

X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft.

Hannover, 17. bis 20. September 1934.

Verhandlungsthema: Röntgenoskopie und Elektronoskopie der Filme und Fäden.

Vorsitzender: Prof. Wo. Ostwald.

Nach dem Bericht des Vorsitzenden, Prof. Wo. Ostwald, zählt die Kolloid-Gesellschaft zur Zeit 967 Mitglieder (7 Mitglieder mehr als bei der letzten Hauptversammlung 1932 in Mainz). Es werden Satzungsänderungen von der Hauptversammlung genehmigt, wonach die Amtsperiode des Vorstandes in Zukunft vier Jahre (bisher drei Jahre) betragen soll. Der Vorsitzende wird in gleicher, geheimer, direkter Wahl gewählt, die weiteren Mitglieder des Vorstandes jedoch künftig vom Vorsitzenden für die Dauer seiner Amtsperiode berufen. Der Vorstandsrat setzt sich aus Vertretern der reinen und angewandten Kolloid-Wissenschaft zusammen. — Ehrungen: Der diesjährige Leonard-Preis der Kolloid-Gesellschaft wird an Georg Wiegner, Professor der Agrikulturchemie an der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich, verliehen. Prof. Th. Svedberg, Upsala, wird zum Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft ernannt. — Von der Hauptversammlung wird ferner am 18. September folgende Entschließung zur öffentlichen und amtlichen Förderung der Kolloidwissenschaft in Deutschland gefaßt:

„Die Kolloid-Gesellschaft, mit rund 1000 Mitgliedern die berufene Vertreterin der Kolloidwissenschaft wie ihrer technischen und industriellen Anwendungen, stellt mit größter Besorgnis fest, daß eine ganze Reihe kolloidchemischer Laboratorien und Lehrstühle an deutschen Hochschulen eingegangen bzw. eingezogen worden ist und andere in Gefahr sind. Demgegenüber läßt sich umgekehrt eine ganz erstaunliche Zunahme von kolloidchemischen Instituten und Lehrstühlen im Ausland feststellen. Deutschland ist in Gefahr, an dieser Stelle vom Ausland überflügelt zu werden. Das ist nicht nur aus nationalen, sondern auch aus unmittelbar volkswirtschaftlichen Gründen besorgniserregend. Denn es gibt wenige Zweige der Chemie und physikalischen Chemie, die in gleichem Maße berufen sind, zur Lösung der großen heutigen Probleme Deutschlands, z. B. der Beschaffung und Synthese neuer Roh- und Grundstoffe, der Materialersparnis usw. beizutragen wie gerade die Kolloidwissenschaft. Natürliche und künstliche Faserstoffe, Kautschuk, Leder, Gerbstoffe, Seifen, viele Straßenbaumaterialien, wie Asphalt und Emulsionen usw., sind nur Beispiele kolloider Stoffe. Kolloidforschung ist daher in hohem Grade eine ‚Zweckforschung‘.

Die Kolloid-Gesellschaft erklärt es daher als dringend erforderlich, daß die bisherigen Laboratorien und Lehrstühle der Kolloidwissenschaft nicht nur erhalten, sondern so schnell wie möglich vermehrt werden.“

E. Schiebold, Leipzig: „Röntgenoskopie disperser und difforder Systeme.“

Überblick über die allgemeinen Grundlagen der Röntgen- und Elektronoskopie und Besprechung der Methodik an einer Reihe von Beispielen im Anschluß an die Systematik von Wo. Ostwald. —

R. Brill, Ludwigshafen: „Teilchengrößenbestimmungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen“.

Bei Kristallitgrößen von etwa 10^{-5} bis etwa 10^{-7} können angenäherte Mittelwerte der Teilchengröße aus der Unschärfe der Röntgeninterferenzen berechnet werden; auch Aussagen über die Teilchenform (Blättchen, Stäbchen) und über die Begrenzungsflächen¹⁾ sind möglich. Methodisch wichtige Voraussetzungen für die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung sind die Definition des Primärstrahles und die Kenntnis der Absorptionsverhältnisse. Je nach der Größe des Absorptionskoeffizienten kommen in Betracht: 1. Vollzylindermethode (Absorptionskoeffizient klein); 2. Hohlzylindermethode (Absorptionskoeffizient mittel); 3. Blättchenmethode (Absorptionskoeffizient mittel); 4. Präparat mit „undurchsichtigem“ Kern (Absorptionskoeffizient groß). Die Teilchengrößenbestimmung mit Elektronenstrahlen ist von der-

jenigen mit Röntgenstrahlen prinzipiell nicht verschieden, jedoch auf Teilchengrößen von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ abwärts beschränkt.

Aussprache: Auf Anfrage von K. Heß erwidert Votr., daß zur Erzielung deutlicher Interferenzen etwa fünf bis sechs Netzebenen erforderlich sein dürften. — Trillat weist auf die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Röntgenoskopie und Elektronoskopie bei Cellulosederivaten hin. — Nach Schiebold beruhen diese Abweichungen vielleicht darauf, daß die bei der Elektroneninterferenzmethode erfaßten Oberflächenschichten nicht die normalen Werte ergeben. — Kratky: Die Erscheinung steht vielleicht in Zusammenhang mit dem gemeinsam mit Go bei Choleinsäuren gefundenen Effekt. Die Stelle, an der ein solcher Kristall entzweiggeschnitten wird, gibt ein Röntgendiagramm mit anderen Auslöschungen als der ungestörte Kristall. Scheinbar hat die mechanische Einwirkung zu einer Änderung der Raumgruppe geführt; vielleicht verursacht die Einwirkung der Oberflächenspannung bei den extrem dünnen Filmen der Elektronenbeugungsversuche ebenfalls eine Änderung der Struktur. —

R. Fricke, Greifswald: „Röntgenoskopie anorganischer Gele, insbesondere von Hydroxyden und Oxyden.“

Die Bedeutung röntgenographischer Untersuchungen für die Erforschung der Struktur von Hydroxyden und Oxyden sowie der Verlauf der Alterungsvorgänge bei Hydroxyden verschiedener Metalle wird besprochen²⁾. Die Energieunterschiede bei aktiven Oxyden beruhen im wesentlichen nicht auf Gitterdehnung oder auf Verminderung der mittleren Teilchendimensionen. Vergleich der Intensitäten der niederen mit der höheren Ordnung derselben Interferenz ergibt vielmehr das Vorliegen gestörter Gitterbezirke, d. h. die Gitter der energiereichen Oxyde sind noch sehr ungeordnet. Die Elektronoskopie ist als Ergänzung der Röntgenoskopie wertvoll, besonders weil sie die Verhältnisse in den katalytisch wichtigen Oberflächenschichten widerspiegelt.

Aussprache: Büse hat bei der Untersuchung von Zn-Oxyd-Präparaten von Hüttig ziemlich erhebliche Intensitätsstörungen festgestellt, aber Präparate von ganz verschiedener katalytischer Aktivität zeigten ähnliche Störungen, so daß auf Grund der Intensitätsstörungen nicht auf ein bestimmtes katalytisches Verhalten geschlossen werden kann. — Frankenburger: Für die katalytische Aktivität maßgebend sind lokale Änderungen der Atomabstände; diese erstrecken sich aber vielleicht auf so kleine Bezirke, daß sie röntgenographisch nicht erfaßbar sind. —

F. Halle, Leipzig: „Röntgenoskopie organischer Gele.“

Überblick über die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Struktur von organischen Gelen (Gelatine, Seide, Keratin, Stärke, Cellulose, Kautschuk usw.) in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie Alter, Temperatur, mechanische Behandlung, chemische Umwandlung u. a.

Aussprache: K. H. Meyer: Der Effekt bei der Dehnung von Gelatine und Kautschuk ist derselbe; nach Trillat liegt der gleiche Effekt auch beim amorphen Schwefel vor. Einen wahren „synthetischen“ Kautschuk gibt es noch nicht. Die neuerdings von Katz vorgenommene Unterscheidung zwischen intramicellarer und permutoider Quellung ist nicht glücklich. Die These des Votr., daß organische Gele immer zweiphasig sind, ist unbewiesen, z. B. für sauber gesponnene Kupferseide durchaus nicht selbstverständlich. — V. Susich: Werden Kautschuk und Gelatine bei verschiedenen Temperaturen verglichen, so ist ein prinzipieller Unterschied nicht konstruierbar. — Fricke: Thermodynamisch ist sicher eine Reihe von Gelen als einphasig zu bezeichnen. — Wo. Ostwald: Um nicht in Widerspruch mit der Gibbschen Definition des Begriffs „Phase“ zu gelangen, sollte der Ausdruck „disperse Phase“ durch „disperser Anteil“ ersetzt werden. — Herrmann: Die 002-Interferenz des Kautschuks wird beim Dehnen schmaler; vorhandene Kristallite wachsen also beim Dehnen in der c-Richtung. Pektine zeigen andeutungsweise

¹⁾ Vgl. auch Brill, *Ergebn. techn. Röntgenkunde* 2, 115 [1931].

²⁾ Vgl. Brill, *Z. Kristallogr. Mineral.* 75, 217 [1930].

³⁾ Vgl. auch Fricke, *diese Ztschr.* 46, 391, 760 [1933].

ein ähnliches Verhalten wie Gelatine—Aufspaltung bzw. Schwächerwerden des Halos in der Dehnungsrichtung. — Heß: Was früher als intramicrocellare Quellung bezeichnet wurde, ist nichts weiter als eine heterogene Reaktion. —

W. T. Astbury, Leeds: „Röntgenoskopie von Fasern.“

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse des Vortr. über die Struktur von Proteinfasern, insbesondere über die Untersuchungen an Seidenfibroin, Haarkeratin und Federkeratin⁴⁾. Die aus röntgenographischen Daten errechneten Dimensionen eines Aminorestes stimmen nicht nur mit der chemischen Analyse des Keratins überein, sondern auch mit der mittleren Dichte des Proteins und dem Gewicht der Eiweißfläche gewisser monomolekularer Eiweißfilme. Kürzlich wurde eine weitere Bestätigung erzielt durch Orientierung des Keratinmoleküls unter Druck und durch die Entdeckung von Katz und Rooy, daß Fibrin ein mit dem β -Keratin vollständig übereinstimmendes Faserdiagramm liefert. Alle „kristallinen“ Proteine hatten bisher Röntgendiagramme gegeben, die wenig mehr als die beiden prinzipiellen Seitendimensionen der Polypeptidkette (aus Röntgenuntersuchungen wahrer Fasern abgeleitet) zeigten. Neuerdings erhielten nun Bernal und Crowfoot⁵⁾ die ersten Oszillationsphotographien einzelner frischer, nicht durch Trocknen degenerierter Pepsinkristalle. Diese Photographien stehen in Einklang mit den Ergebnissen der Ultrazentrifugalanalyse Svedbergs und mit einem Molekül von Kugelform, so daß es klar zu sein scheint, daß wenigstens beim Pepsin die Polypeptidketten normalerweise zusammengefallen oder durch einen Polymerisationsvorgang während der Degenerierung entstanden sind. Eine wertvolle Erklärungsmöglichkeit bieten die Diagramme von Federkeratin, die dem Pepsin ähnliche große Perioden zeigen, und es scheint, daß wir in neue Gebiete der Stereochemie der Proteine vordringen und bereits einen Einblick in den Mechanismus erlangen, durch den die Natur die Moleküle der faserförmigen Proteine aufbaut, Moleküle, die nicht nur sehr lang, sondern auch periodisch sind⁶⁾. —

U. Hofmann, Berlin: „Röntgenoskopie lamellardisperser Systeme.“

Lamellardisperse Systeme, deren Lamellen nur noch die Dicke einer Molekülschicht besitzen, sind die Kristalle von Montmorillonit⁷⁾ und Graphitoxyd⁸⁾. Diese Kristalle können — nur vom Dampfdruck abhängig — reversibel polare Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, zwischen die Schichtebenen aufnehmen unter senkrecht zu diesen erfolgter eindimensionaler Quellung. Die Schichtebenen dieser Verbindungen sind zweidimensional riesenhaft ausgedehnten Makromolekülen vergleichbar. Die auffallende Stabilität solcher eine oder wenige Atomschichten starken Riesenmoleküle zeigt sich deutlich daran, daß sie bei den lamellardispers verlaufenden Umwandlungen Graphit \rightarrow Graphitoxyd, Graphit \leftrightarrow Graphitbisulfat \leftrightarrow Graphitnitrat, Halloysit \rightarrow Kaolinit unzerstört erhalten bleiben, ebenso bei Reduktion und thermischem Abbau von Graphitoxyd. Der Reaktionsmechanismus dieser Umwandlungen wird erörtert⁹⁾.

Aussprache: Biltz: Die Auffassung der alkali-metallisierten Graphite als Legierungsbildung deckt sich mit den Aussagen der Raumchemie. — Ruff: Kohlenstofffluorid ist mit Wasser nicht benetzbar¹⁰⁾; bei der Benetzbarkeit des Graphitoxys handelt es sich also nicht um laminare C-Adsorption, sondern um laminare O-Adsorption. —

E. Saupé, Dresden: „Röntgenspektrographische Strukturuntersuchungen an biologischen Objekten und menschlichen Körpergeweben.“

Zusammenfassung der Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen an menschlichen Geweben und Konkrementen (Knochen, Zähne, mineralische Ablagerungen im Körpergewebe,

Haare, Muskel u. a.). Vortr. weist schließlich noch auf die Möglichkeit hin, daß auch das Elektronenmikroskop in bestimmten Fällen für Untersuchungen auf diesem Gebiet Anwendung finden kann. Bei der röntgenspektroskopischen Analyse von Gallensteinen konnten Fe, Zn, Mn und Cu qualitativ nachgewiesen werden. —

F. Wever, Düsseldorf: „Texturen metallischer Werkstoffe.“

Übersicht über die Ergebnisse röntgenographischer Texturanalysen in Verbindung mit dem Studium der bildsamen Verformung beim Zug-, Walz- und Stauchvorgang. Nach Arbeiten von Wever, Siebel, E. Schmid u. a. können bei den Metallen mit kubisch flächenzentrierten Gittern unabhängig von den Besonderheiten der Verformung die Verformungstexturen einheitlich dahin beschrieben werden, daß die Kristallite in solche Lagen gedreht werden, in denen der Widerstand gegen weitere Formänderungen einen Höchstwert annimmt. —

E. Rupp, Berlin: „Strukturuntersuchungen von Grenzschichten mittels Röntgenstrahlen und Elektronen.“

Zusammenfassende Darstellung neuerer Ergebnisse bei der Untersuchung verschiedener Grenzschichten, wie dünne Filme organischer Substanzen, Ölfilme auf einer Unterlage und Probleme der Schmiermittelwirkung, Politurschichten auf Metallen, adsorbierte Gasschichten und Oberflächenverbindungen in Zusammenhang mit den katalytischen Eigenschaften von Metallen¹¹⁾, lichtelektrisch wirksame Oberflächen. Die verschieden dichte Struktur der Rostschicht und der passiven Schicht auf Eisen¹²⁾ sowie die Oxydschichten auf Aluminium (Entdeckung eines ϵ -Aluminiumoxyds) und Zinn werden erörtert. Die Tatsache, daß beim Hochglanzpolieren von Metallen zwei anders als die ursprünglichen Interferenzen gelegene verwaschene Ringe beobachtet werden¹³⁾, die bei verschiedenen Metallen dieselben und auch von der Art des Poliermittels unabhängig sind, ist durch Annahme eines „flüssigen“ Zustandes des Metalls an der polierten Oberfläche erklärt worden.

Aussprache: Brill: Gegen die Deutung der Politurschicht als „unterkühlte Flüssigkeit“ bestehen verschiedene Bedenken. —

J. J. Trillat, Besançon: „Elektronenbeugung und ihre Anwendung auf das Studium organischer Verbindungen“¹⁴⁾.

Nach Besprechung der Methodik werden die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen bei verschiedenen organischen Substanzen (Kohlenstoff, Fette und Fettsäuren¹⁵⁾, Cellulose, Kautschuk, Polystyrol¹⁶⁾) zusammengestellt. Cellulose und ihre Derivate liefern im Zustand dünner Filme Elektronendiagramme von außerordentlicher Intensität. Die frisch hergestellten Filme aus Cellulosederivaten erscheinen amorph, allmählich entwickeln sich Einkristallregionen; vielleicht haben die bei den sehr dünnen Filmen beträchtlichen Spannungenkräfte beim Trocknen eine Orientierung der Hauptvalenzketten zur Folge. Die aus den Elektronendiagrammen ermittelten Gitterdimensionen der Cellulosederivate weichen von den mit Röntgenstrahlen ermittelten ab; eine befriedigende Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden. — Beim Kautschuk kann ebenfalls die Bildung von Einkristallen verfolgt werden. Man findet für die beiden Dimensionen der Elementarzelle: $a = 12,4 \text{ \AA}$; $c = 8,1 \text{ \AA}$ (gemeinsam mit H. Motz).

Aussprache: V. Susich schlägt bzgl. der Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Röntgen- und Elektronoskopie bei Cellulosederivaten vor, in systematischen Untersuchungen zu versuchen, durch Verwendung immer weicher werdender Röntgenstrahlen die Ergebnisse der Elektronoskopie und durch Verwendung immer härterer Elektronenstrahlen die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zu reproduzieren. — Nach Heß hängt die Erscheinung vielleicht mit

¹¹⁾ Vgl. Rupp, Ergebn. techn. Röntgenkunde 2, 53 [1931]; Ann. Physik (5) 5, 543 [1930].

¹²⁾ Vgl. auch Rupp, Physik. Z. 31, 1076 [1930]. Rupp u. Schmid, Naturwiss. 18, 459 [1930].

¹³⁾ Vgl. Finch, Quarrel u. Roebuck, Nature 133, 28 [1934]. French, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 140, 637 [1933].

¹⁴⁾ Vgl. auch Trillat, Österr. Chemiker-Ztg. 37, 29 [1934]; Chim. et Ind., Sonder-Nr. 4 bis 175 [1934].

¹⁵⁾ Vgl. auch Trillat u. Hirsch, J. Physique Radium (7) 4, 38 [1933]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195, 215 [1932].

¹⁶⁾ Vgl. Natta, diese Ztschr. 47, 359 [1934].

⁴⁾ Vgl. auch Astbury, diese Ztschr. 45, 771 [1932].

⁵⁾ Nature 133, 794 [1934].

⁶⁾ Vgl. auch Astbury u. Lomax, Nature 133, 795 [1934].

⁷⁾ Vgl. Hofmann, Endell u. Wilm, Z. Krystallogr. Mineral. 86, 340 [1933]; Ber. dtsch. keram. Ges. 14, 407 [1933].

⁸⁾ Vgl. Hofmann u. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930]. Hofmann, Frenzel u. Csáldán, Liebigs Ann. Chem. 510, 1 [1934].

⁹⁾ Vgl. auch Hofmann, Frenzel, Wilm u. Csáldán, Kolloid-Z. 61, 297 [1932]; diese Ztschr. 45, 658, 667 [1932].

¹⁰⁾ Ruff, Bretschneider u. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. 217, 1 [1934].

der Fähigkeit der Cellulose zur Bildung sehr stabiler Verbindungen mit den Lösungsmitteln zusammen: — Herrmann fragt, ob die vom Vortr. beim Kautschuk gefundenen 3 Halos notwendig auf einen amorphen Zustand schließen lassen oder ob auch die Deutung möglich ist, daß verbreiterte Interferenzen sehr kleiner Kristallite vorliegen. Vortr. bejaht diese Möglichkeit. —

E. Brüche, Berlin: „Das Elektronenmikroskop und seine Anwendung, besonders zum Studium von Grenzsichten^{15a)}.“

Nach Besprechung des elektronenoptischen Brechungsgesetzes und der Elektronenlinse¹⁶⁾ wird das Elektronenmikroskop¹⁷⁾ beschrieben. Dann werden insbesondere zwei Anwendungen des Elektronenmikroskops behandelt, bei denen optisch nicht feststellbare dünne Schichten auf Metall eine Rolle spielen: 1. Ba-Schichten, die bei Glühtemperatur infolge ihres Einflusses auf die Austrittsarbeit des Unterlagemetalls elektronenoptisch feststellbar werden¹⁸⁾ und 2. dünnste lückenhafte Materialschichten, die sich durch ihre vom Unterlagemetall abweichende lichtelektrische Aktivität bemerkbar machen. —

H. Pfeiffer, Bremen: „Versuche über das Fadenziehvermögen isolierter pflanzlicher Protoplasten.“

Das Verhalten mikrurgisch ausgezogener Plasmastränge des (äußeren) Plasmalemma und des (inneren) Tonoplasten in Abhängigkeit von der Temperatur, von verschiedenen Medien und wechselnder Vorbehandlung der Objekte wird untersucht, wobei sich die Ermittlungen außer auf den Einfluß von Chloroform und Äther besonders auf die verschiedene Wirkung von K- und Ca-Salzlösungen richteten. Mehrere in den letzten Jahren bekanntgewordene Unterschiede der äußeren und inneren Begrenzung des Plasmas finden sich in dem verschiedenen Fadenziehvermögen wieder. Gewisse Beziehungen der Erscheinung zur Klebrigkeit¹⁹⁾ und zu L. V. Heilbrunn's „surface precipitation reaction“ plasmatischer Oberflächen lehren die verschiedene Ausbildung der mikrurgisch ausgezogenen Fäden an unserem Material durch die von Jochims²⁰⁾ weniger beachtete Seite des Phänomens verstehen. Daß beim Ausziehen der Fäden auch die Elastizität einen integrierenden Anteil hat, ist nur durch andere Versuche nach einer darauf gerichteten Methode in Anlehnung an Fr. Viès zu zeigen. —

O. Kratky, Wien: „Über den micellaren Aufbau und die Deformierungsvorgänge bei Faserstoffen.“

In dem stark gedehnten Film eines Faserstoffes sind die Micellen sicher weitgehend parallel gelagert; auch im ungedehnten Film sind wahrscheinlich benachbarte Micellen weitgehend parallel gelagert, und nur durch Summation der kleinen gegenseitigen Verwerfungen resultiert die Lagenmannigfaltigkeit im makroskopischen Bereich. Unter anderem läßt sich z. B. aus dem geringen Unterschied der makroskopisch und röntgenographisch bestimmten Dichte eines ungedehnten Hydratcellulosefilms dieses Ergebnis folgern. Außer dem Grenzfall extrem starker Quellung²¹⁾ gibt es einen zweiten, z. B. bei feuchtem Cellophan vorliegenden, der dadurch charakterisiert ist, daß der Film eine scharf begrenzte und reversible Dehnbarkeit zeigt, d. h. bei abwechselnden Dehnungen in aufeinander normalen Richtungen kommen — wie bei einem „Netz“ — immer wieder die gleichen Abmessungen des Films zustande. Die unter Zugrundelegung einer Netzstruktur und gewisser weiterer Annahmen durchgeführte rechnerische Behandlung und die Prüfung der Ergebnisse der Rechnung an feuchter Hydratcellulose zeigt, daß anscheinend eine Netzvorstellung die tatsächlichen Verhältnisse gut wiedergibt. —

E. Manegold, Göttingen: „Die Kugelschraube als Bauelement homogener und heterogener Kugelpackungen²²⁾.“ —

^{15a)} Vgl. Brüche u. Johannson, diese Ztschr. 46, 737 [1933].

¹⁶⁾ Vgl. Brüche, Z. techn. Physik 14, 49 [1933]; AEG-Mitt. 1934, 45. ¹⁷⁾ Vgl. auch Johannson, Ann. Physik 18, 385 [1933].

¹⁸⁾ Vgl. Brüche u. Johannson, Naturwiss. 20, 353 [1932]; Z. techn. Physik 14, 487 [1933]; Z. Physik 84, 56 [1933].

¹⁹⁾ Pfeiffer, Verh. III. int. Zellf.-Kongreß 1, 203, 207 [1934].

²⁰⁾ Diese Ztschr. 45, 666 [1933].

²¹⁾ Vgl. Kratky, diese Ztschr. 46, 506 [1933].

²²⁾ Vgl. auch Manegold u. Engelhardt, Kolloid-Z. 62, 285, 63, 12, 149 [1933].

D. Wilm und U. Hofmann, Berlin: „Röntgenographische Untersuchungen an feinstdispersen Kristallen²³⁾.“

Die feinstdispersen, bisher beschriebenen Kristalle dürften wohl die Graphitkristalle der Aktivkohlen²⁴⁾ sein. Ihre röntgenoptisch bestimmbare Ausdehnung kommt der Größenordnung großer organischer Moleküle nahe. Diese geringere Größe vermag quantitativ die gewaltigen Beträge der Oberflächenwirkung (Adsorptionsvermögen und katalytische Aktivität) zu erklären. Bei dieser Kleinheit treten bereits Störungen des regelmäßigen Kristallaufbaus hervor, die das Unsichtbarwerden von im Normalkristall intensiven Interferenzen bewirken, sowie den Interferenzen Kreuzgittercharakter verleihen. Das Wachstum der Kristalle bei der Kohlenstoffbildung, sowie bei der Rekristallisation läßt sich hieran verfolgen und näher beschreiben. Kreuzgittercharakter der Interferenzen ist auch zu beobachten bei dem durch Quellung weitest aufgeteilten lamellardispersen System des Graphitoxides. —

H. W. Gonell, Berlin: „Die Erforschung disperser Systeme vom technischen Standpunkt²⁵⁾.“

Überblick über Untersuchungsmethoden und Probleme der Staubtechnik und über die technische Bedeutung von dispersen Systemen, die als eine Phase feinst zerteilte Feststoffe enthalten (Staub-Gas, Staub-Flüssigkeit, Staub-Feststoff). Bei der Schwimmaufbereitung, ebenso wie bei der nassen Niederschlagung von Staub aus Gas und bei der Mischung von Staub mit mehr oder weniger zähen Flüssigkeiten zwecks Herstellung von Kunstmassen, Straßenbelegmassen u. dgl. spielt die Frage der Benetzbarkeit und der Oberflächenreaktion eine wichtige Rolle. Bituminöse Bindemittel haften an hydrophoben Mineralien gut, an hydrophilen (Quarz, Glas) schlecht. Der Einfluß der Art, Menge und Verteilung des Füllstoffes auf die Eigenschaften von Kunstmassen, Kautschukerzeugnissen und Straßenbaustoffen wird erörtert. —

K. H. Meyer und Y. Go, Genf: „Fadenschwefel und sein Feinbau.“

Beim starken Dehnen von dünnen Fäden erstarrt Schwefel kristallinisch und bildet unelastische Fäden von erheblicher Festigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht kontrahieren; beim Eintauchen in heißes Wasser kontrahieren sie sich auf etwa ein Zehntel ihrer ursprünglichen Länge und sind dann wieder elastisch. Nach Trillat und Forestier²⁶⁾ gibt elastischer Schwefel beim Dehnen Krystallite, die ein deutliches Faserdiagramm zeigen. Die Ähnlichkeit des Verhaltens von Schwefel und Kautschuk veranlaßt zu versuchen, frühere Erfahrungen und Erkenntnisse über den Feinbau des Kautschuks²⁷⁾ auf Schwefel zu übertragen. Für ein sehr hohes Molekulargewicht der Schwefelaggregate spricht die hohe Viskosität der Schmelze. Die durch die kautschukähnlichen Eigenschaften nahegelegte Annahme langer Ketten aus S-Atomen, die im Kristallit in der Faserrichtung angeordnet sind, wurde durch röntgenographische Untersuchung bestätigt. Da sich Fadenschwefel unter dem Einfluß des Lichtes ziemlich schnell in rhombischen Schwefel umlagert, wurde ein langer Faden langsam an der Blende vorbeigezogen, so daß immer neue Stellen exponiert wurden. Der Fadenschwefel erwies sich als sehr gut orientiert; die Dimensionen des Elementarkörpers sind: $a = 26,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $b = 9,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (Faserachse); $c = 12,3 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $\beta = 78^\circ 30'$. Dichte des Fadenschwefels: 2,01; Anzahl der S-Atome im Elementarkörper: 112; Raumgruppe (auf Grund der Auslöschungen): C_{2h}^{22} , gekennzeichnet durch eine Schar diagonaler Schraubenachsen parallel der Faserrichtung und zwei Spiegelebenen in $(0 \frac{1}{4} 0)$ und $(0 \frac{3}{4} 0)$. Sowohl die physikalischen Eigenschaften wie auch das Röntgenbild werden durch folgendes Strukturmodell am besten erklärt: In der Faserrichtung befinden sich lange Fäden von aneinandergereihten S-Atomen, die miteinander durch stärkere Kräfte verbunden

²³⁾ Vgl. auch Hofmann u. Wilm, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 401 [1932]. Hofmann u. Groll, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1257 [1932].

²⁴⁾ Vgl. auch Lemeke u. Hofmann, diese Ztschr. 47, 37 [1934].

²⁵⁾ Vgl. auch Gonell, Chem. Fabrik 6, 77, 227 [1933].

²⁶⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 51, 248 [1932].

²⁷⁾ Meyer u. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 613, 1933 [1928].

sind, als zwischen den einzelnen Ketten quer zur Faserrichtung herrschen. In einem Elementarkörper liegen je 8 Atome einer solchen Kette, je vier davon in Wannenform angeordnet und in die nächsten vier nach einer halben Identitätsperiode durch die Schraubenachse übergend. Der Bau des Schwefels entspricht also dem Feinbau des Kautschuks. Interessant ist, daß die physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung so weitgehend unabhängig sind; es ist daher wohl nötig, mit einer ganz allgemeinen Theorie an die Erklärung der sogenannten Kautschuk-Elastizität („Katz-Effekt“) heranzugehen²⁸⁾. —

R. Signer, Freiburg: „*Untersuchungen an Polystyrolen mit der Ultrazentrifuge*.“

Bericht über die Untersuchungen der Sedimentationsgeschwindigkeit²⁹⁾, des Sedimentationsgleichgewichts³⁰⁾ und der Polydispersität³¹⁾ polymerhomologer Polystyrole. Die Konstruktion von Flüssigkeitszellen für diese ersten Untersuchungen nichtwässriger Lösungen in der Sedimentationsgeschwindigkeit.

²⁸⁾ Vgl. auch Meyer, V. Susich u. Valkó, Kolloid-Z. 61, 370 [1932].

²⁹⁾ Vgl. Signer u. Gross, Helv. chim. Acta 17, 59 [1934].

³⁰⁾ Vgl. Signer u. Gross, ebenda 17, 335 [1934].

³¹⁾ Vgl. Signer u. Gross, ebenda 17, 726 [1934].

keitszentrifuge gelang nach mühevollen Versuchen durch Verwendung von Elastolith-Dichtungen und Gummiarabicum-Glycerin-Lamellen. —

E. Wedekind, Hann. Münden-Göttingen: „*Zur Kenntnis des Kolloidsees bei Witzhausen a. d. Werra*“.

Die einheitliche Natur des reversiblen Hydrosols (EisenIII-Aluminiumoxyd-Kieselsäure-Verbindung) zeigt sich in den physikalischen Eigenschaften, besonders in der charakteristischen Strömungsdoppelbrechung, die bei einem natürlichen Gewässer eine große Seltenheit sein dürfte. Die Erscheinung, daß der See in den letzten trockenen Monaten eine häßliche bräunliche Färbung angenommen hat, ist auf eine starke Konzentrationsverminderung an Kolloidstoff zurückzuführen, indem durch die andauernde Trockenheit der Seespiegel so weit gesunken ist, daß die gelführenden Randschichten nicht mehr vom Wasser bespült werden.

Aussprache: Kohlschütter hat durch oxydatives Verblasen von Ferrosilicium ein Produkt erhalten, das ebenfalls reversible Sole mit Schlierenbildung gab. U. Hofmann: Die Analysen des Hydrogels des „roten Sees“ würden auf einen eisenhaltigen Bentonit hinweisen; diese zeigen gleichfalls Strömungsdoppelbrechung. —

³²⁾ Vgl. Oertel, Wedekind, diese Ztschr. 35, 368 [1922].

Herbsttagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Hannover, 20. bis 22. September 1934.

Großer Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Die Tagung war von insgesamt etwa 200 Teilnehmern besucht, davon vier Ausländern. Am 20. September fand ein Empfangsabend im Künstlerhaus, am 21. September ein gemeinsames Abendessen in Kastens Hotel statt. Am Nachmittag des 22. September wurde die „Deurag“ (Gewerkschaft deutsche Erdöl-Raffinerie), Misburg, besichtigt. In den Räumen des anorganischen Instituts wurde eine Sammlung von Rheniumpräparaten und von organischen Fluorverbindungen gezeigt. (Besonderer Bericht über die Rheniumausstellung folgt auf Seite 727.)

F. M. Jaeger, Groningen: „*Über Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme bei allotropen Metallen*.“

Vortr. zeigt an Hand von Lichtbildern Handhabung und Leistungsfähigkeit des im Groninger Laboratorium benutzten Präzisions-Metallblock-Calorimeters und bespricht dann die verschiedenen Kurventypen für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur in jenen Fällen, wo es sich um allotrope Umwandlungen bei solchen hochschmelzenden Metallen, wie Eisen, Ruthenium einerseits, Rhodium andererseits handelt, bei denen sich die Veränderungen in der festen Phase mit genügend großer Geschwindigkeit vollziehen, im Gegensatz zu jenen merkwürdigen, in den letzten Jahren beobachteten, sehr träge verlaufenden Erscheinungen bei einer Anzahl Metallen, wie Beryllium, Zirkonium, Cer, Thorium, Chrom usw.

Ein erster Fall dieser Art wurde beim reinen, grobkristallinen Beryllium entdeckt¹⁾. Die gefundenen Erscheinungen weisen auf eine Änderung des inneren Zustandes des Metalles hin, der wenigstens zum größeren Teil anscheinend reversibel ist, obgleich die Untersuchung mittels X-Strahlen eine gewöhnliche Enantiotropie ausschließt und vielmehr auf den Aufbau des Metalles aus zwei oder mehr Pseudokomponenten schließen läßt. Die Erscheinungen sind obendrein von der Korngröße des grobkristallinen Materials abhängig: Pulverförmiges Metall zeigt die Verzögerung der Wärmeabgabe nicht, und die Werte von c_p sind um so größer, je feiner das Metall verteilt ist. — Besonders merkwürdig sind die Verhältnisse beim Zirkonium, selbst bei den Einkristallen des reinsten, „duktilen“ Zirkoniums, weil hier ein Fall von echter Enantiotropie mit einer Übergangstemperatur von 870° vorliegt und die Einzelheiten des Überganges $\alpha \rightarrow \beta$ -Zirkonium gut studiert sind. Auch das Zirkonium erscheint, unterhalb 800° er-

hitzt, deutlich als ein „komplexes“ System, dessen innere Änderungen mit ungeheuren Verzögerungsercheinungen gepaart sind. Wiederholte Erhitzungen setzen hier die Werte der spezifischen Wärme bei jeder Temperatur allmählich herab; auch beim Zirkonium ist es unmöglich, einen unzweideutigen Wert für die spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur anzugeben. Beim Cer und Chrom ist die Änderung des inneren Zustandes schon nach Aufbewahren der erhitzten Probe während einiger Tage bei Zimmertemperatur deutlich zu beobachten: beim Cerium durch Verringerung der Werte der spezifischen Wärme, beim Chrom durch die auffällige Veränderung der Erhitzungskurven des Calorimeters, d. h. der Verzögerung in der Wärmeabgabe des Metalles, während die spezifische Wärme selbst unverändert bleibt. Auch bei massivem Thorium²⁾ treten diese Verzögerungen auf; sie erscheinen im pulverförmigen Metall erheblich kleiner. Vortr. weist auf die neuen Arbeiten von Dehlingers³⁾, Graf u. a. hin, wobei die zeitliche Trennung der Prozesse des Umklappens der Kristallgitter und des Begebens der aufbauenden Atome an die richtige Stelle in den Vordergrund gestellt wird. Diese Prozesse pflegen mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten zu verlaufen, wodurch in größeren Kristallgebieten mehr oder weniger stabile „Zwischenphasen“ auftreten können; die gefundenen Erscheinungen könnten hiermit verknüpft sein. — Die mitgeteilten Ergebnisse versprechen, für die Vertiefung der Erkenntnis des metallischen Zustandes von großer Bedeutung zu werden. —

W. Klemm, Danzig: „*Weitere Versuche, den inneren Aufbau der Stoffe durch magnetische Messungen aufzuklären*.“ (Nach Messungen von H. Haraldsen und P. Henkel.)

Es werden Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Chalkogenide des zweiwertigen Mangans durchgeführt. Die berechneten effektiven magnetischen Momente zeigen in der Reihe ZnS, NiS, CoS, FeS, MnS, CrS, VS beim MnS ein spitzen Maximum. MnS ist demnach als wesentlich salzartiger als seine Nachbarn zu bezeichnen, was mit anderen Erfahrungen übereinstimmt. Wie zu erwarten, nähern sich bei allen Mn-Verbindungen mit steigender Temperatur die gefundenen Werte den für einen Aufbau aus Ionen berechneten. Dagegen ist die Abhängigkeit vom Anion nicht so, wie man erwartet hatte. