶⁰). Die fettsauren Salze, namentlich die technisch wichtigen höheren Homologe erweisen sich wiederum durch Viskosität, Gelatinierungs-

und Quellungsvermögen als emulsoide Kolloide. Besonders interessant und lehrreich für den Kolloidchemiker sind die technischen Aussalzercheinungen der Seifen. Bekanntlich teilt sich die fertiggekochte Seifenlösung — wenigstens bei der Herstellung sog. Kernseifen — bei Zusatz z. B. von Kochsalz in zwei flüssige Schichten, von denen die eine viel Seife und wenig Wasser, die andere neben Glycerin usw. viel Wasser und wenig Seife enthält. Dieser Koagulationsvorgang ist einer der typischsten und im größten Maßstab ausgeführten Fällungen eines hydratisierten Emulsoids. Sie zeigt, daß tatsächlich in solchen Lösungen zwei flüssige Phasen ineinander verteilt sind. — Daß auch bei dem Waschprozeß, wie eigentlich selbstverständlich, kolloidchemische Vorgänge aller Art, insbesondere wieder Sorptionserscheinungen, eine große Rolle spielen, kann ich hier nur andeuten ¹⁶¹⁾.

Selbstverständlich ist auch die Industrie der Stärke, des Leims, der Klebe- und Appreturmittel durchsetzt von kolloidchemischen Prozessen. Auf die Beziehungen zwischen der Wirkung der Schmiermittel und der Kolloidchemie bin ich schon im Anfange der heutigen Vorlesung zu sprechen gekommen.

Ein weites Feld technischer Anwendungen der Kolloidchemie finden wir in der Nahrungsmittelchemie. Schon in der Zuckerindustrie treten kolloidchemische Probleme auf bei der Trennung des Zuckers von den kolloiden Begleitstoffen, bei der Diffusion und Dialyse usw. Es liegen hier technische Fragen vor, durch deren Lösung, wie man mir hier besonders in Amerika erzählt hat, große Reichtümer gewonnen werden könnten. So werden gewisse Rohrzuckermelassen mit erstaunlich großen Zuckergehalten als Viehfutter usw. verkauft, einfach darum, weil man den Zucker bisher noch nicht von seinen kolloiden Beimengungen hat befreien können. Es liegen hier jedenfalls Sorptionsverbindungen zwischen pektinartigen Substanzen und dem Zucker vor und das kolloidchemische Problem bestände in der Zerstörung dieser Verbindung. In der öffentlichen Nahrungsmittelchemie werden kolloidchemische Methoden zur Feststellung von Verfälschungen gebraucht. Ich erwähnte bereits die Leysche Silberprobe zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Honig, eine andere Methode zum Nachweis von Agarzusätzen zu Obstgelees und Marmeladen beruht auf dem deutlichen Einfluß solcher Zusätze auf die Form und Struktur von Liesegangschen Ringen in diesen Gallerten ^{161a)}. Aber auch die Herstellung unserer Nahrungsmittel ist weitgehend eine kolloidchemische Angelegenheit. Das Backen des Brotes beruht

auf der Bildung von Stärkegallerten bestimmter Struktur, das Altbackenwerden desselben ist eine innere Zustandsänderung dieses Stärkegels, die sich zusammensetzt aus Verringerung des Dispersitätsgrades, Dehydratation und Synäresis¹⁶²). Die Synäresis des alternden Brotes nehmen Sie deutlich wahr, wenn Sie dasselbe vor Verdunstung geschützt in einer Blechkapsel aufbewahren. Das Brot fühlt sich nach ein bis zwei Tagen feucht an, obgleich ja von außen keine Feuchtigkeit hinzutreten kann. Die Feuchtigkeit stammt in der Tat aus dem Innern des Brotes; das alternde Gel vermag nicht mehr soviel Wasser zu halten, durch Synäresis wird das Wasser frei gesetzt und an die Oberfläche gebracht; durch kurzes Erhitzen kann — genau wie bei einer synäretischen Gelatinegallerte — das Wasser wenigstens teilweise wieder aufgenommen werden und damit der frühere Zustand zum Teil wiederhergestellt werden. Überhaupt ist Synäresis bei unsern Nahrungsmitteln eine sehr häufige Erscheinung. Die zunächst vollkommen homogene Gallerte der frischen sauren Milch scheidet sehr bald ein relativ enormes Quantum synäretischen Serums (Molken) aus. Ein frisch gebratenes Steak sezerniert ebenfalls trotz sorgfältiger allseitiger Koagulation einen Teil seines Saftes usw. Weitere kolloidchemische Vorgänge in der Nahrungsmittelchemie finden wir z. B. bei der Verwendung von Gelatine zur Herstellung von Sahneneis, bei der das Kolloid als Schutzkolloid für das sich ausscheidende Eis wirkt, diesem einen relativ hohen Dispersitätsgrad und dem Produkt damit die gewünschte Konsistenz gibt¹⁶³), bei der Herstellung von Majonaisse und Saucen aller Art usw.; Sorptionserscheinungen beobachten wir, wenn der Salzgehalt einer Fleischbrühe schon dem Geschmack nach deutlich abnimmt, falls man etwa ungesalzene Reis hineinlegt, oder falls die Hausfrau die versalzene Suppe durch Einrühren und Koagulieren eines Eies wieder schmackhafter zu machen sucht usw. Die Kochkunst ist geradezu eine kolloidchemische Kunst. Aber auch Kaffee und Tee sind kolloide Lösungen, von denen man namentlich den ersteren sehr schön zu Demonstrationsversuchen über Diffusion, Dialyse, Elektrophorese, Ultramikroskopie, Koagulation, Sorption usw. verwenden kann, und Wein und Bier sind ebenfalls in mehrfacher Hinsicht interessante kolloide Lösungen¹⁶⁴). Die Kolloide des Biers sind z. B. ausgesprochen positiv geladen, ihr Kolloidgehalt bestimmt die „Schaumfähigkeit“ und „Vollmundigkeit“. In neuerer Zeit hat ein ganz spezifisch kolloidchemisches Bierproblem gerade in Amerika besonderes Interesse erregt. Da die

Amerikaner die Gewohnheit haben, dieses Getränk bei einer Temperatur von ca. 0° zu sich zu nehmen, ergeben sich häufig getrübte Biere, weil die kolloiden Eiweißstoffe bei dieser Temperatur häufig ausfallen. Durch Beigabe von hydratisierenden Zusätzen z. B. von Milchsäure oder aber von kleinen Mengen proteolytischer Fermente gelingt es, die Eiweißteilchen so stark zu hydratisieren, daß bei der genannten Temperatur die erwähnte Ausflockung unterbleibt. Auf den Kolloidchemiker macht diese Methode der Bierverbesserung einen gewissen amüsanten Eindruck, darum, weil die genannten Stoffe gerade diejenigen sind, welche für die pathologischen Erscheinungen des Ödems verantwortlich gemacht werden, wie wir in unserer letzten Besprechung gehört haben. Die Amerikaner trinken also „ödematöses“ Bier.

Vielleicht kann ich auch hier noch erwähnen, daß in den Industrien des Teers, des Erdöls usw. zahllose disperse Systeme des verschiedensten Dispersitätsgrades, Emulsionen, Nebel usw. auftreten, deren Zerstörung oder Vermeidung zu den schwierigsten und wichtigsten Problemen dieser Industrien gehört.

Auch bei der Margarinefabrikation haben die verschiedenen Verfahren des Emulgierens und Stabilisierens der entstandenen Emulsionen erhebliches kolloidchemisches Interesse. Überhaupt sind die Beziehungen, welche die mannigfaltigen technischen Verfahren des Zerkleinerns, Schlämmens, Klärens, Diffundierens, Filtrierens usw. zu den Methoden zur Herstellung von Kolloiden, zur Erkennung des verschiedenen Dispersitätsgrades usw. haben, so offenkundige, daß ich mich auf die Anführung beschränke.

Auch zur Bekämpfung der Staub- und Rauchplage werden dispersoidchemische Verfahren benutzt. So beruht das Prinzip des neueren bekannten Cottrellverfahrens zur Beseitigung von Staub und Rauch auf der uns wohlbekannten Erscheinung der Elektrophorese disperser Teilchen. Wenn Sie schließlich nun hören, daß ein großer Teil des Schmutzes in Abwässern, in städtischen Wässern sogar 50—60 % des festen Rückstandes sich in kolloidem Zustande befindet, so daß natürlich auch kolloidchemische Methoden zur Abwässerreinigung benutzt werden müssen — so kann man beinahe den Schluß ziehen, daß alles auch in der Kolloidchemie endet.

Meine Herren, auch ich möchte hier meine Ausführungen über die technischen Anwendungen der Kolloidchemie und damit auch die ganze Reihe von Betrachtungen beenden, die wir über diese neue Wissenschaft und ihre Anwendungen angestellt haben. Wenn mir nichts anderes gelungen sein sollte, so hoffe ich Ihnen doch wenigstens die folgenden Eigentümlichkeiten der reinen und angewandten Kolloidchemie nähergebracht zu haben, die deutlich hervorzuheben mein ganz besonderer Wunsch war: die Neuheit, die überwältigende Reichhaltigkeit und die unerschöpfliche Anwendbarkeit der Kolloidchemie. Ich glaube, daß diese drei Eigenschaften uns das Recht zugestehen, von der Kolloidchemie als von einer selbständigen Wissenschaft zu sprechen, deren systematischer Ausbau und deren Unterricht einen erheblichen wissenschaftlichen und technischen Fortschritt verspricht.

Vielleicht drängt sich Ihnen aber im Rückblick auf meine Ausführungen folgender Gedanke auf: Wenn es wahr ist, daß hier eine Wissenschaft vorliegt von einem so ungewöhnlichen Reichtum an Phänomenen und Ideen und von so vielseitiger und weittragender Anwendbarkeit — ich setze vielleicht etwas unbescheiden voraus, daß Sie diesen Eindruck gewonnen haben —, wenn dies alles wahr ist, woher kommt es, daß wir nicht schon lange eine Kolloidchemie haben? Woher kommt es, daß diese Wissenschaft, die sich zum Teil doch auf ganz gewöhnliche, alltägliche Dinge bezieht, erst seit wenigen Jahren systematisch betrieben wird, warum ist unsere Aufmerksamkeit erst jetzt auf die Kolloide und ihre Eigenschaften gerichtet worden?

Meine Herren, ich glaube, die Antwort auf diese Frage liegt im folgenden: Physik und Chemie haben sich bis vor kurzem ganz vorwiegend beschäftigt entweder mit den Eigenschaften der Materie in Masse, mit Kristallen, großen Flüssigkeitsmengen usw. — oder aber mit den kleinsten Bausteinen der Materie, mit Atomen und Molekülen. Wir wissen relativ viel über die Eigenschaften größerer Objekte, und wir reden jedenfalls sehr viel auch über die Eigentümlichkeiten von Molekülen und Atomen. Dieser historischen Entwicklung unserer Naturerkenntnis entsprechend haben wir uns gewöhnt, die Eigenschaften aller Naturgebilde zu betrachten entweder vom Standpunkt unserer Kenntnisse über die Materie in Masse, oder aber von dem Gesichtspunkt unserer Molekular- und Atomtheorien. Wir haben bis vor kurzem völlig übersehen, daß es zwischen Materie in Masse und Materie in Mole-

külen noch ein ganzes großes Erscheinungsgebiet, ja eine ganze Welt von merkwürdigen Phänomenen gibt, die wir weder bei den Erscheinungen der Materie in Masse, noch bei denen der Moleküle wiederfinden. Wir haben nicht gewußt, daß ein solches Zwischenreich existiert, in das so außerordentlich zahlreiche Naturgebilde gehören, und wir haben schließlich nicht gewußt, weder, daß der Dispersitätsgrad einen so erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften eines Gebildes hat, noch daß so viele Eigenschaften gerade in dem kolloiden Dispersitätsgebiete einen ausgezeichneten Wert, ein Maximum oder Minimum erlangen. Erst jetzt wissen wir, daß jedes Gebilde ganz besondere Eigenschaften annimmt und ganz eigentümliche Erscheinungen zeigt, wenn seine Teile gerade so klein sind, daß wir sie nicht mehr mit dem Mikroskop unterscheiden können, aber andererseits wieder zu groß sind, um als Moleküle gedeutet zu werden. Erst jetzt ist uns die Bedeutung dieser speziellen kolloiden Dimensionen klar geworden.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

— so können wir dieses Zwischenreich der Kolloide nennen.

Sollten Ihnen schließlich einige meiner Ausführungen unvollständig oder unklar erschienen sein, so bitte ich, dies nicht etwa als ein Charakteristikum der Kolloidchemie anzusehen, sondern mir persönlich zuzuschreiben. Die Lehre mag vollkommen sein, niemals ihr Jünger.