

Ueber die Koagulation der Kolloidstoffe.

Von Privatdozent Dr. Rohland - Stuttgart.

Die Kolloidstoffe anorganischer und organischer Natur sind für die verschiedenartigsten Industrien und Gewerbe von derartig wichtiger Bedeutung, daß eine Beantwortung der Frage, durch welche Mittel ihre Koagulation erreicht wird, nicht unangemessen erscheinen dürfte.

Unter dem Begriff der kolloidalen Lösungen sollen alle solche verstanden werden, auf welche die Kennzeichen derselben im wesentlichen zutreffen, ohne auf die sicher vorhandene Differenz in ihren einzelnen Eigenschaften näher einzugehen.

Daß sehr verschiedene Stoffe damit zusammengefaßt werden, geht schon aus einer Aufzählung der Haupttypen hervor; es werden bis jetzt zu den Kolloiden gerechnet die Hydroxyde: Wolframsäure, Zinnsäure, Kieselsäure, Molybdänsäure, Ferrihydrat, Tonerdehydrat; die Metallhydrosole von Au, Ag, Pt, Cd, Hg, die Metallsulfidhydrosole von Arsen, Kadmium, Silber, Eisen, Zink und Kobalt; die Hydrosole von Mercurchlorid, Quecksilberoxyd etc. Die organischen Kolloide, Gelatine, Leim, Hausenblase, Ichthyocolla, Gummi, Traganth, Weizenstärke, Dextrin, Kartoffelstärke, Karamel, Inulin, Tannin, Kautschuk; ferner die eigentlichen Eiweißstoffe, Kasein, Albumin.

Vom einfachen Kolloid der Zinnsäure bis zum Albumin ist eine steigende Komplikation im Aufbau des Moleküls vorhanden; die Molekulargewichte selbst, soweit es die vorhandenen Messungen angeben können, wachsen von etwa 1000—50000.

Auf der Basis der verschiedenen Größen der Molekulargewichte hat Sabanejeff¹⁾ eine Klassifikation der Kolloide gegründet, indem er zwischen typischen Kolloiden, deren Molekulargewicht größer als 30000 ist, und niederen, deren Molekulargewicht unter diesem Werte bleibt, unterscheidet.

Die drei Mittel nun, die bisher bekannt und zur Koagulation verwendet werden, sind Temperaturerhöhung, -Erniedrigung und Zusatz von Elektrolyten.

Man könnte vielleicht auch hierauf eine Einteilung der Kolloide stützen; denn die kolloidalen Lösungen der Hydroxyde gehen durch Erwärmung nicht in die betreffenden Gels über, einem Elektrolytzusatz gegenüber verhalten sich diese Kolloide nach den bisherigen

Beobachtungen verschieden; zuweilen tritt auf Elektrolytzusatz Koagulation ein, oft auch nicht.

Die Koagulation der Metall- und Metallsulfidhydrosole wird nicht durch Erwärmung, sondern durch sehr geringen Elektrolytzusatz schon hervorgerufen.²⁾

Organische Kolloide, mit Gelatine, Agar-Agar, gerinnen bei Temperaturerniedrigung, andere, wie Kasein etc. bei Temperaturerhöhung; doch gibt es auch Albuminate, die schon beim Verschwinden des Lebens aus dem Gewebe, worin sie sich befinden, herauskoagulieren. Auf Elektrolytzusatz, der aber nicht zu gering sein darf, reagieren die meisten Eiweißkörper.

Die Ursachen der Koagulation sind nur erst teilweise bekannt. Nach W. Nernst, der sich der Ansicht Graham's anschließt, beschleunigt der Elektrolytzusatz nur einen Vorgang, der sich doch, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, vollzieht;³⁾ die kolloidalen Lösungen sind übersättigt und im labilen Zustande, etwa im Zustande wie unterkühltes Wasser oder eine übersättigte Salzlösung.

Billitzer⁴⁾ hat neuerdings, von elektrostatischen Grundgesetzen ausgehend, eine Theorie der Koagulation aufgestellt. Die Koagulation der Kolloide erfolgt dadurch, daß Ionen die Kolloidteilchen, die die entgegengesetzte elektrische Ladung tragen, an sich ziehen, mit ihnen Komplexe bilden, die allmählich zu Boden sinken. Treffen gleichnamig geladene Ionen und Kolloidteilchen zusammen, so tritt nach den elektrostatischen Gesetzen Abstoßung der Teilchen ein, so daß dadurch der kolloidale Zustand aufrecht erhalten wird.

Die Gelbildung der Metallhydrosole durch Elektrolytzusatz ist nach Bredig⁵⁾ ein auf Kapillar-Elektrizität beruhender Ausflockungsvorgang; die Koagulation der eigentlichen Eiweißstoffe durch Erwärmung beruht mehr auf einem rein chemischen Vorgang⁶⁾. Bei anderen organischen Kolloiden kommt bei bestimmter Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem koagulierten Teil und der kolloidalen Lösung zustande, schließlich ist

¹⁾ Ztsch. anorg. Chem. 340, 36, 1903, A. Müller, Ueber die Klassifikation der Kolloide.

²⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie.

³⁾ Ztsch. phys. Chem. 45 (1903) 51 (1905).

⁴⁾ G. Bredig, Anorganische Fermente.

⁵⁾ Pflüger's Archiv 8 (1874) 75.

¹⁾ W. Nernst Theoretische Chemie.

die Koagulation ein Vorgang, der nicht reversibel ist.

Dieser Koagulationsvorgang hat nun die verschiedensten Wirkungen zur Folge, die in technischer Hinsicht von Bedeutung sind.

Durch Koagulation in den Tonmassen wird eine Erhöhung des Plastizitätsgrades herbeigeführt,⁷⁾ diese wird sowohl durch Elektrolytzusatz, wie durch Temperaturniedrigung hervorgerufen. Beide Mittel werden schon seit den ältesten Zeiten der Tonverarbeitung, z. B. schon bei Chinesen zur Anwendung gebracht, ohne daß ihre theoretische Begründung bekannt war; und zwar geschieht das dadurch, daß man die zum Formen fertigen, mit den Magerungsmitteln usw. versetzten Tonmassen längere Zeit, oft jahrelang, faulen läßt, einsumpft, in kühlen und feuchten Kellern, unter Umständen unter Zusatz von Jauche, oder von organische Säuren enthaltenden oder sie produzierenden Stoffen, in letzter Zeit auch unter Zusatz von anorganischen oder organischen Kolloiden, wie Tonerdehydrat, Kieselsäurehydrat, verkleisterter Stärke, Tannin, Dextrin, Gallusgerbsäure, Katechu, Sumach lagern läßt.

Das zugesetzte Brunnenwasser hat die Wirkung, an der Oberfläche der Tonteilchen durch Hydrolyse die Kolloide zu erzeugen, indem kolloidale Kieselsäure und kolloidales Tonerdehydrat gebildet werden; ferner infolge seines Gehaltes an Bakterien oder Fermenten eine saure Gährung hervorzurufen, die das anfangs alkalisch reagierende Wasser in solches, das Wasserstoffionen enthält, umwandelt. Dieser Elektrolytzusatz ist also notwendig, um die Koagulation der in den faulenden Tonmassen enthaltenen Kolloide zu beschleunigen, und so ihren Plastizitätsgrad zu erhöhen.

Die Wasseraufnahme der Kolloide, das Quellen ist, wie Quincke⁸⁾ nachgewiesen hat, mit einer Kontraktion und infolgedessen mit Wärmeentwicklung verknüpft; bei Temperaturniedrigung, wie sie in kühlen Kellern erfolgt, muß nach dem Maupertins-van't Hoff'schen Prinzip vom kleinsten Zwange solche und somit auch das Quellen in größerem Umfange eintreten, was andererseits wiederum eine Erhöhung des Plastizitätsgrades zu Folge hat.⁹⁾ Umgekehrt kann aus diesen Vorgängen der

Schluß gezogen werden, welcher Art die Kolloide in den Tonmassen sind. Da diese sowohl auf Elektrolytzusatz, und zwar auf H-Ionen wie auf Temperaturniedrigung koagulierend reagieren, so müssen die in ihnen enthaltenen Kolloidstoffe einerseits anorganischer Abstammung, Tonerdehydrat, Kieselsäure, Eisenoxhydrohydrat, andererseits organischer Natur sein. Als letztere kommen die organischen schleimigen Bestandteile, Ueberreste organisierter Materie in Betracht, die in den Tonen bis zu 15 v. H. enthalten sein können.

In entgegengesetzter Richtung, wie die Wasserstoffionen, wirken die Hydroxylionen, die infolge ihres gleichnamigen elektrostatischen Verhaltens wie die Kolloidteilchen eine feinere und gleichmäßigere Verteilung der Kolloidpartikel, eine »Verflüssigung« der Tonmassen und die Herabsetzung ihres Plastizitätsgrades herbeiführen.

Eine fernere Verwendung der koagulierenden Mittel, und zwar des Elektrolytzusatzes, findet sich in der Seifenfabrikation: Konzentriertere Seifenlösungen besitzen ausgeprägten kolloidalen Charakter. Es geht das daraus hervor, daß solche Lösungen fast keine oder doch nur eine sehr geringe Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktniedrigung und kleinen osmotischen Druck aufweisen.

Konzentrierte Lösungen von Natriumpalmitat z. B. zeigen, wie A. Smits¹⁰⁾ nachgewiesen hat, denselben Siedepunkt und dieselbe Tension wie Wasser, sind demnach den Kolloidsubstanzen gleichzustellen.

Aus dieser Eigenschaft der Seifenlösungen lassen sich nunmehr empirisch gewonnene Regeln bei der Seifenfabrikation erklären. Jede Seife wird der sog. »Abriechung« unterworfen; es bedeutet das, daß nicht nur die im stöchiometrischen Sinne zur Verseifung notwendige Menge Alkali hinzugesetzt wird, sondern außerdem ein bestimmter Ueberschuß an solchem nach der Verseifung nötig ist. Wenn eine Oelmischung nur nach dem ersten Verfahren mit Alkali verseift wird, so bildet sich eine Schmierseife von dünnflüssigem Zustand; durch den Ueberschuß an Hydroxylionen findet aber eine Koagulation der Kolloidalseifenlösung statt.

Ob auch diese Pektisation eine Folge einer elektrostatischen Wirkung zwischen den OH-Ionen und den Kolloidteilchen der Seife im Sinne der Theorie von Billitzer ist, muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

⁷⁾ Conf. P. Rohland, Ztsch. anorg. Chem. 31, 158, 1902; 41, 325, 1904. Sprechsaal 37, 49—51, 1904; 38, 16—19, 1905.

⁸⁾ Pflüger's Archiv B. 3.

⁹⁾ Conf. P. Rohland, Chemische Industrie 29, 12 (1906). Das Faulen der Tone und die Ursachen ihrer Plastizität.

¹⁰⁾ Ztsch. phys. Chem. 1903, 45, 608.

Voraussichtlich wird die Wanderungsrichtung der Seifenkolloidteilchen im Sinne des negativen Stromes in dem vorhandenen Medium erfolgen.

Noch an einer anderen Stelle in der Seifenfabrikation tritt die koagulierende Wirkung der Hydroxylionen hervor, und zwar in einer für erstere nachteiligen Art und Weise. Um sie abzuschwächen oder aufzuheben, wird bei der sog. »Kautizitätsreaktion« ein kohlensaures Salz, Soda oder Pottasche, hinzugesetzt.

Ohne diesen Zusatz von kohlensauren Salzen tritt schon während der »Kautifikationsreaktion« die noch nicht gewünschte koagulierende Wirkung der OH' -Ionen ein, so daß die Seife dick und zähe wird, denn die im Siedekessel befindliche Lösung besteht aus dem durch die Verseifungsreaktion gebildeten, fettsauren Alkali, ferner Aetzalkalien, und verschiedenen Salzen, und besitzt, was das Wesentlichste ist, eine kolloid- oder leimartige Beschaffenheit.

Dieser die koagulierende Wirkung der Hydroxylionen aufhebende Einfluß der kohlensauren Salze wird vermutlich den CO_3' -Ionen zuzuschreiben sein. Diese Ionen üben hierbei die gleiche Beeinflussung aus, wie die Hydroxylionen bei den Tonmassen; sie besteht in einer Art von Schutzwirkung, indem sie die Koagulation verhindern. Solche Schutzwirkungen sind bereits bei anderen kolloidalen Lösungen bekannt. Kolloidales Gold oder Platin ist in Wasser, das OH' -Ionen in geringer Konzentration enthält, beständiger als in reinem Wasser, und geringe Mengen von Wasserstoffionen hemmen die Fällung von Eisenhydroxyd. Auf diese Weise dürfte auch die Schutzwirkung der Kohlensäureionen gegen die koagulierende Wirkung der OH' -Ionen zu erklären sein.

Bei der Fabrikation des Haupttypus der Kolloidstoffe des Leimes, der Gelatine bedient man sich der Temperaturniedrigung, um die Koagulation herbeizuführen. Hier liegen die Verhältnisse insofern besonders günstig, als die Koagulationstemperatur nicht allzuweit von der Zimmertemperatur liegt; über 20° ca. verflüssigt sich die koagulierte Masse wieder. Infolgedessen muß das Trocknen der koagulierten Leimtafeln unterhalb dieser Temperatur erfolgen.

Die Koagulationsfähigkeit kann dem Glutin, das aus dem stickstoffhaltigen, leimgebenden Gewebe durch Kalkäschern, die Behandlung mit Kalkwasser oder durch Schwefeln, die Behandlung mit schwefliger Säure, und durch Versieden gewonnen wird, durch längeres Kochen mit Wasser, mit wenig Salpetersäure, oder Zusatz von konzentrierter Essigsäure genommen werden.

Hier wird durch Elektrolytzusatz oder Temperaturerhöhung eine Verflüssigung, und zwar eine dauernde, des Kolloidstoffes erzielt.

Eine Rolle scheint auch die Koagulation bei dem Erhärtungsvorgang der hydraulischen Bindemittel z. B. des Portland-Zementes zu spielen.¹¹⁾ Infolge Hydrolyse wird neben den Hydroxylionen aus der festen Lösung, in der der Kalk mit der Kieselsäure und der Tonerde sich befindet, kolloidale Kieselsäure und kolloidales Tonerdehydrat abgeschieden. Dieses Hydrolyisationsphänomen ist für den Erhärtungsvorgang des Portland-Zementes von größerer Wichtigkeit, als man bisher ihm zuzuschreiben gewohnt war.

Der Bestand des Zementes ist dem Wasser gegenüber zunächst wegen der anfänglich geringen Konzentration der Hydroxylionen hydrolytisch nicht möglich; die hydrolytische Spaltung mußte einen fortwährenden Zerfall des Mörtels herbeiführen. Sobald aber die Konzentration der OH' -Ionen größer geworden ist, wird der Betrag der Hydrolyisationsgeschwindigkeit immer kleiner und nähert sich schließlich dem Nullwerte.

Die Ursache scheint in folgenden Vorgängen zu liegen; die hydrolytisch abgeschiedenen Kolloidallösungen der Kieselsäure und des Tonerdehydrates werden durch die Gegenwart von Elektrolyten — wahrscheinlich der OH' -Ionen — koaguliert. Diese koagulierten Substanzen wirken wie Leim oder Kleister, und verhindern so ein weiteres Vordringen des Wassers in das Innere des erhärtenden Zementes und einen weiteren Hydrolyisationsvorgang. Hier wird die Koagulation zweifellos durch Elektrolytanwesenheit herbeigeführt; Temperaturänderung ist für sie ohne Bedeutung.

Diese koagulierten Substanzen sind aber auch noch für die Erhärtung des Zementes unter Meerwasser wichtig; seine Einwirkung auf den ersteren beruht, allerdings nur zum Teil, auf der Reaktion der im Meerwasser enthaltenen Magnesiumsalze mit dem Kalk. Es wird Magnesiumhydroxyd und der unter Wasserbindung und Volumenvermehrung auskristallisierende Gips bez. Tonerdekalksulfat nach der Reaktion von Candlot gebildet, was eine Sprengung des Mörtels zur Folge hat.¹²⁾

¹¹⁾ Conf. P. Rohland. Der Portland-Cement vom phys. chem. Standpunkt, Quandt und Händel 1903.

¹²⁾ Conf. P. Rohland. Ueber die Einwirkung des Meerwassers auf den Portland-Zement. Tonindustrie-Ztg. 1903. Die Candlot'sche Reaktion und die Verwendung des Portland-Zementes bei Meerwasserbauten. Tonindustrie-Ztg. 29, 106, 1905.

Nun tritt hier ein Moment auf, das noch näherer Untersuchung und weiterer Aufklärung bedarf. Nach W. Nernst¹⁴⁾ ist es eine Regelmäßigkeit, daß koagulierte Kolloide einer anderen kolloidalen Lösung die Diffusion nicht gestatten, während sie gelöste Kristalloide hindurch passieren lassen.

Andererseits ist nach Versuchen, die Schwarz in der Baumaterialienkunde veröffentlicht hat, die koagulierte Kieselsäure für die Magnesiumsalze, also gelöste Kristalloide, nicht permeabel, so daß ihre Einwirkung auf den Zement allmählich aufhört und ganz verschwindet.

