

## VIII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft.

Frankfurt a. M., 9. bis 11. Juni 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig.

Hauptthema: Organische Chemie und Kolloidchemie.

Prof. Dr. K. H. Meyer, Ludwigshafen: „Räumliche Vorstellungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen und ihre Verwendung in der Chemie der Hochpolymeren.“

Die Vorstellung, daß den Ionen in den anorganischen Salzen und den verschiedenen Verbindungen gleiche Räume zukommen, daß sie sich verhalten wie Kugeln in einem gleichbleibenden Raum, hat sich sehr bewährt, und man konnte auf Grund dieser Vorstellung eine Reihe von Erscheinungen erklären, so den Wechsel der Koordinationszahl, die Isomorphie usw. Weit mehr noch kann man in der organischen Chemie von der Vorstellung Gebrauch machen, daß die Atome in den Molekülen sich in erster Annäherung wie starre aneinander gepackte Kugeln verhalten. Alle Methoden, mit denen man Aufschluß über die Abstände der Atome in Molekülen erhalten kann, ergeben, daß benachbarte Kohlenstoffatome in den verschiedenartigsten Verbindungen stets den gleichen Abstand besitzen, auch durch die Röntgenanalyse, und die neuen Untersuchungen von Debye an Gasen sowie die Untersuchungen von Mark und Wirl haben dazu geführt, daß stets die gleichen Entfernungen der Atome voneinander anzunehmen sind. Wie bei Kohlenstoff kann man auch den Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen bestimmte Radien ihrer Moleküle zuschreiben und kommt so dazu, für die Formeln der organischen Chemie räumliche Modelle aufzustellen zu können, wie die von Bragg eingeführten Molekülmodelle, von denen Vortr. eine Reihe bespricht, so das räumliche Modell der Glucose nach Haworth, das Modell der Cellobiose, die man aus zwei um 180° gegeneinander verdrehte Glucosereste sich aufgebaut denkt, oder das Modell der Laurinsäure. Diese Modelle geben nur Aufschluß über die Form der Moleküle. Sie lassen sich noch präzisieren durch Aussagen über die zwischenmolekularen Kräfte, die die Moleküle im Kristallverband und in der Flüssigkeit zusammenhalten. Vortr. geht des näheren auf die Van der Waalschen Kräfte ein, die sich additiv verhalten. Jeder Gruppe im Molekül kommt ein bestimmtes Inkrement der Molekularkohäsion zu, und durch Addition dieser einzelnen Inkremente kann man z. B. die Verdampfungswärme des ganzen Moleküls berechnen. Diese Additivität ermöglicht eine Reihe von Schlüssen. Wenn wir mit steigendem Molekulargewicht eine Zunahme der Van der Waalschen Kräfte und der Verdampfungswärme erwarten können, so kann man umgekehrt aus der Verdampfungswärme bzw. dem Siedepunkt Rückschlüsse auf die vorhandenen Kräfte ziehen. Diese durch die Aussagen über die Kräfte erweiterten Modelle bilden eine Vertiefung der Strukturlehre. Man kommt zu dem Schluß, daß Verbindungen mit hohen Siede- oder Schmelzpunkten nicht niedrig molekular sein können. Dies ist eine Stütze der Theorie von Staudinger, daß den Produkten vom Typ der Cellulose hohe Molekulargewichte zukommen müssen. Viele durch die Strukturlehre allein nicht verständlichen Eigenschaften der chemischen Verbindungen lassen sich aus dem Feinbau und den Kräften verstehen, so die Kristallform, Besonderheiten der Kristallkraft, die Oberflächenaktivität, die Dichte, die Assoziation in Lösung. Von viel größerem Wert sind diese Erkenntnisse in der Chemie der Hochmolekularen, wo sie zum Verständnis der schon vorher bekannten Röntgendiagramme der Cellulose, des Kautschuks, der Seide führten. Sie brachten die Diagramme in Einklang mit der von der alten Strukturlehre stets und in neuerer Zeit besonders von Staudinger verfochtenen Anschauung, daß in diesen hochmolekularen Stoffen sehr lange Moleküle (Hauptvalenzketten) vorliegen. Man kann auf Grund dieser Modelle den Aufbau der Cellulose, des Kautschuks, der Seide, der Stärke erklären und den Unterschied im Verhalten von Stärke und Cellulose. Das Modell erklärt auch die Festigkeit des Fadens quer zur Faserrichtung und die verringerte Festigkeit längs der Faserrichtung. Auch andere Eigenschaften, wie die Quellung und Lösung dieser hochmolekularen Stoffe, stehen im guten Einklang mit diesen

Molekülmodell, ebenso die Doppelbrechung und optische Eigenschaften. Auf Grund der räumlichen Vorstellungen kann man auch über die Elastizität des Kautschuks sich eine Vorstellung machen und kommt zu der Annahme, daß die Elastizität auf innermolekularen Eigenschaften der Kautschukmoleküle beruht, die die Tendenz haben, sich zu verkrümmen. Die gleichen Vorstellungen, die man für den gedehnten und ungedehnten Zustand des Kautschuks entwickelt hat, kann man auch bei einem biologischen Gewebe, bei der Sehne anwenden. Wie der gedehnte Kautschuk zeigt auch die Sehne ein Röntgendiagramm, das beim Erhitzen verschwindet. Die Sehne wird wie der Kautschuk elastisch, wie beim Kautschuk sinkt die Reißfestigkeit im gedehnten Zustand auf ein Zehntel der ursprünglichen. Wenn wir für die Erscheinungen die gleiche Erklärung annehmen wie für den Kautschuk im amorphen und kristallisierten Zustand, d. h. im ungedehnten und gedehnten Zustand, daß nämlich in einem Fall parallel gelagerte Hauptvalenzketten, im anderen Fall aber eingerollte Hauptvalenzketten vorliegen, dann folgt daraus, daß nicht nur die Kohlenwasserstoffkette, sondern auch die Eiweißkette ihre Formen verschieden wählen kann, je nach äußeren Umständen. Man kann annehmen, daß im gedehnten Muskel parallel gelagerte Eiweißketten, in kontrahierten Muskeln eingerollte Ketten vorhanden sind. Dahin weisen auch die Beobachtungen der Doppelbrechung. Diese Erscheinung kann man mit der Muskelfunktion in Zusammenhang bringen. Die Tendenz, sich einzurollen, kann nicht im Muskel selbst vorliegen, sondern die gestreckte oder die verkürzte Form wird gewählt je nach der Reaktion der Umgebung. Die Glieder der Kette verhalten sich in alkalischer oder saurer Lösung verschieden. Nun hat der Organismus die Fähigkeit, die Reaktion zu wechseln, und kann so die Kontraktion und Dilatation des Muskels hervorrufen. Dieses Verhalten der Eiweißkörper ist auch von ausschlaggebender Bedeutung für den Organismus. Gestrecktes Eiweißmolekül wird mehr Wasser binden können als ein gekrümmtes, kontrahiertes Molekül. Auch der Vorgang der Sekretion dürfte im Zusammenhang mit der Formänderung des Eiweißmoleküls stehen. Vortr. weist auf die Untersuchung von Pauli hin, welcher zeigte, daß Viscositätsänderungen von Eiweißlösungen mit der Wasserstoffionenkonzentration zu erklären sind durch verschiedene Wassermengen, die gebunden sind; beim isoelektrischen Punkt wird immer die kleinste Wassermenge gebunden. Über den molekularen Feinbau pflanzlicher und tierischer Gewebe kann man annehmen, daß sicherlich in allen pflanzlichen und tierischen Geweben lange Moleküle vorhanden sind, die durch Molekularkohäsion aneinander haften. Die Pflanzengewebe haben meist eine andere Festigkeit als die tierischen Gewebe. —

Prof. H. Staudinger, Freiburg: „Organische Chemie und Kolloidchemie.“

Während Graham noch für das besondere Verhalten der kolloidlöslichen Stoffe einen besonderen Bau dieser Substanzen annahm, stellte man später fest, daß jede Materie durch geeignete Dispersion in den kolloidalen Zustand gebracht werden kann, daß dieser also nur einen speziellen Verteilungszustand der Materie darstellt. Man kann aber nur die Suspensioide und Emulsoide so behandeln. Die organischen Kolloide sind anders gebaut, hier spielt das Lösungsmittel eine besondere Rolle. Als man von den lyophilen Kolloiden zuerst die Konstitution der Seifen und der kolloidlöslichen Farbstoffe aufgeklärt hatte, kam die Anschauung auf, daß die Kolloidteilchen der hochmolekularen organischen Stoffe einen micellaren Bau besitzen, eine Anschauung, die besonders von K. H. Meyer und H. Mark vertreten wird. Vortr. hat dagegen die Auffassung, daß gerade bei organischen Verbindungen infolge der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs so große Moleküle existieren können, daß das Molekül mit den primären Kolloidteilchen identisch ist. Diese Auffassung ist für viele und für die wichtigsten organischen Kolloide zutreffend: für Kautschuk, Polystyrol und für Polysaccharidderivate, ist sie weitgehend erwiesen. Es wird ein wichtiges Gebiet der organischen Chemie, den Bau, die Größe und die Umsetzung dieser Kolloidmoleküle aufzuklären. So wird auch die Kolloidchemie in einem ihrer bedeutendsten Gebiete ein Teilgebiet der organischen Chemie werden. Bisher ist diese Gruppe von Kolloiden im Sinne der organischen Strukturlehre noch relativ wenig bearbeitet wor-

den. Die Molekülkolloide lassen sich in einzelne Gruppen einteilen: einmal nach ihrer Größe in Hemikolloide und Makromolekülkolloide (Eukolloide). Die besonderen Eigenschaften der Eukolloide werden heute auf Grund der Kenntnis der Hemikolloide verständlich. Eukolloide geben in der Regel keine normalen Lösungen (Sollösungen), sondern Gellösungen, in denen der Wirkungsbereich der Kolloidmoleküle größer ist als das zur Verfügung stehende Volumen. Eine weitere Einteilung ist stofflicher Natur. Es existieren die Gruppen der rein homöopolaren Molekülkolloide, z. B. Kautschuk, weiter der Molekülkolloide, die koordinative Bindungen eingehen können, wie z. B. Polysaccharide, Polyvinylalkohole und endlich die Molekülkolloide mit heteropolarem Charakter, z. B. Polyakrylsäure, Kautschukphosphoniumsalze und Eiweißstoffe. Dabei ist es nicht lediglich eine Nomenklaturfrage, ob man von Kolloidmolekülen oder -micellen spricht, sondern es besteht zwischen beiden Auffassungen ein tiefgreifender Unterschied. Veränderungen in der Viscosität der Lösungen beruhen nach der einen Auffassung in einem Abbau der Moleküle, nach der anderen in einer Veränderung der Micellen. Durch Viscositätsmessungen ist es heute möglich, über Form und Größe der Kolloidmoleküle Aufschluß zu erhalten, wenn polymerhomologe Reihen von Verbindungen bekannt sind, wie beim Kautschuk und Polystyrol. Vortr. legt seine Vorstellungen über den Bau des Kautschuks dar, den er als großes Molekül, nicht als micellar gebaut auffaßt. Vortr. hat die Polystyrole näher untersucht und hat durch Reduktion festgestellt, daß erstaunlich große Moleküle existieren können, die in einer langen Kette zusammengesetzt sind. Würde es sich um Micellen handeln, dann würden die Einheiten nicht erhalten bleiben. Vortr. hat dann den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargröße untersucht und hierbei festgestellt, daß die Viscosität gleich konzentrierter Lösungen mit wachsender Molekulargröße steigt. Untersuchungen über die relative Viscosität, die Viscositätskonzentrationskonstanten bei Cellulose und Kautschuk führen Vortr. zu der Ansicht, daß stets Moleküle und nicht Micellen vorhanden sein müssen. Die Gruppe von Kolloiden, die durch große Moleküle charakterisiert sind, ist nach Auffassung des Vortr. abzutrennen von den Micellkolloiden, diese bezeichnet er als Molekülkolloide. Jedenfalls gibt die Untersuchung der synthetischen Produkte, insbesondere der Styrole, einen Einblick in die Natur der kolloidalen Lösungen und des Molekulargewichts der Kolloide. —

Prof. H. Mark, Ludwigshafen: „Über die hochpolymeren Substanzen im dispergierten Zustand.“

Vortr. betrachtet kritisch die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet und erörtert, wie weit man den Extrapolationen trauen kann, und wie weit sie als Arbeitshypothese anzusprechen sind. Bisher sind quantitative Berücksichtigungen der zwischenmolekularen Kräfte noch nicht möglich. Wir haben noch keine Theorie der konzentrierten Absorption. Vortr. erörtert, ob man quantitativ aus der Viscosität Schlüsse ziehen kann. Viscosität und Konzentration zeigen eine gewisse Wechselbeziehung, aber mit steigender Konzentration wächst die Viscosität überproportional. Ebensowenig lassen sich definierte Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht aufstellen. Die von Staudinger herangezogene Proportionalität zwischen relativer und spezifischer Viscosität und Molekulargewicht gilt wohl für die niedrig zusammengesetzten Körper, wie weit man aber im Gebiet der viel längeren Ketten extrapoliert kann, ist noch zweifelhaft. Auch die Fragen über die Micellen sind heute noch nicht allgemein zu beantworten. Vortr. glaubt, daß der Gegensatz, der sich in der Betrachtung der Dinge zwischen Staudinger und Meyer herausgebildet hat, vor allem dadurch bedingt ist, daß in dem einen Fall von hochmolekularen Stoffen ausgingen wurde, im anderen Fall von den kurzen Ketten, wo die Micellbildung sehr stark im Hintergrund ist. —

R. O. Herzog, Berlin: „Kinetische Vorgänge bei der Deformation hochmolekularer Verbindungen.“

Die Betrachtungsweise der Deformationseigenschaften fester Körper vom Standpunkt der Kontinuumstheorie des festen Zustandes versucht hier durch das Studium der Einkristalle, insbesondere der Metalle, vorzudringen. Von hier aus aber bis zu den mechanischen Eigenschaften der hochmole-

kularen organischen Verbindungen, die auf biologischem und nicht minder auf technischem Gebiete (Faserstoffe, Leder, Kautschuk) eine so bedeutende Rolle spielen, zu gelangen, erscheint nicht möglich. Um weiter zu kommen, ist es notwendig, das Gebiet zu unterteilen, und zwar in polykristalline und in flüssige Systeme. Praktisch sind wahrscheinlich Mischsysteme, und zwar von der Art, daß sich der Charakter des Systems mit dem Deformationszustand verschiebt, häufig. Eine systematische Deutung der elastischen Eigenschaften ist noch nicht möglich. Versuche, die O. Kratky und K. Eckling angestellt haben, führen zu der Auffassung, daß für die Natur der zeitlich verlaufenden plastischen Deformation Verunreinigungen, nämlich Natur und Menge des „Quellungsmittels“, eine ausschlaggebende Rolle spielen können. Die Deformation eines stark gequollenen Celluloseesters läßt sich auf Grundlage der Röntgenuntersuchung — jedenfalls in erster Näherung — als eine Drehung von stäbchenförmigen Teilchen, den Kristalliten, in einem zähen, eben durch die Quellung erweichten Zwischenmedium deuten. Wird hingegen ein wenig gequollener Filmstreifen gedehnt, wobei ein größerer Kraftaufwand zur Dehnung erforderlich ist, so treten bei nachfolgender Verseifung Effekte auf (Änderung der Gitterlagen, große Breite der Celluloseinterferenzen), für welche die obige einfache Deutung nicht mehr möglich ist und wo mit tiefergehenden Veränderungen, wie Gittergleitung, irreversiblen kolloidchemischen Prozessen (z. B. Änderung der Teilchengröße) usw. gerechnet werden muß. Hat man es mit einem flüssigen System zu tun, so ist die Analogie mit einer Flüssigkeit von normalem Molekulargewicht gegeben. Fortschritte der Formulierung auf diesem Gebiet machen es auch möglich, in der Darstellung der plastischen Eigenschaften hochmolekularer Flüssigkeiten vorwärtszukommen. Gemeinsam mit den polykristallinen Systemen ist, daß auch hier typisch „kolloidchemische“ Phänomene — Abhängigkeit von Teilchengröße und -form — für den sich hauptsächlich darbietenden Prozeß entscheidend sind. —

Wo. Pauli, Wien: „Konstitution und elektrochemisches Verhalten der Proteine.“

Vortr. erörtert das Verhalten der Proteine in Lösung und ihre elektrochemische Konstitution. In Proteinlösungen haben wir das Bestehen von Zwitterionen anzunehmen, und bei den Zustandsänderungen der Proteine spielen Zwitterioneneffekte eine Rolle. Vortr. verweist auf den gemeinsamen ampholytischen Charakter von Aminosäuren und Proteinen und die Bedeutung der peptidartigen Verkettung der Aminosäuren, die die Proteine aufbauen und in die die Proteine abgebaut werden können. Um die elektrochemische Konstitution der reinsten elektrolytfreien Eiweißkörper zu erklären, wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Vortr. bespricht die Neutralteilbildung, die Erscheinungen am isoelektrischen Punkt, die Reaktionsfolge der basischen bzw. sauren Gruppen im Proteinmolekül, um dann auf vergleichende Untersuchungen über die wechselseitige Beeinflussung der Oberflächenladungen des Proteinmoleküls einzugehen. Die bei den Proteinen gefundenen Zusammenhänge zwischen elektrochemischem Verhalten und Struktur werden vielleicht auch auf anderen Gebieten auffällig und befriedigend wirken können. —

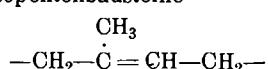
Prof. Kurt Heß, Berlin: „Über alle und neue Auffassungen der Cellulosekonstitution und ihre experimentellen Grundlagen.“

Die von den Zuckern abweichenden physikalischen Eigenschaften der Cellulose, ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihr thermisches Verhalten haben zu der Auffassung Anlaß gegeben, daß das Molekül der Cellulose aus zahlreichen glucosidisch verknüpften Glucoserenesten besteht. Man kann die Cellulose der Fasern entweder als Aggregate des Moleküls  $C_6H_{10}$  betrachten oder als chemisch Polymeres, das aus einer Anzahl von  $C_6$ -Komplexen besteht, die durch Sauerstoff verknüpft sind. Die natürliche Cellulosefaser zeigt starke Inhomogenitäten. Man kann ihre Eigenschaften daher nicht unmittelbar mit Fragen der chemischen Konstitution der Cellulose in Zusammenhang bringen, vielmehr muß in allen Fällen bei der exakten Beschreibung der Eigenschaften eines Cellulosepräparats ein durch die Organisierung des Ausgangsmaterials bedingter Einfluß bestimmt werden. Erst nach Beseitigung dieses Einflusses können die Eigenschaften der Präparate unter gegebenen Um-

ständen denen der chemischen, Reinsubstanz entsprechen. Vielfach ist der Quellungsvorgang der Fasern im Zusammenhang mit der Frage der Konzentration gebracht worden. Vortr. knüpft an den Feinbau der Cellulosefasern an und erörtert die Erscheinungen beim Übergang der Fasern in die Lösung. Die Quellung der natürlichen Faser und ihrer Derivate wurde untersucht, und zwar hat Vortr. insbesondere die Einwirkung und die Quellung der Faser in Kupferoxyd-ammoniak untersucht. Die Untersuchungen zeigten eine Abhängigkeit der Viscosität der Lösung vom Strömungsgesetz, und zwar geht die Abweichung vom Strömungsgesetz parallel mit den Lösungskurven und den Reinigungsprozessen, denen die Cellulose unterworfen wurde. Dies führte Vortr. zu der Folgerung, daß diese Abweichungen zurückzuführen sind auf die Organisation der Faser. Die Abhängigkeit der Ausbildung der Feinstruktur bei den Acetylcellulosepräparaten vom Lösungsmittel hat Vortr. dann zur Vorschrift für die Herstellung kristallisierter Acetylcellulose geführt, aber auch diese Präparate, die den Anforderungen der Homopolarität schon näherkommen, führen noch nicht zu einer Erklärung, wieviel  $C_6$ -Moleküle in der Cellulose zusammengefaßt sind. Um zu einer Konstitution der Cellulose zu kommen, wurden dann Versuche über die endständigen Gruppen durchgeführt. Die sehr komplizierten Vorgänge bei den verschiedenen Umsätzen führten Vortr. zu der Überzeugung, daß die Hauptvalenzkettentheorie die Verhältnisse zu einfach darzustellen sucht. Es muß berücksichtigt werden, daß die Cellulosefaser das komplizierte Gebilde eines natürlichen Wachstumsvorgangs ist, für das nicht die Anschauungen organischer Gebilde gelten können. Vortr. will damit nicht widerlegen, daß die Zahl der  $C_6$ -Moleküle sehr groß sein kann, er möchte nur die experimentellen Erscheinungen schärfer beleuchten. Er hat den Eindruck, daß die Verhältnisse komplizierter sind, als es den Anschein hat, und daß noch neues Versuchsmaterial notwendig ist, um die Erscheinungen weiter klären zu können. —

Prof. R. Pummerer, Erlangen: „Zur Konstitution des Kautschuks.“

Die physikalischen Methoden geben kein einheitliches Bild über die Kettenlänge der Naturstoffe, die wir untersuchen wollen. Das gleiche gilt auch für die Messungen der Viscositäten und noch mehr für die Messungen, die man mit osmotischen Methoden durchgeführt hat. Es fragt sich daher, ob man mit den physikalischen Methoden die Molekülgröße des Kautschuks wird ermitteln können. Um so wichtiger ist es daher, durch Verfeinerung der chemisch-analytischen Untersuchung den Fragen näherzukommen. Für die Konstitution des Kautschuksmoleküls kommen verschiedene Formulierungen in Frage, die — zunächst ohne Rücksicht auf die größere oder kleinere Zahl der Isopentenbausteine —



diskutiert werden. Bei einem großen Ringsystem aus Isopentengruppen (Harries) gibt es keine andersartigen Endglieder, wie wir sie hingegen bei einer langen offenen Kette antreffen müßten. Ein spezifisches Endglied könnte bei langer, sonst gleichmäßiger Kette zur chemischen Molekulargewichtsbestimmung dienen, wenn es besondere Additionsreaktionen zeigt oder ein besonderes Spaltstück mit Ozon liefert. Wäre der Kautschuk ein sehr hochmolekulares offenes Terpen, so müßte er als Endglied eine Isoprengruppe mit zwei konjugierten Doppelbindungen enthalten. Dies ist wegen der Art der UltraviolettabSORption des Kautschuks sehr unwahrscheinlich. Sie könnte aber durch intramolekularen Ringschluß verschwunden sein und ein anderes Endglied der Kette (etwa einen Sechsring) geliefert haben. Oder es können endständige Isoprengruppen mit anderen Kautschukmolekülen unter Ringbildung reagiert haben und dadurch verschwunden sein. Weitere Komplikationen und Molekülvergrößerungen können (sowohl bei der Ring- wie bei der Kettenformel des Kautschuks) durch reversible dimolekulare Vierringbildung an Stellen mit doppelter Bindung zustande kommen. Die angedeuteten Fragen können vielleicht durch peinlichste quantitative Aufarbeitung der Ozonierungsprodukte des Kautschuks entschieden werden. Die Auffassung von Harries, daß im Kautschuk ein nur aus Isopentengruppen bestehendes Ring-

system vorliegt, beruht auf der grundlegenden Feststellung, daß bei der Ozonisierung des Kautschuks an definierten Produkten ausschließlich Lävulinaldehyd bzw. -säure zu fassen waren. Er hat davon aber kaum 70% der Theorie, bezogen auf Kautschuk, isoliert. Deshalb mußte die Reaktion nochmals genauer studiert werden, was Vortr. zusammen mit seinen Mitarbeitern K. Gerlach und Gg. Ebermayr unternommen hat. Es gelang, die Ausbeute an definierten Spaltstücken auf über 90% der Theorie zu steigern. Lävulinsäure bzw. -aldehyd bilden neben wenig Bernsteinsäure wieder das Hauptprodukt. Außerdem wurden aber mehrere Prozente des Kautschukskeletts als Essigsäure wiedergefunden, deren Auftreten Harries übersehen hat, und Spuren von Aceton nachgewiesen. Die quantitative Erfassung des Acetons neben den anderen Spaltstücken ist noch nicht befriedigend gelöst. Auch ist noch nicht klar, ob die kleineren Spaltstücke mit weniger als 5 C-Atomen Rückschlüsse auf ein bestimmtes Endglied und die Molekulargröße gestatten. Keinesfalls aber kann man nach den jetzt vorliegenden Resultaten das Vorhandensein von Endgliedern, wie Harries es tat, verneinen. Alles ist vielmehr noch im Fluss, und viel reine chemische Arbeit muß noch geleistet werden. —

#### Einzeltvorträge.

Prof. Dr. E. A. Hauser, Frankfurt a. M.: „Über Mikromanipulationen an Latex im Dunkelfeld.“

Vortr. hat durch eine weitgehende Verfeinerung der Beobachtungsmöglichkeiten einige Erscheinungen aufzuklären können, die seinerzeit bei Anwendung normalen Hellfeldes nicht möglich waren. Obwohl Peterfi und Szegevari schon vor einigen Jahren eine Methode zur Ausführung von Mikromanipulationen im Dunkelfeld angegeben haben, wies diese eine Serie von Nachteilen auf, welche ihre Anwendung an Kautschukmilchsäften praktisch ausschloß. Erst der kürzlich von der Firma E. Leitz herausgebrachte Dunkelfeldkondensor für Mikromanipulationen hat ein einwandfreies Arbeiten ermöglicht. Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Einzelteilchen von Hevea-Latex weist im Zustande der Dispersion eine zähe, schwer durchstoßbare, aber auch schwer deformierbare Oberfläche auf. Beim Durchstoßen der Oberfläche mit der Mikronadel gelingt es, die nach innen zunehmend dünner werdende Masse zum teilweisen Austritt zu veranlassen, wobei gleichzeitig ein Einschrumpfen des ursprünglichen Partikels erfolgt. Die austretende Masse geht sofort in eine plastische Gallerte über. Das Vorhandensein einer vermutlich aus Eiweiß bestehenden Adsorptionsschicht läßt sich nach dem Eindampfen stark verdünnter Dispersionen dadurch nachweisen, daß man mit der Mikronadel von der Oberfläche des Teilchens eine Substanz entfernen kann, welche sich im Dunkelfeld dann als leuchtender Überzug auf der Nadelspitze dokumentiert. Wenn man sofort nach Verdampfung des Dispersionsmittels ein Teilchen in geeigneter Art und Weise mit den Mikroinstrumenten ansticht, gelingt es, den innersten Kern des Partikels in Form einer plastischen Gallerte herauszupräparieren. Die verbleibende Hülle weist in diesem Stadium merklich elastische Eigenschaften auf. Die Einzelteilchen nehmen mit zunehmender Lagerung im ausgetrockneten Zustand kompaktere Konsistenz an, und es ist dann nicht mehr möglich, eine gallertartige Substanz im Innern nachzuweisen, im Gegenteil, das Gesamteilchen weist dann ausgesprochen elastische Eigenschaften auf. Wenn man an Stelle des Eindampfens die Dispersion durch Zusatz von Säuren zum Gerinnen bringt, ergibt sich eine der zuletzt diskutierten Konsistenz analoge, woraus ersichtlich wird, daß erst die übliche Säurekoagulation eine Verfestigung in der Konsistenz der einzelnen Latexteilchens bewirkt. —

Dr. E. Heymann, Frankfurt a. M.: „Adsorption in Lösungen und Dipolmoment des Lösungsmittels.“ —

Dr. H. Kroepelin, Erlangen: „Bemerkungen zur Thermodynamik lyophiler Kolloide.“

Auch die verdünnten Lösungen lyophiler Kolloide ebenso wie ihre Gele stellen eine einheitliche Phase im Sinne der Thermodynamik dar, jedoch sind auch auf die verdünnten Lösungen die einfachen Van 't Hoff'schen Gesetze nicht anwendbar. Deshalb ist es nicht möglich, die beobachteten Erscheinungen auf einfache Weise anschaulich zu deuten. Es ist zweckmäßig, den Dampfdruck zu betrachten und von ihm aus

zu thermodynamischen Funktionen zu gelangen, die man versuchen kann, statistisch zu deuten. Um gegenwärtig zu halten, daß man über die Größe des kinetischen Teilchens nicht direkt etwas aussagen kann, sind alle Rechnungen mit Gewichtskonzentrationen durchgeführt. Trotz dieser Beschränkungen vermag man zu Aussagen zu gelangen, die auf kolloidchemische Fragen antworten. —

v. Buzagh, Berlin: „Eine Methode zur Messung der bei der Koagulation auftretenden Kräfte.“

Um die bei der Koagulation auftretenden Kräfte zu messen, läßt man Teilchen mikroskopischer Größe eine Wand gleicher Beschaffenheit berühren, also z. B. Quarzteilchen eine Quarzwand, und läßt eine bekannte Kraft, z. B. die Schwerkraft, der zwischen den Teilchen wirkenden Kraft entgegenwirken. Die Ausbildung des Prinzips war verhältnismäßig leicht. Vortr. hat die Haftzahl bestimmt und den Abreißwinkel gemessen. Es gibt ein Maximum der Teilchengröße, bei dem eine Haftzahl überhaupt möglich ist. Diese Teilchengröße hängt vom Milieu ab, so haffen im Wasser z. B. 15  $\mu$  große Teilchen nicht, 3  $\mu$  große Teilchen vollständig. Das Maximum hängt auch von der Form der Teilchen ab; so haffen Teilchen von Blättchenform gut, Teilchen mit Ecken und Kanten fallen ab. Es ist also ein Zusammenhang mit der Oberflächengröße vorhanden, jedoch besteht nicht einfache Proportionalität zwischen Oberflächengröße und Haftfähigkeit. Es gibt auch eine untere Grenze der Teilchengröße für die Haftfähigkeit. Nur in einem bestimmten Intervall der Teilchengrößen tritt das Haften überhaupt auf. Ändert man das Milieu durch Zugabe von Elektrolyten, so ändert sich das Intervall, in dem Haftfähigkeit auftritt. Die Versuche über die Haftfähigkeit sprechen dafür, daß eine Solvathülle vorhanden ist und die Moleküldimensionen für die Erscheinung eine Rolle spielen. —

Charles Spierer, Triest: „Über Dunkelfeldmikroskopie bei mehrseitiger Beleuchtung.“ —

H. Erbring, Leipzig: „Kolloidchemische Farbänderungen bei organischen Farbstoffen.“

Vortr. berichtet über mit Wo. Ostwald durchgeführte Untersuchungen über Farbänderungen bei Farbstofflösungen. Durch Versuche mit Ultrafiltration, Dialyse usw. ist nachgewiesen, daß organische Farbstoffe sich zum Teil als Kolloide erweisen und daß die Farbenumschläge bei den Indikatorfarben mit Dispersitätsänderungen verbunden sind. Bei Metallsolen besteht ja kein Zweifel mehr hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Farbe und Metallteilchengröße. Nach Ansicht der organischen Chemiker soll parallel mit der Farbänderung auch eine Änderung in der Konstitution der Farbstoffe vor sich gehen, jedoch ist die Konstitutionsänderung allein nicht der Grund der Farbänderung, vielmehr zeigen Versuche an Kongorubin und Sulfocyanin, daß kolloidchemische Zustandsänderungen die Ursache der Farbänderungen sein können. Es konnte nachgewiesen werden, daß nicht die freie Farbsäure aus dem Salz in Freiheit gesetzt wird und dadurch die Farbänderung herbeigeführt wird. Die Erscheinungen, die bei Zusatz von Kaliumchlorid, Bariumchlorid und Aluminiumchlorid zu Kongorubin auftreten, lassen sich nur durch koagulierende Wirkungen der Neutralsalze, also als kolloidchemische Erscheinungen deuten. Nicht nur Säuren und Neutralsalze, sondern auch Laugen geben deutlich den Farbenumschlag. Ein weiterer Beweis für die kolloidchemische Natur der Reaktion ist auch die Reversibilität der Reaktion und die Rückbildung der roten Farbe. Ähnliche Versuche wurden auch mit Erika B durchgeführt sowie mit Kongosäure und Sulfocyanin. Die ultramikroskopischen Untersuchungen weisen gleichfalls darauf hin, daß Dispersitätsverhöhung auftritt. —

Dr. P. Stamberger, London: „Messungen an Kautschuklösungen.“

Die Eigenschaften von Kautschuk verändern sich durch mechanisches Walzen und auch durch Zusätze chemisch inaktiver Füllmittel. Ungewalzter Kautschuk quillt zu einer steifen Gallerte, gewalzter Kautschuk gibt eine viscose Lösung. Durch Zusatz genügender Gasraum Mengen zu diesem gewalzten Kautschuk wird wieder eine steife Gallerte erhalten. Vortr. berichtet dann über gemeinsam mit C. M. Blow durchgeführte

Messungen von Quellungsdruck und osmotischem Druck von Gallerten (ungewalztem Kautschuk) und Lösungen von totgewalztem Kautschuk. Bei Kautschukgallerten erfolgt die Quellung von der Membran aus immer gleichmäßig, bei Kautschuklösungen waren große Konzentrationsunterschiede, auch nach langer Zeit, festzustellen. Diese Messungen mußten daher nach einer Methode durchgeführt werden, wo das Volumen der Lösung konstant gehalten wird. Es konnte festgestellt werden, daß in dem gemessenen Konzentrationsintervalle kein Unterschied zwischen einer Kautschuklösung und Kautschukgallerte besteht. Die Werte waren für Kautschuk verschieden Ursprungs dieselben, und die früher von Freyndlich und Posnjak bestimmten Werte konnten scharf reproduziert werden. Der Verlauf der Kurve war exponentiell. Viscositätsmessungen an diesen Lösungen ergaben, daß der Viscositätskoeffizient von ungewalztem Kautschuk stark druckabhängig ist; mit zunehmender Walzzeit fällt die Viscosität, und auch die Druckabhängigkeit wird geringer. Lösungen aus totgewalztem Kautschuk sind kaum mehr druckabhängig. Bei gewalztem Kautschuk, welcher nach dem Walzen gelagert wurde, wurden Alterungerscheinungen beobachtet, nach der Lagerung gibt der gewalzte Kautschuk höher viscose Lösungen, als gleich nach dem Walzen. Zusatz von steigenden Mengen Gasraum zu totgewalztem Kautschuk wirkt viscositätserhöhend und erzeugt wieder Druckabhängigkeit, die Mischung zeigt stark thixotropes Verhalten, nach dem Lagern zeigen die Mischungen sehr starke Alterungerscheinungen, die sich durch Viscositäts- und Elastizitätserhöhung darstellen. —

Dr. E. Wiegel, Berlin: „Über neue, stark buntfarbige Wasserstoffperoxyd-Silbersole.“

Die Wasserstoffperoxyd-Silbersole zeichnen sich durch ihre Buntfarbigkeit aus. Diese Farbenänderungen werden durch Änderung der Teilchengröße erklärt, nicht durch Auftreten allotroper Modifikationen. Als erster hatte Lüppö-Cramer systematisch durch Veränderung der Teilchengröße verschiedenfarbige kolloidale Lösungen hergestellt. Das Charakteristische und Eigenartige der neuen Methode zur Darstellung der buntfarbigen Wasserstoffperoxyd-Silbersole, die sich durch eine relativ große Einfachheit der Konstitution auszeichnen, besteht darin, daß ein höchst disperzes Silbersol neben einer varierten Menge Wasserstoffperoxyd das einzige Ausgangsmaterial für die neuen farbenprächtigen Systeme bildet. Man geht zweckmäßig von dem an und für sich leicht herstellbaren Carey-Lea schen Dextrinsilbersol oder einem besser definierten Caramelsilbersol aus. Bei den auftretenden Farbenänderungen hat man es mit einer Verstärkungsmethode zu tun. Silbersol, Collargol usw. geben die gleichen Farbänderungen. All diese Systeme enthalten als farbigen Bestandteil nur Silber. Sie sind in Jenaer Glasgefäßen lange haltbar. Das Silber löst sich als AgOOH auf, es scheidet sich bei der einsetzenden katalytischen Zerfallsreaktion dann wieder Silber in metallischen Teilchen ab. Die in der Durchsicht gelb, rot, violett, blau oder grünen Systeme zeichnen sich vor allem noch durch ihre gleichfalls bunten Aufsichtsfarben aus, die von einer Lichtstärke sind, daß sie noch bei Silberkonzentrationen von der Größenordnung der Löslichkeit des Silberjodids makroskopisch beobachtet werden können, und es konnte diese Tatsache in schönster Weise auch als maßanalytisches Farbenkriterium bei den Untersuchungen über den Bildungsmechanismus der neuen Sole verwendet werden, wobei gleichfalls tiefergehende Aufschlüsse über den Mechanismus des katalytischen Wasserstoffperoxydzerfalls an kolloidem Silber erhalten wurden. Messungen der Lichtabsorption an den verschiedenen gefärbten Solen, deren wesentlicher Unterschied in einem Unterschied in der Teilchengröße besteht, ergaben keine Bestätigung der Vorausberechnungen der Mieschen Theorie, soweit diesen kugelsymmetrische Teilchenform zugrunde gelegt ist. Als mögliche Erklärung dieser scheinbar widersprechenden Tatsache zeigt sich aber, daß die genannte Voraussetzung der kugelsymmetrischen Gestalt hier auch nicht erfüllt ist, denn die Teilchen der neuen Sole erweisen sich als anisotrop ausgebildet. Eines teils zeigen Teilchen, die bis zu submikroskopischen Dimensionen vergröbert wurden, trotz ihrer regulären Kristallform doch eine blättchenförmige Ausbildung in Richtung einer Oktaederfläche, und andererseits spricht der an den feinteiligeren

Solen zu beobachtende Strömungsdichroismus auch dort für das Vorhandensein einer solchen Anisotropie. —

Dr. H. Koller-Aeby, Winterthur: „Niederschläge des kolloiden Silbers im entzündeten Gewebe.“

Das Silber findet sich ganz überwiegend in den entzündeten Stellen selbst oder in Geweben, welche unter dem Einfluß des hoch fieberhaften Verlaufes Veränderungen, d. h. Schädigungen erlitten hatten, so in der Leber, in der Milz und ganz besonders in den Nieren. An Hand von Mikrophotogrammen über diese Silberniederschläge und von Bildern von Niederschlägen, welche durch Injektion in die Eileiter gewonnen wurden, oder durch direkte Injektion in den lebenden Muskel konnte gezeigt werden, wie die mit dem galvanischen Strom, also mittels Iontophorese durch die unverletzte Haut eingeführten Silberionen sich im Unterhautzellgewebe zu ganz ähnlichen Silberkörnchen zusammenlagern, mit dem Unterschied, daß diese oft kristallinischen Bau zu haben scheinen. Vortr. bemerkte, daß er mit Durchspülungen der Eileiter mit kolloidalem Silber sehr gute Erfahrungen bei der Gonorrhoe gemacht hat. Die Wirkung des kolloidalen Silbers führt Vortr. auf die elektive lokale Niederschlagsbildung im entzündeten oder geschädigten Gewebe durch lokale Azidose und Abbau der Silberionen zurück. Die therapeutische Wirkung ist ähnlich wie diejenige des Höllensteins, das kranke Gewebe wird weggeätzt, das gesunde Gewebe dagegen vom Silber nicht angegriffen, vielmehr zum regenerativen Prozeß angeregt. —

#### 4. Hauptversammlung

#### der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft.

(Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e. V.)

Frankfurt, 15. bis 18. Juni 1930.

Vorsitzender: Clouth, Köln.

P. Bary, Paris: „Über Kautschukstruktur auf Grund von Quellungsversuchen in verschiedenen Flüssigkeiten“ (vorgelesen von Prof. E. Hauser).

Vortr. sucht neues Beweismaterial zur Stützung der Hypothese aufzuführen, die annimmt, daß der Kohlenwasserstoff im vulkanisierten Zustand aus einer innigsten Mischung verschiedener Polymerisationsstufen des Isoprens besteht; der in dieser Mischung vorliegende niedrigste Polymerisationsgrad hängt von der Temperatur und der Vorgesichte des Präparates ab. Der Kautschuk besteht somit aus Anteilen verhältnismäßig hohen Polymerisationsgrades, die aus langen Molekülketten gebildet sind, und aus solchen Anteilen, die durch kurze Ketten charakterisiert erscheinen. In der vermutlich kontinuierlichen Serie von Polymerisationsgraden kann man zwei Gruppen unterscheiden, die sich durch die Verschiedenheit ihrer Diffusionsfähigkeit in Kautschuklösungen zu erkennen geben. Vortr. nimmt an, daß der leichter diffundierende Anteil ( $\alpha$ ) in dem an sich weniger leicht diffundierenden ( $\beta$ ) gelöst ist. Die Ineinanderlöslichkeit oder Mischbarkeit des Kautschuks  $\alpha$  und  $\beta$  fordert, daß man die durch ihre Mischung gebildete Substanz nicht nur als Lösungsmittel für den am leichtesten diffundierbaren Kautschukkohlenwasserstoff, sondern auch für viele andere Kohlenwasserstoffe auffaßt, die zum Kautschuk eine ausgesprochene Affinität aufweisen. Man muß daher den Kautschuk ebenso wie andere kolloide Materialien, z. B. Gelatine, Celluloseester usw., als Lösungsmittel zahlreicher Substanzen auffassen, in denen sie sich schließlich selbst auflösen können, wenn ihre Quellung bis zu diesem Grad gesteigert werden kann. Vortr. konnte zeigen, daß vulkanisierter oder nichtvulkanisierter Kautschuk sich bei der Osmose genau so verhält wie ein Lösungsmittel gegenüber Kohlenwasserstoffen, genau so wie sich Wasser gegenüber Ammoniak nach den theoretischen Überlegungen von Nernst über die Gasosmose verhalten muß. Die Löslichkeit verschiedener fester Substanzen wie des Schwefels und der Harze konnte ebenfalls durch die osmotischen Eigenschaften von Kautschukmembranen gezeigt werden. Die vorliegende Arbeit weist die auf Grund neuerer Versuche über die Dampfspannung von Gallerten entwickelte Auffassung zurück und bringt neue Beiträge zur Frage der Konstitution der Gallerten. Die Versuche von Stamberger über die Dampf-

spannung von Gallerten des Kautschuks und ihre Konsistenz vor und nach längerer Mastikation stützen nicht die Harriesche Hypothese über die Beständigkeit des Kautschukmoleküls, sondern beweisen lediglich, daß die Theorie der wahren flüssigen Lösungen bei Gallerten nicht anwendbar ist. Unter Zugrundelegung unserer Kenntnis über die veränderliche Polymerisation und Solvatation kann man leicht zeigen, daß die Quellung in bezug auf das Lösungsmittel und den gesättigten Dampf nicht, wie es den Anschein hat, mit den Gesetzen der Thermodynamik in Widerspruch steht, sondern daß sie, wie man erwarten hätte können, normal verläuft. Die Versuche von Scott über die langsame, aber unbegrenzte Quellung von Kautschuk über den Sättigungspunkt hinaus haben ihn veranlaßt, die Quellung als ein Doppelphänomen aufzufassen, eine Auffassung, die durch die hier vorgetragenen Überlegungen gestützt wird. Die experimentelle Untersuchung der Kontraktion des Kautschuks während der Quellung zeigt, daß dieser Vorgang in keinem Moment das Vorzeichen ändert, woraus sich ergibt, daß die Veränderung des Vorzeichens der hierbei nachweisbaren Wärmereaktion eine andere Ursache als die der Ausgangsquelle haben muß. Sie kann wahrscheinlich der chemischen Erscheinung der Solvatation zugeschrieben werden. —

Prof. H. Staudinger, Freiburg i. Br.: „Über das Molekulargewicht des Kautschuks und die Natur seiner kolloiden Lösung.“

Vortr. hat sich bei seinen Versuchen zur Konstitutionsaufklärung des Kautschuks des Modellversuches bedient. Dabei hat sich ergeben, daß zwischen der Viscosität und dem Molekulargewicht Beziehungen bestehen, wie dies schon früher z. B. bei der Stärke gezeigt worden war, doch konnte man damals noch keine so genauen Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht finden, um aus der Viscosität das Molekulargewicht ableiten zu können. Der Bau der Kautschukteilchen wie die Natur der kolloiden Lösung des Kautschuks ist bisher nicht geklärt. Die meisten Forscher auf diesem Gebiet nahmen an, daß die Kolloidteilchen des Kautschuks micellar gebaut sind, so Pummerer, K. H. Meyer und H. Mark. Unterschiede bestanden lediglich in der Auffassung über die Größe des Grundmoleküls, die diese Micellen aufbauen. Nach Pummerer ist es ein einheitliches Grundmolekül ( $C_6H_8$ ), nach K. H. Meyer und Mark enthält es längere Hauptvalenzketten. Nach der Auffassung des Vortr. sind die primären Kolloidteilchen, also die in verdünnter Lösung vorhandenen Kolloidteilchen, identisch mit den Molekülen, die wegen ihrer besonderen Größe und Labilität als Makromoleküle bezeichnet wurden. Bewiesen wurde diese Auffassung durch die Herstellung von polymerhomologen Abbauprodukten und durch chemische Untersuchungen, wie Hydrierung. Besonders bedeutungsvoll waren Viscositätsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, wobei unter völligem Sauerstoffausschluß gearbeitet werden mußte. Es ließ sich dadurch zeigen, daß tatsächlich Makromoleküle und nicht Micellen sich in Lösung befinden. Viscositätsuntersuchungen führten endlich auch zur Bestimmung des Molekulargewichtes, da bei hemikolloiden Abbauprodukten sich Zusammenhänge zwischen spezifischer Viscosität und Molekulargewicht ergeben. Weiter ändert sich die relative Viscosität mit zunehmender Konzentration bei verschiedenen Produkten in gesetzmäßiger Weise. So kann auch aus dem Viscositätskonzentrationskonstanten das Molekulargewicht errechnet werden. Auf Grund dieser Bestimmungen ergibt sich das Molekulargewicht des Kautschuks zu rund 100 000, in Übereinstimmung mit früheren osmotischen Messungen, so daß durch diese das Molekulargewicht und nicht das Micellgewicht bestimmt wurde. Vortr. hat dann zu entscheiden gesucht, ob in Kautschuk- oder Balatalösungen Moleküle oder Micellen gelöst sind. Das ganz andersartige Verhalten der Kautschuklösungen im Vergleich zu denen niedermolekularer Stoffe läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß die Kautschukmoleküle mit langen, starren Fäden zu vergleichen sind. Der Wirkungsbereich dieser Moleküle ist schon in etwa 1%iger Lösung größer als das zur Verfügung stehende Volumen, und deshalb liegen beim Kautschuk nicht echte Lösungen, sondern „Gellösungen“ vor. Das eigentümliche Verhalten der Kautschuklösung beruht also nicht auf