

# Kolloidwissenschaft\*.

Von

**Ernst A. Hauser.**

Aus dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., U. S. A.

Mit 18 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juli 1955.)

Die zunehmende Bedeutung moderner Kolloidwissenschaft wird an Hand einiger Beispiele aus den Gebieten der organischen Chemie, der Mineralogie, der Silikatwissenschaft, dem Studium antibiotischer Substanzen und der Medizin erklärt.

## Einleitung.

Schon der eigentliche Begründer der modernen physikalischen Chemie, *Wilhelm Ostwald*, erklärte in einigen Veröffentlichungen, warum man Kolloide nicht vom rein physikochemischen Standpunkt aus beurteilen darf. Sein ältester Sohn *Wolfgang* versuchte schon 1925 den Ausdruck „Kolloidwissenschaft“ einzuführen, drang damit aber nicht durch, da die damaligen Physikochemiker Kolloidchemie nicht als Wissenschaft anerkannten. Leider vertreten auch heute noch manche diesen Standpunkt, obwohl sie sogar mitunter über Kolloidchemie Unterricht geben.

---

\* Prof. Dr. *Alfons Klemenc* aus Anlaß seines 70. Geburtstages gewidmet.

Obwohl es nicht üblich ist, zu wissenschaftlichen Arbeiten ein Vorwort zu schreiben, hoffe ich, daß der Schriftleiter und auch die Leser dieser Arbeit mich verstehen werden.

Prof. Dr. *Alfons Klemenc* war wirklich für meine Bildung auf der Wiener Universität in den Jahren 1918 bis 1921 verantwortlich. Dies und die Art, wie er mir half, über die Zeit nach der Rückkehr vom I. Weltkrieg zu kommen, werde ich ihm nie vergessen. Ebenso dankbar bin ich ihm für seine vielen Ratschläge und seine Hilfe während meiner Doktorarbeit. Er riet mir auch, die mir angebotene Assistentenstellung bei dem Physiker *Max Born* in Göttingen anzunehmen. Dort lernte ich *Richard Zsigmondy* kennen, dem ich mein Interesse in Kolloidwissenschaft eigentlich verdanke. Dies ist der Grund, warum das Folgende Dr. *Klemenc* gewidmet ist. *Ernst A. Hauser.*

Ich will daher an Hand einiger Beispiele versuchen zu erklären, was *Kolloidwissenschaft* wirklich ist und warum man sie als selbständig ansehen muß.

Als *Thomas Graham* im Jahre 1863 das Wort *Kolloid* in die Literatur einfuhrte, war er sich nicht darüber im klaren, daß er eine neue Wissenschaft ins Leben gerufen hatte. Heute bezeichnet man jede Substanz als Kolloid, wenn zumindest eine Dimension kleiner als ein Mikron ist, aber größer als die Dimension einfacher Moleküle. Dies bedingt eine erhebliche Entwicklung der Oberfläche der Substanz gegenüber ihrem Volumen. Kolloidwissenschaft betrifft nicht nur anorganische und organische Chemie, sondern ist von ebensolcher Bedeutung für Mineralogie, Geologie, Keramik, Pharmakologie und Medizin, um nur einige wichtigste Zweige der Naturwissenschaften zu nennen. Man muß vor allem zwischen theoretischer und praktischer Kolloidwissenschaft unterscheiden. Eine rein mathematische Behandlung der Probleme ist ebenso ausgeschlossen wie in der Medizin oder Geologie, wie aus den folgenden Beispielen klar werden dürfte.

#### Theoretische und praktische Kolloidwissenschaft.

Vermutlich hob als der früheste Beitrag zur Literatur das Buch „*Latex*“<sup>1</sup> schon im Jahre 1927 die zunehmende Bedeutung dieser Wissenschaft hervor. Im Vorwort findet man folgende Worte:

„Was man jedoch in der Kautschukliteratur vermißt, ist eine zusammenfassende Monographie über Latex, in der nicht nur die älteren Angaben kritisch besprochen, sondern vor allem die neuesten, zumeist kolloidchemischen Forschungen weitgehendst Berücksichtigung finden.“

Ebenso findet man in diesem Buch folgende Bemerkungen:

„*W. Bobiloff* hat als erster der Gestalt der Latex-Partikel besondere Aufmerksamkeit gewidmet . . . Er unterscheidet runde Teilchen, birnenförmige und ebensolche mit Schwanz. *Bobiloff* wies ferner nach, daß in jungen Pflanzenteilchen hauptsächlich runde Teilchen vorkommen, während im Latex aus Stamm und Wurzeln die birnenförmigen Teilchen überwiegen . . . Untersuchungen müssen an Ort und Stelle der Kautschukgewinnung vorgenommen werden, um auch die Möglichkeit einer Veränderung der Teilchengestalt durch die zur Konservierung von Latex gebräuchlichen Chemikalien zu verhindern . . . Eine direkte Beobachtung ist selbst bei ganz unverdünntem Latex möglich und zeigt, daß durch Verdünnung keinerlei Formveränderung auftritt . . . Die Möglichkeit, durch ruhiges Suchen in gefärbten Ausstrichpräparaten die einzelnen Formen zu finden, erscheint daher als die einzig richtige Methode. Da jedoch der Latex durch Spuren von Säure und manchen Salzen in seiner

<sup>1</sup> *E. A. Hauser, Latex*. Dresden: Th. Steinkopff. 1927.

kolloiden Verteilung beeinflußt und die Teilchenform hierdurch vielfach weitgehend geändert oder zerstört wird, gestaltete sich die Wahl eines zweckentsprechenden Farbstoffes zu einer schwierigen Frage. Selbst neutrale Tusche läßt sich nur bei raschen Aufnahmen mit Erfolg anwenden, da bei restloser Verdunstung des Wassers die feinen Rußteilchen die Oberfläche der Kautschukteilchen deformieren. Nach vielen Versuchen gelang es endlich, in dem ‚Breslau-Opalblau‘ einen Farbstoff zu finden, der dank seiner Zusammensetzung allen Anforderungen entsprach und die Herstellung von Dauerpräparaten gestattete. Das Opalblau besteht aus einer Anilinfarbe, gelöst in einer gelatinierenden Flüssigkeit . . . Durch die gelatinöse Beschaffenheit der Farblösung ist eine völlige Austrocknung nicht möglich, und selbst nach jahrelangem Aufbewahren sind die Präparate unverändert.“

„So gelang der Nachweis, daß man unter den ihrer Größe nach im Hellfeld noch gut sichtbaren Teilchen nur in den allerseltensten Fällen von einer Kugelgestalt sprechen kann. Die überwiegende Anzahl ist oval, ei- bis birnenförmig, teilweise mit mehr oder minder ausgeprägten Ansätzen oder Schwänzchen ausgestattet . . .“

„Versuche an Latex von Blättern, Samenschalen, grünen Zweigen oder Setzlingen ergaben durchwegs ein sehr ausgeprägtes Funkelphänomen. Dies ist wohl der eindeutigste Beweis dafür, daß auch die kleinsten im Latex dispergierten Teilchen von der Kugelgestalt abweichen.“

Abb. 1 wurde von ganz frischem Latex auf der Plantage Merlimau in Malaya gemacht und zeigt deutlich, daß nicht alle Teilchen von *Hevea brasiliensis* Latex kugelförmig sind.

Vor einigen Jahren wurden die ersten *elektronenmikroskopischen* Bilder von Naturkautschuk gemacht<sup>2, 3</sup>. Das Resultat ist aus Abb. 2a zu sehen. Oft wird leider nicht berücksichtigt, daß man mit einem *lyophilen* Kolloid arbeitet, welches durch die Elektronenbombardierung stark

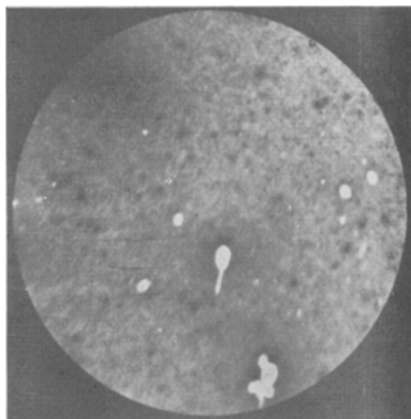


Abb. 1. *Hevea Brasiliensis* Muell. Arg. Latex-Teilchen. Original-Vergrößerung 1000 $\times$ . (Man beachte die Form!)

<sup>2</sup> C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. le Beau, F. O. Schmitt und P. Talalay, Ind. Eng. Chem. **36**, 634 (1944).

<sup>3</sup> E. A. Hauser und D. S. le Beau, in J. Alexander, Colloid Chemistry, Bd. VI, S. 191 bis 213. New York: Reinhold Publ. Corp. 1946.

beeinflusst wird, wie aus dem Bruch des einen Fadens (Abb. 2b) deutlich zu sehen ist.

Davon abgesehen, ist das Elektronenmikroskop ein kostspieliges und nicht jedem Kolloidchemiker zugängliches Instrument. Daher erschien es uns von Interesse festzustellen, ob man die Methode, die für die Herstellung der Präparate für das Elektronenmikroskop ausgearbeitet war, nicht auch für die *Ultramikroskopie* mit auffallendem Licht an-

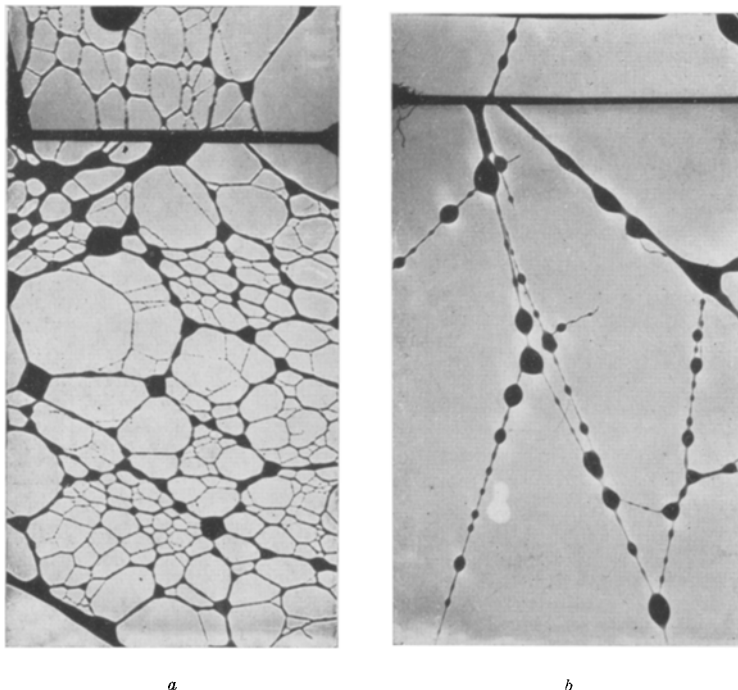


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Hevea-Gummi. Der ungewalzte Gummi wurde zu 1% Lösung in Benzin erst aufgelöst. a) Gel-Fraktion. b) Sol-Fraktion. ( $\times 23,300$ .)

wenden könnte. Wir waren uns gleich von Anfang an darüber im klaren, daß hierfür nur ein Instrument in Betracht kam, dessen Beleuchtung dem jeweils zu untersuchenden Präparat Rechnung trägt.

Der „Ultropak“ der Firma Leitz schien uns allen Anforderungen zu genügen, weil das auf das Präparat kreisförmig einfallende Licht durch einen das Objektiv umschließenden Linsenring geleitet wird, der einen von der Brennweite des Objektivs völlig unabhängigen Lichtkegel erzeugt, dessen Höhe und damit der Winkel, unter welchem das Licht auf das Präparat fällt, beliebig eingestellt werden kann. Liegt eine sehr flache Oberfläche zur Beobachtung vor, so empfiehlt es sich, durch

Niederschrauben des Linsenringes einen sehr flachen Lichtkegel zu verwenden. Handelt es sich aber, wie bei der hier angewandten Methode, um Präparate mit stark gewölbten oder durchbrochenen Oberflächen, so muß man durch Hochschrauben des Linsenringes einen sehr spitzen Lichtkegel erzeugen.

Es ist schon lange bekannt, daß der Kautschuk, der von dem als *Hevea brasiliensis* Muell. Arg. bezeichneten Baum, sowie der von *Cryptostegia grandiflora* oder *madagascariensis* und dem Guayule-Strauch

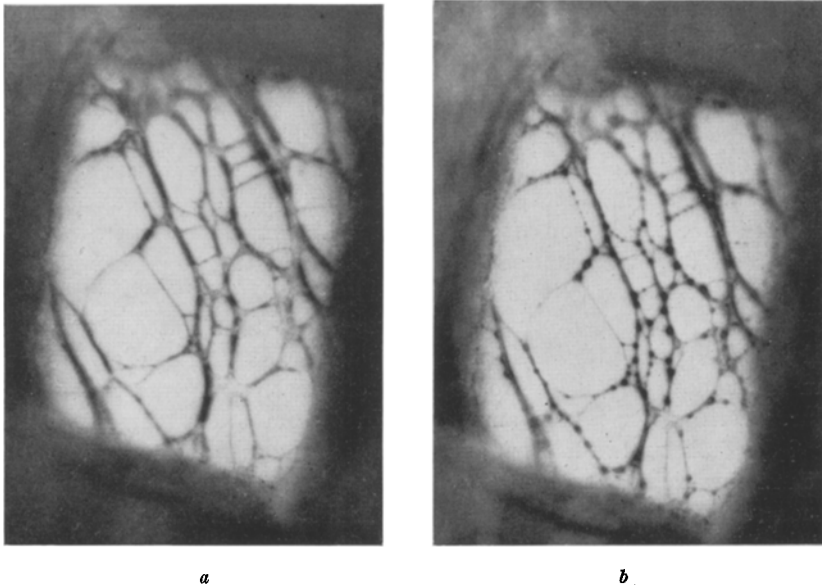


Abb. 3. Ultramikrobild von *Cryptostegia grandiflora*-Gummi. a) Lagerungszeit 0 Stdn. b) Lagerungszeit 27 Stdn. Ursprüngliche Vergr. 550 $\times$ .

gewonnen werden kann, chemisch in seiner Zusammensetzung als Polyisopren bezeichnet werden muß. Dieselbe chemische Zusammensetzung wird auch der Guttapercha und Balata zugeschrieben. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurde später festgestellt, daß Naturkautschuk der *cis*-Form des Polyisoprens, die Guttapercha und Balata der *trans*-Form entsprechen. Des weiteren unterscheiden sich die vorerwähnten Naturkautschuke durch die Verteilung der Molekulargewichte im Polymeren. Während *Hevea* eine ziemlich einheitliche Molekulargewichtsverteilung ergibt, findet man in *Cryptostegia* einen merklich höheren Prozentsatz von mittleren und niederen Molekulargewichten, und in Guayule ist der Prozentsatz an niederen Molekulargewichten ganz besonders ausgeprägt. Trotz dieser Fortschritte auf dem

Gebiete der Kautschukchemie muß zugegeben werden, daß es sich hierbei fast ausschließlich um Theorien handelt, die auf indirekten Schlußfolgerungen aufgebaut sind. Unsere ultramikroskopische Methode gestattet nun, diese Unterschiede sichtbar zu machen. Wir konnten aber auch feststellen, daß die Ausbildung dieser Strukturen nicht, wie bisher angenommen wurde, eine spontane ist, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Dies ist aus Abb. 3a und b, die von derselben Stelle des Präparates stammen, welches ungestört unter dem Mikroskop gelassen wurde, klar zu sehen.

Wir glauben, daß die Ursache für diese Änderung in der Formart der Ablagerungen auf Synärese der niederen Molekulargewichte und des Lösungsmittels sowie der Gestalt der Moleküle beruht. Diese Beobachtung beweist deutlich, daß man die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie, zumindest soweit sie sich auf die Untersuchung von Lyogelen beziehen, mit einigem Vorbehalt aufnehmen muß. Ein direkter Beweis für diese Auffassung ist die Tatsache, daß die auf dem Gelanteil beruhenden Fäden im Elektronenmikroskop oft reißen und vollkommen verhärteten, während dies unter dem Ultramikroskop nicht der Fall ist.

Wir fanden eine weitere Unterstützung für diese Auffassung bei der Untersuchung von Fettsäuresalzen. Auch diese Substanzen ergaben im Elektronenmikroskop Fäden mit dornenartigen Auswüchsen. Wir haben nun gefunden, daß diese Dornen sich erst nach sehr langer Lagerung durch Reißen der Fäden ausbilden. In diesem Falle nehmen wir an, daß die Seifenmoleküle erst völlig ungeordnet vorliegen und erst allmählich in eine mehr geordnete Lagerung übergehen. Diese Auffassung steht auch mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß Seifenmoleküle in einer Lösung sich nur langsam in der Oberfläche orientieren. Studien an sogenannten Kationenseifen haben ebenfalls den Wert dieser neuen Methode bewiesen, da sie die Unterschiede in der Filmbildung direkt vor Augen führt. —

Jetzt möchte ich auf ein Gebiet hinweisen, welches bis vor nicht allzulanger Zeit nur vom rein theoretischen Standpunkt aus interessant war.

Im Jahre 1935 schrieb *Herbert Freundlich* ein kleines Buch in englischer Sprache über *Thixotropie*<sup>4</sup>. Er zeigt darin eine Serie von Potentialkurven (Abb. 4). Hierbei übergeht er aber die Gelkurve vollkommen. Tatsächlich entspricht die mit „Thixotropie“ bezeichnete Kurve einem echten Gel. *Freundlich* nahm damals an, daß man es mit sehr labilen Systemen, die zwischen einem stabilen Sol und einem Koagulum liegen, zu tun hat. Sofort, nachdem ich die Broschüre erhielt, versuchte ich, als langjähriger Mitarbeiter, *Freundlich* auf seinen Irrtum aufmerksam zu machen. Ganz kurz darauf berichtete der Holländer *C. Hamaker* über

<sup>4</sup> *H. Freundlich, Thixotropy. Paris: Hermann et Cie. 1935.*

die Anwendbarkeit der *van der Waals-London-Potentialkurven* zur Erklärung solcher Phänomene, wie Stabilität, Gelierung, Thixotropie und Koagulation. Wenn man, wie in Abb. 5 gezeigt wird, die Anziehung (*A*) und die Abstoßung (*R*) vereinigt, so erhält man Kurve *T*. Dies entspricht der Thixotropie, während Kurve *T'* einem Gel entspricht. Dies entspricht auch der mathematischen Behandlung thixotroper Gele, die zeigt, daß die einzelnen Teilchen, wie die

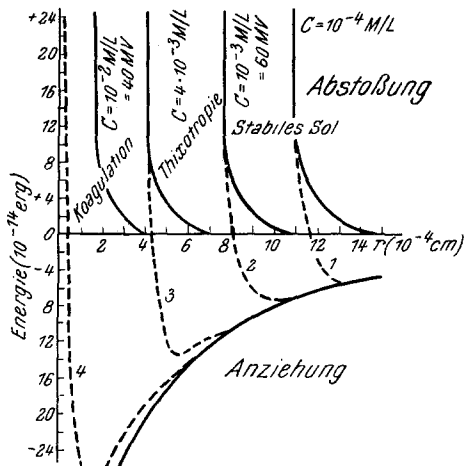


Abb. 4. H. Freundlich's Potential-Energie-Kurven.

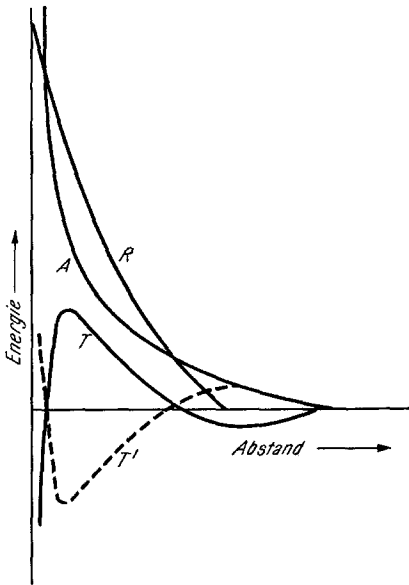


Abb. 5. Besonderer Fall der Potential-Energie-Kurven. Die Kurven schneiden sich zweimal; die Kurve *T* entspricht der Thixotropie. (C. Hamaker.)

Ionen in einem Kristall, ziemlich weit voneinander liegen. Dies stimmt mit eingehenden ultramikroskopischen Studien überein<sup>5</sup>. *Freundlich* schrieb in seinem Büchlein auch, daß man zur Erzielung thixotroper Suspensionen von natürlichem Bentonit Konzentrationen von zumindest 10 zu 20% in Wasser haben muß. Über 20% läßt sich das Gel nicht mehr verflüssigen. Hierbei scheint er übersehen zu haben, daß ein Na-Bentonit, wenn er rein ist, nach Zusatz von etwas Natronlauge schon bei einer Konzentration von 0,05% ein thixotropes Gel gibt, und daß man hierzu keinen Ca-Bentonit verwenden darf<sup>6, 7, 8, 9</sup>.

<sup>5</sup> E. A. Hauser, Kolloid-Z. 111, 103 (1948).

<sup>6</sup> R. E. Grim, Clay Mineralogy. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1953.

<sup>7</sup> E. A. Hauser, Silicic Science. New York: D. Van Nostrand Co., Inc. 1955.

<sup>8</sup> R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Ithaca, New York: Cornell University Press. 1955.

<sup>9</sup> C. E. Marshall, The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. New York: Academic Press, Inc. 1949.

Ein Gebiet, das sowohl vom wissenschaftlichen als auch praktischen Standpunkt aus Interesse hat, ist die *Strömungsdoppelbrechung* von stark verdünnten Na-Bentonitsolen. Wenn man ein solches Sol, welches anisometrische Teilchen hat, zwischen gekreuzten Nicolprismen oder Polaroidgläsern betrachtet, sieht man gar nichts. Sobald das Sol aber in Bewegung gesetzt wird, kann man die Strömungsdoppelbrechung der plättchenartigen kolloiden Tonteilchen sofort bemerken. Dies ist aus Abb. 6 deutlich zu sehen<sup>7, 8, 9</sup>.

Wenn man sich besonders für die Turbulenz in Flüssigkeiten gegenüber Objekten bei geringer Fließgeschwindigkeit interessiert, dann kann

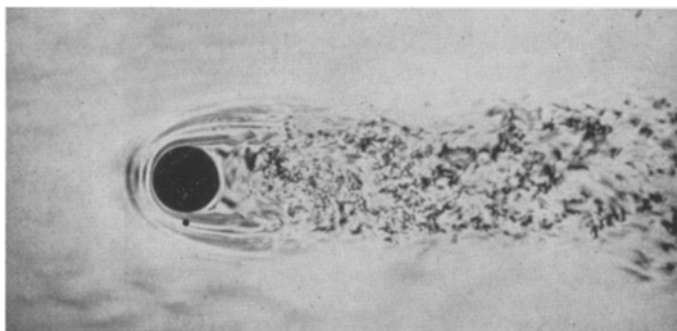


Abb. 6. Strömungsdoppelbrechung von reinem, stark verdünntem Bentonitsol. (Die Farbe des Sols beruht auf der Strömungsgeschwindigkeit.)

man diese Erscheinung mit dem verdünnten Na-Bentonitsol bequem studieren.

Ein Gebiet, welches vor allem in den letzten Jahres besonderes Interesse gefunden hat, ist die Bestimmung der *Oberflächenspannung* verdünnter Lösungen oberflächenaktiver Substanzen unter *verschiedenen Temperaturen* und *Drucken*. Hierfür wurde schon vor Jahren die sogenannte „Methode des hängenden Tropfens“ entwickelt (Abb. 7, 8). Es ist jetzt möglich zu zeigen, wie die Temperatur und der Druck die Oberflächenspannung beeinflussen. Ferner war es so auch möglich zu zeigen, daß eine gewisse Zeit nötig ist, bevor die Oberfläche der Lösung in Ruhe kommt.

Ein Gebiet, welches vor allem auf Effekten der Oberflächenspannung beruht, ist die *Herstellung stabiler Emulsionen*. Um eine wirklich stabile Emulsion, Öl in Wasser, oder Wasser in Öl, herzustellen, muß man ein Emulgiermittel benützen, welches die zu emulgierende Phase, Wasser oder Öl, benetzt. Solche Substanzen, für die mein verstorbener Freund Prof. Dr. *James W. Mc Bain* den Ausdruck „Kolloid-Elektrolyt“ eingeführt hatte, sind Kolloide. In seinem letzten Buch, „Colloid Science“,



schrrieb er folgendes über Seifen und andere kolloide Elektrolyte: „Kolloide Elektrolyte gehören zu den meistverbreiteten Kolloiden. Sie zeigen in

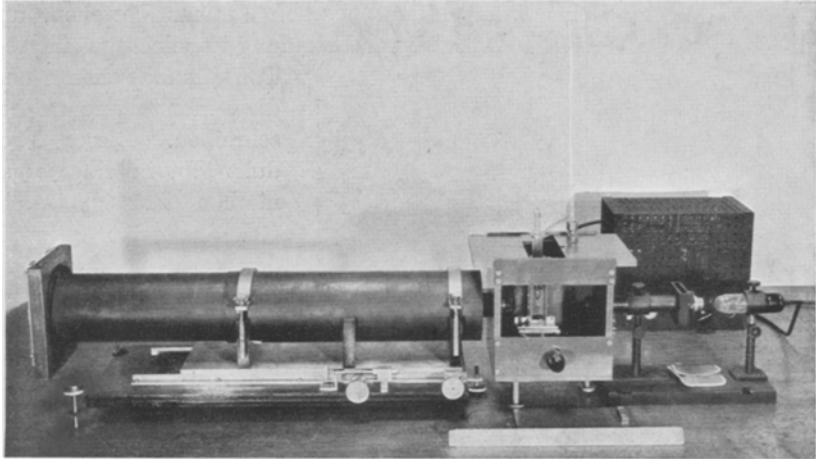


Abb. 7. Hängender Tropfen-Apparat. Rechts: Lichtquelle und Kameraverschluß; Mitte: Druck- und temperaturkontrollierbarer Tropfenbilder; links: Photographischer Apparat mit Mikroskopobjektiv.

wäßrigen Lösungen sowohl die Eigenschaften von Kolloiden als auch von Elektrolyten. Als ich 1912 diese Stoffklasse definierte, erklärte ich, daß eines der Ionen eines Elektrolyten jetzt durch ein elektrisch geladenes Kolloidteilchen ersetzt worden ist. Viele sind assoziierte Kolloide; das heißt, die kolloiden Teilchen wurden durch Assoziation der Ionen, vor allem der kapillaraktiven, gebildet.“

Indischer Glimmer und Bentonit zeigen chemisch eine große Ähnlichkeit, aber nicht kristallographisch. Vor mehreren Jahren gelang es einem Kolloidwissenschaftler, durch seine Kenntnis der beiden Mineralien sozusagen synthetischen Glimmer herzustellen<sup>7</sup>. Der ursprüngliche Bentonitfilm ist in Abb. 9 zu sehen. Vermutlich der deutlichste Beweis, den man heute dafür geben kann, daß die Kolloidwissenschaft sich nur

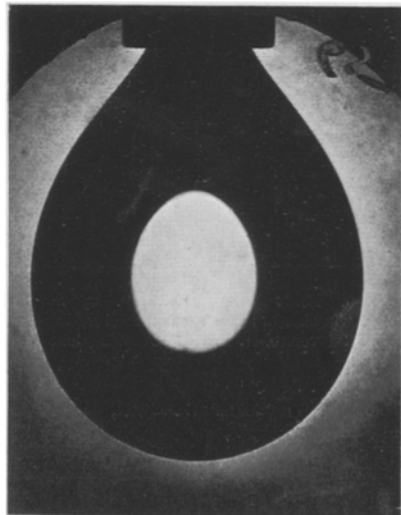


Abb. 8. Hängender Tropfen — Benzol. Oberflächenspannung 28,1 Dyn/cm.

auf die Oberfläche einer Substanz bezieht, ist eine international patentierte Erfindung<sup>7</sup>. In dem grundlegenden amerikanischen Patent findet man folgende Worte: „Die Verbindungen können aus Salzen von aliphatischen, cyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminen bestehen, um nur einige zu nennen. Ein Zweck dieser Erfindung ist, einen geänderten

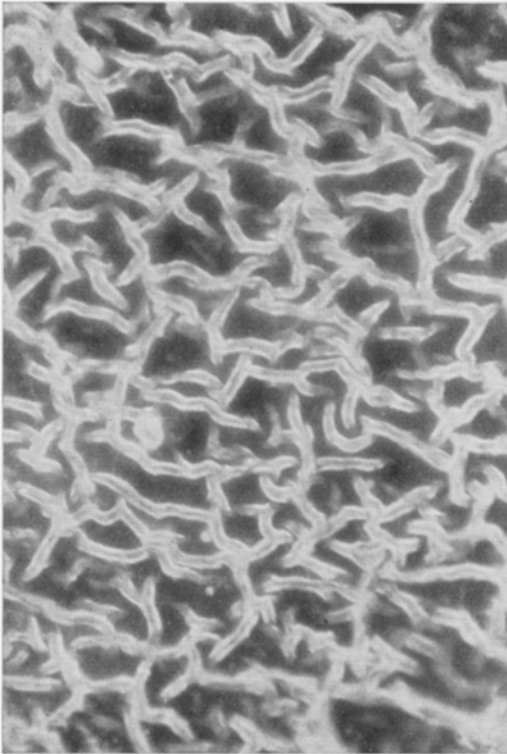


Abb. 9. Bentonitfilm „Alsifilm“. Diese Mikrophotographie zeigt, wie sich die Tonteilchen zu einem zusammenhängenden Film verwoben haben. Ursprüngliche Vergr. 550×.

ton herzustellen und diese Herstellung zu beschreiben. Dieses Produkt gibt in einer organischen Flüssigkeit ein Gel, das heißt, es quillt darin erheblich, wie z. B. in Nitrobenzol.“ Der Hauptanspruch lautet: „Ein Kation-substituierter Ton, der ursprünglich einen Basenaustausch von mindestens 25 hatte, in dem das austauschbare anorganische Kation gegen ein Oniumkation ausgewechselt wird . . .“

Abb. 10 zeigt das Gelvolumen des organophilen Tones, nachdem er in 3 organischen Lösungsmitteln dispergiert worden war. Dieses Produkt, welches von der National Lead Company unter dem Namen „Bentone“ erzeugt wird, findet auf vielen Gebieten Anwendung, wie z. B. als Zu-

satz zu Schmiermitteln, als verstärkender Füllstoff für Gummi und für viele andere Zwecke. Nitrobenzol und Benzol geben den höchsten Basenaustausch von 100 Milliäquivalenten für 100 g Ton. Dies beweist, daß die Reaktion vollständig erfolgte.

Ultramikroskopie und Elektronmikroskopie sind heute für Kolloidwissenschaft ebenso unersetzlich wie eine genaue Kenntnis der *elektrischen Ladung der kolloiden Teilchen*, *Differential-Thermoanalyse*, *Röntgenstudien* und viele andere Oberflächenprobleme.

Wenn man ein Kieselsäuregel ultramikroskopisch betrachtet, so findet

man nur mehr oder minder runde Teilchen. Sobald man aber dasselbe Präparat mit dem Elektronmikroskop untersucht, findet man, wie in

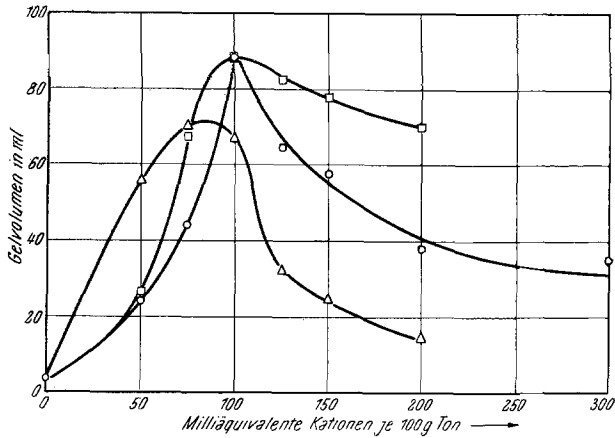


Abb. 10. Gel-Volumen organophiler Tone in Nitrobenzol (Kreis), Benzol (Quadrat) und Isoamylalkohol (Dreieck) gegen Milläquivalente von Kationen für 100 g Ton.

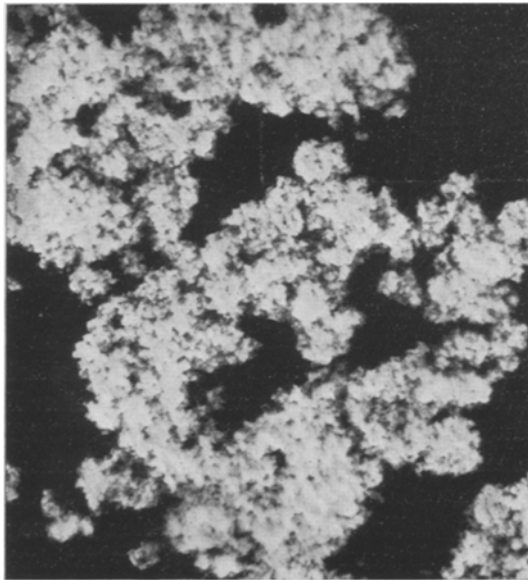


Abb. 11. Elektronen-Mikrobild von Silika-Gel. Ursprüngliche Vergr. 10000 × (F. G. Rowe).

Abb. 11 zu sehen ist, daß man es hier mit sehr kleinen, aggregierten Teilchen zu tun hat. Der Ton Kaolin ergibt im Elektronmikroskop ein Bild,

welches einem hexagonalen Kristall entspricht (Abb. 12). Im Gegensatz hierzu zeigt der Ton Halloysit nur fadenartige Gebilde (Abb. 13).

Röntgenoskopische Untersuchungen haben den Kolloidwissenschaftlern oft die Gelegenheit gegeben, mehr über die Struktur verschiedener Substanzen zu lernen als sonst möglich gewesen wäre. Von ebensolcher Bedeutung ist für uns, vor allem auf dem Tongebiet, die genaue Anwendung der Differential-Thermoanalyse. Das gleiche gilt auch für die Bestimmung des Kationenaustausches im Vergleich zur Wasserstoffionenkonzentration.

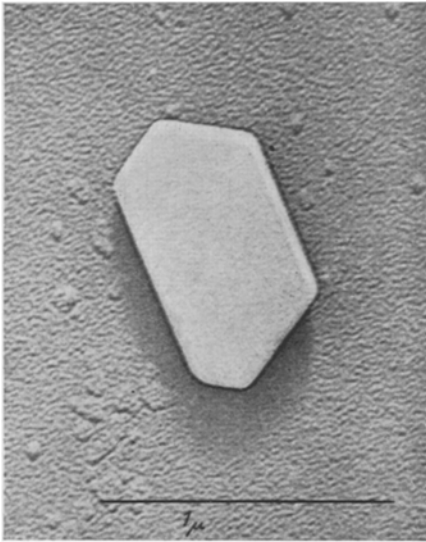


Abb. 12. Elektronen-Mikrobild von Kaolin mit Schattenmethode.

Von besonderer Bedeutung, sowohl wissenschaftlich als auch industriell, sind die *Polymerisation* und *Kondensation* von Orthokieselsäure<sup>10</sup>.

Der Vorgang der Polymerisation des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Moleküls führt zu Einheiten, in welchen das  $\text{Si}^{4+}$ -Ion oktaedrisch von 6 OH-Ionen umgeben ist. Im anhydritischen Siliziumoxyd ist jedes  $\text{Si}^{4+}$  tetraedrisch von 4  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben, von denen jedes mit 2 Siliziumionen verbunden ist. Die Polymerisation bezieht sich auch auf die gegenseitige Beeinflussung dreidimensionaler Gruppen. Wir wollen versuchen, ihre wichtigsten Merkmale

schematisch zweidimensional zu beschreiben. Abb. 14 gibt eine schematische Darstellung der Additionspolymerisation und der folgenden Kondensationspolymerisation von Orthokieselsäuremolekülen. (I) zeigt ein  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Molekül, wie es entweder aus einer Natriumsilikatlösung oder durch Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$ - oder  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -Molekülen entsteht. In einer wässrigen Lösung ist ein solches Molekül hydratisiert; infolge ihres polaren Charakters werden Wassermoleküle zu besserer Abschirmung seines positiven Feldes vom Kation angezogen. (II) stellt schematisch ein Kieselsäuremolekül mit zwei hydratisierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen dar. Die Anzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, welche nahe genug an das  $\text{Si}^{4+}$ -Ion herankommen können, ist durch ihren Raumbedarf und durch die Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen orientierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen begrenzt.

<sup>10</sup> W. A. Weyl und E. A. Hauser, Kolloid-Z. 124, 72 (1951).

Infolge ihrer niedrigeren Polarisierbarkeit können  $H_2O$ -Moleküle das Feld des  $Si^{4+}$ -Ions nicht so wirksam abschirmen wie die gleiche Zahl

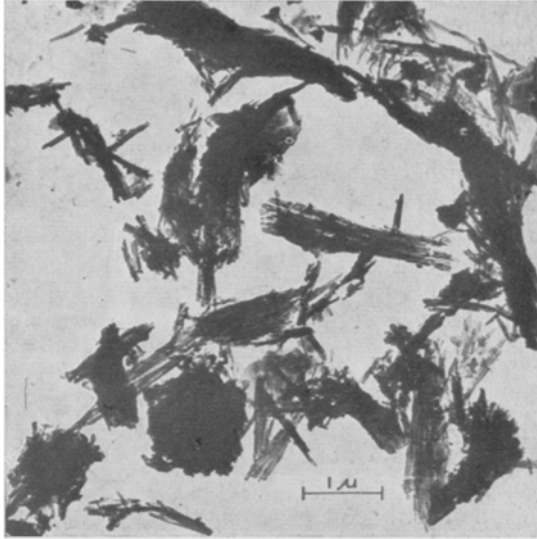


Abb. 13. Elektronen-Mikrobild von Halloysit (American Petroleum Inst.).

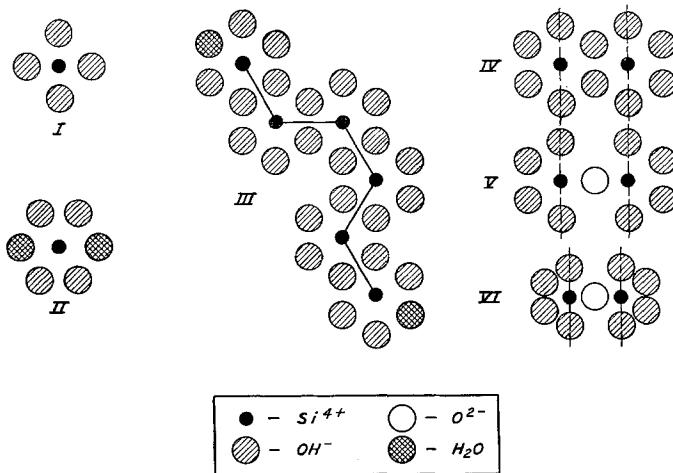


Abb. 14. Kondensationspolymerisation von Orthosilikatsäure. IV-VI erklärt Kondensation und die Synärese des Teilchens.

der stärker polarisierbaren  $OH^-$ -Ionen. Zwei Einheiten des Typs II werden wahrscheinlich ein Dimeres durch gemeinsame Beanspruchung

zweier ihrer OH<sup>-</sup>-Gruppen bilden. Diese Art der Polymerisation kann sich fortsetzen und führt zu kettenartigen Molekülen (III), da ihre Endglieder nicht völlig koordiniert sind und sie ihren Koordinationsbedarf dadurch befriedigen können, daß sie mit weiteren monomeren Si(OH)<sub>4</sub>-Molekülen reagieren. Die sich ergebende Kette ist höchstwahrscheinlich nicht gestreckt, sondern nimmt eine statistische Form an. Die Länge der Ketten oder die Größe der „Makromoleküle“ hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. von der Polymerisationsgeschwindigkeit, dem pH der Lösung, der Konzentration an Kieselerde, der Temperatur und der Anwesenheit fremder Moleküle.

Die Bildung dieser kettenartigen Moleküle und vor allem die Nähe der OH<sup>-</sup>-Gruppen zu den Feldern von zwei Si<sup>4+</sup>-Ionen ermöglicht eine zweite Reaktion, nämlich *Kondensation*, im Kieselsäuremolekül. (IV) stellt zwei aneinander grenzende Gruppen in einer Polymerkette dar. Die Abspaltung von Wasser von zwei OH<sup>-</sup>-Gruppen führt zu (V), das heißt zu einer Gruppierung, in welcher zwei Si<sup>4+</sup>-Ionen durch ein O<sup>2-</sup>-Ion aneinander gebunden sind. Diese Reaktion erniedrigt die Energie des Systems teils durch die Bildungswärme von Wasser und teils infolge des Ersatzes von zwei OH<sup>-</sup>-Gruppen durch ein O<sup>=</sup>-Ion, das eine höhere Polarisierbarkeit besitzt. Diese Kondensation verkürzt die Si<sup>4+</sup>-Si<sup>4+</sup>-Entfernung (VI), ein Phänomen, welches so lange von nebensächlicher Bedeutung ist, als das Molekül klein und beweglich ist. Sobald aber der Polymerisationsvorgang so weit vorgeschritten ist, daß die Kieselsäurelösung geliert, verursacht die Kondensation Spannungen in der Kette.

Um den Mechanismus der Bildung wirklich zu verstehen, muß man sich darüber im klaren sein, daß man es mit zwei grundlegend verschiedenen Reaktionen, nämlich mit einer Polymerisation und einer Kondensation, zu tun hat. Die erste Reaktion führt zur Bildung von „Makromolekülen“ und die Kondensation führt zu mechanischen Spannungen. Moleküle unter Spannung haben eine höhere Reaktionsfähigkeit als die ungespannten. Die Verkürzung der Silikatkette kann zur Synärese führen. —

Der beste Beweis dafür, daß Kolloidwissenschaft auch in Gebiete gehört, die mit physikalischer Chemie nicht direkt zusammenhängen, ist vielleicht in der modernen *Medizin* zu finden<sup>11, 12, 13, 14, 15, 16</sup>.

<sup>11</sup> A. J. Butt und E. A. Hauser, *Science* **115**, 308 (1952).

<sup>12</sup> A. J. Butt und E. A. Hauser, *T. N. England J. Med.* **246**, 604 (1952).

<sup>13</sup> A. J. Butt, J. Seifert und E. A. Hauser, *J. Florida Med. Assoc.* **40**, 173 (1953).

<sup>14</sup> E. A. Hauser, The colloidal nature of antibiotics. *Ann. New York Acad. Sci.* **53**, 18 (1950).

<sup>15</sup> E. A. Hauser und D. S. le Beau, *Kolloid-Z.* **132**, 78 (1953).

<sup>16</sup> E. A. Hauser und G. J. Marlowe, *J. Physic. Chem.* **54**, 1077 (1950).

Während des im Juni 1948 abgehaltenen Colloid Symposiums der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft wurde in einem Vortrag auch Penicillin als kolloider Elektrolyt klassifiziert. Dabei waren die Molekulargewichte von Penicillinlösungen sowohl auf Grund der Gleichung von *Einstein-Stokes* durch Bestimmung der Diffusionskonstante als auch durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt worden. Die so erhaltenen Molekulargewichte schwankten zwischen 312 und 490.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde der Schluß gezogen, daß Penicillinsalze in Lösung sich bezüglich ihrer Dissoziation wie gewöhnliche Elektrolyte verhalten. Die mit Natriumsalzen erzielten Resultate standen in Einklang mit denen, die man von einem Elektrolyten des Valenztyps 1 : 1 erwarten sollte, obwohl mögliche Abweichungen, beruhend auf der Größe der Ionen und auf gegenseitiger Beeinflussung, nicht von der Hand zu weisen sind.

Vor kurzem wurde festgestellt, daß der Zusatz von Penicillin eine Änderung in der elektrostatischen Ladung von Bakterien herbeiführt, doch wurden daraus keine weiteren Schlußfolgerungen gezogen. Es ist auch berichtet worden, daß die antibiotische Aktivität von Natrium-Penicillin ganz erheblich erhöht werden kann, wenn man ganz kleine Mengen Kobaltchlorid zu einer Lösung zusetzt.

Wenn man diese Resultate von einem kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet, muß man zugeben, daß sie nicht als eindeutige Beweise dafür gelten können, daß Penicillin in Lösung sich wie ein echter Elektrolyt verhält. Es erscheint deshalb angebracht, einige der kolloiden Eigenschaften des Penicillins einer Kritik zu unterziehen.

Selbst stark verdünnte Lösungen von reinem Penicillin G zeigen im Ultramikroskop einen *Faraday-Tyndall*-Kegel, der um so stärker wird, je höher die Konzentration der Lösung steigt oder je mehr die Temperatur erniedrigt wird. Wenn man zu 1 ccm einer Natrium-Penicillin-G-Lösung mit 15000 Einheiten 0,2 mg  $\text{CoCl}_2$  zusetzt, steigt die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen merklich an.

Oberflächenspannungsmessungen solcher Sole zeigten nicht nur, daß sie kapillaraktiv sind, sondern daß sie als kolloide Elektrolyte bezeichnet

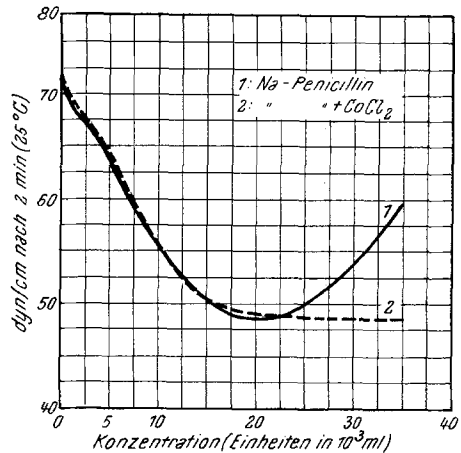


Abb. 15. Oberflächenspannung der Lösungen von Na-Penicillin mit Kobaltchlorid.

werden müssen, da die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurve das für solche Substanzen charakteristische Minimum aufweist.

Wenn man zu einer Lösung von 15000 Einheiten von kristallisiertem Natriumpenicillin G soviel  $\text{CoCl}_2$  zusetzt, daß dessen Konzentration im Endprodukt 0,2% entspricht, ändert sich die Oberflächenspannung nicht. Während aber eine Erhöhung der Konzentration des Penicillinsalzes einen Anstieg in der Oberflächenspannung bedingt, zeigt das Kobalt-penicillin einen weiteren Abfall (Abb. 15). Kurve 2 entspricht dem *Gibbs*schen Gesetz, nach dem eine positive Adsorption des Gelösten erfolgen muß. Die beste Erklärung für Kurve 1 ist, daß der Anstieg der

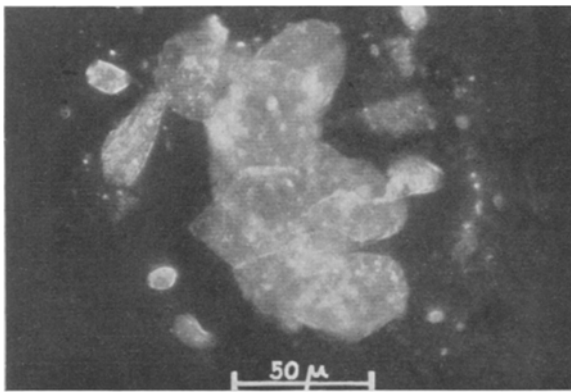


Abb. 16. Harnablagerung eines gesunden Mannes. Vergr. 550×.

Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration darauf beruht, daß Natriumpenicillin nicht völlig dissoziiert ist und daß die Dissoziation mit steigender Konzentration abnimmt.

Daß Penicillin tatsächlich an der Oberfläche der Bakterienzelle adsorbiert ist, konnte vor kurzem durch Anwendung eines Ultraviolett-mikroskops bewiesen werden. Bakterien, denen Penicillin in Lösung zugesetzt wurde, zeigten eine fluoreszierende Oberfläche. Gleichzeitig nahm die Intensität der Fluoreszenz des Dispersionsmittels ab.

Obwohl dieser Beitrag auf Penicillin beschränkt ist, möchte ich noch auf eine Feststellung hinweisen, da sie die Bedeutung für die medizinische Wissenschaft besonders klar vor Augen führt.

Lösungen von reinen Streptomycin-Kalziumchlorid-Komplexen zeigen keine Erniedrigung der Oberflächenspannung, obwohl ultramikroskopische Studien bewiesen haben, daß auch sie kolloide Sole sind. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß das Kalziumion zweiwertig und nur wenig hydratisiert ist. Durch Kupplung von Streptomycin mit einer kapillar-



aktiven Substanz konnte die antituberkulose Aktivität auf das über Tausendfache erhöht werden.

Wir haben genügend Hinweise für die Auffassung, daß die antibiotische Aktivität von Penicillin auf seinen kolloiden Eigenschaften beruht. Es erscheint daher nur logisch anzunehmen, daß die größte Wirksamkeit

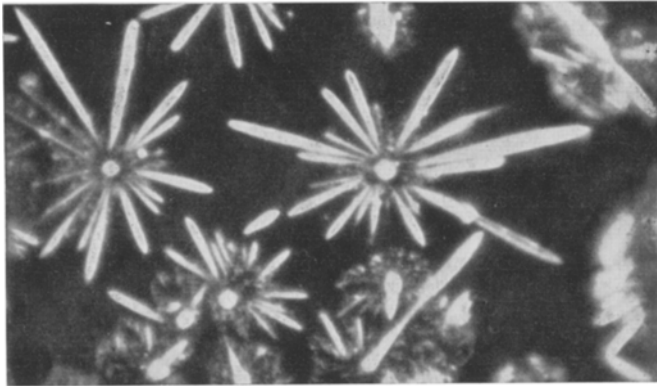


Abb. 17. Harnablagerung einer jungen Frau. Vergr. 550 $\times$ .

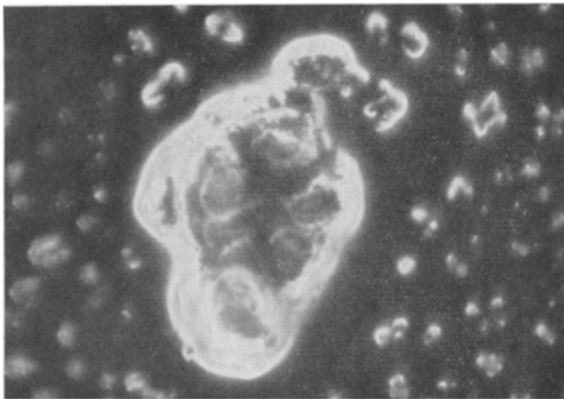


Abb. 18. Harn derselben Frau nach der Injektion. Vergr. 550 $\times$ .

nur erzielt werden kann, wenn eine möglichst starke Adsorption zu erreichen wäre, und wenn man Probleme, die sich auf die Wirkung von antibiotischen Mitteln beziehen, mehr als bisher vom kolloiden Standpunkt betrachtet. Darauf aufbauend ist vielleicht anzunehmen, daß viel stärkere antibiotische Mittel durch Synthese kapillaraktiver kolloider Elektrolyte hergestellt werden könnten.

Von besonderem Interesse für Mediziner dürfte die neueste Erklärung der Bildung von Nierensteinen und ihre Verhinderung sein<sup>11, 12, 13, 15</sup>. Harn muß vom kolloiden Standpunkt aus als eine starke, sogar übersättigte Lösung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten bezeichnet werden. Deshalb findet man darin höhere Löslichkeiten als man sonst erwarten könnte. Die wichtigsten organischen Verbindungen im Harn sind Harnstoff, Harnsäure und ihre Salze, welche durch Oxydation von Purinen entstehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Oberflächenspannung des Harnes von gesunden Männern im Durchschnitt 55,7 Dyn/cm entsprach, während dieser Wert bei Männern mit Nierensteinen durchschnittlich 64,4 betrug. Frauen, die im 2. bis 7. Monat schwanger waren, zeigten eine viel niedrigere Oberflächenspannung ihres Harnes als sonst. Dies ist besonders deutlich bei Frauen, die sonst Nierenbeschwerden hatten. Eingehende elektrophoretische Studien und ultramikroskopische Beobachtungen wurden auch gemacht. Die letzteren zeigten deutlich den Unterschied zwischen gesunden und kranken Menschen, wie aus Abb. 16, 17 und 18 zu ersehen ist. Das natürliche Schutzkolloid ist Hyaluronsäure, die sich in der Natur aus dem Enzym Hyaluronidase bildet. Herrscht an diesem Enzym Mangel, so kann man es injizieren und die schützende Säure wird dann vom Körper erzeugt.