Tatsächlich haben die Untersuchungen der unbeschädigten Betonblöcke ergeben, daß der innere Kern nicht mehr Magnesia, als sonst schon im Zement vorhanden ist, enthielt, und nur näher der Oberfläche zu ein größerer Gehalt an Magnesia zu finden war.¹⁵⁾ Da die Magnesiumsalze $MgSO_4$, $MgCl_2$ bei dieser großen Verdünnung im Meerwasser nicht in kolloidaler Form, sondern in Ionenform enthalten sind,¹⁶⁾ so scheint eine Ausnahme der oben erwähnten Regelmäßigkeit vorhanden zu sein, und letztere selbst keine starre Gültigkeit zu besitzen.

So konstatiert L. Medicus¹⁹⁾ in seinem Lehrbuche, daß auch kolloidale Lösungen schließlich durch koagulierte Kolloide in Form von Membranen etc. diffundieren, und daß bei den gelösten Kristalloiden die Durchgangsgeschwindigkeit große Unterschiede aufweist.

Vielleicht ist im Falle der Magnesiumsalze der Kieselsäure gegenüber nur der Betrag dieser Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering.

Auch bei der Papierfabrikation spielt ein Kolloidstoff eine Rolle, und zwar bei der Massenleimung: Dabei wird der Papierstoff mit einer Lösung von Harz in Natronlauge gemischt und dann Alaun oder Aluminiumsulfat

hinzugesetzt, und außerdem Stärke. Diese Zusätze bewirken, daß später dem Papier, das als Schreibpapier Verwendung finden soll, die Eigenschaft des Fließens entzogen wird.

Der Elektrolytzusatz, der hierbei die Koagulation des harzigen Kolloidstoffes herbeiführt, ist das Aluminiumsulfat, und zwar wahrscheinlich die durch Hydrolyse freigewordene Säure. Die Stärke als Medium mit hoher innerer Reibung hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Gelbildung und die Ausfällung der Harzsäure.

Daß auch durch die Koagulation technisch wichtige Vorgänge verhindert werden können, dafür bildet ein Beispiel das Verhalten des Hemihydrates des Calciumsulfates, des Stuckgipses, in Gelatinelösung. Letzterer bindet zwar das Wasser nach dem Schema:

$CaSO_4, \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O \rightarrow CaSO_4, 2 H_2O$,
erhärtert aber nicht, trotzdem die zur Erhärtung nötige Wassermenge vorhanden ist, sondern bildet nur einen Schlamm.¹⁷⁾

Die Ursache dieses Verhaltens ist, daß durch die Koagulation der Gelatine durch Elektrolytzusatz — in diesem Falle Ca^{++} und SO_4^{--} -Ionen — die Bildung einer verdünnten festen Lösung, des Kristallisations-, Konstitutions- oder diluten Wassers mit dem Gips, in dem kolloidalen Medium die gegenseitige, molekulare Durchdringung der Komponenten, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, ausbleibt.¹⁸⁾

Schließlich möchte ich noch hervorheben, daß die Möglichkeit, die Koagulation der Kolloide außer den bisher theoretisch durchforschten und technisch angewandten Mitteln, der Temperaturänderung und des Elektrolytzusatzes, auch auf einem andern, bisher nicht bekannten Wege herbeizuführen, nicht ausgeschlossen erscheint.

Bibliographie des Leimes.

Dr. Rudolf Ditmar.

Im Nachfolgenden soll eine kurze Übersicht der Arbeiten über Leim geboten werden, welche seit dem Jahre 1870 ausgeführt wurden. Die einzelnen Veröffentlichungen werden nach rein chemischen, technisch-chemischen, analytischen, physiologischen etc. Gesichtspunkten geordnet.

Die Menge der Publikationen ist eine ganz außerordentlich große. Die Zusammenstellung macht daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie soll bloß ein ungefähres Bild der Studien über Leim entwerfen und dem Forscher wie dem Industriellen Gelegenheit geben, sich

¹⁴⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie.

¹⁵⁾ Tonindustrie-Ztg. 23, 64, 1899.

¹⁶⁾ Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen. Neue Folge. Bd. 9.

¹⁷⁾ L. Medicus-Lehrbuch der chem. Technologie.

¹⁷⁾ Conf. P. Rohland. Ztsch. anorg. Chem. 40, 182 (1904). Ueber die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfates in kolloidalen Medien.

¹⁸⁾ Conf. P. Rohland. Der Stuck- und Estrichgips. Phys. chem. Untersuchungen. Quandt und Händel 1904.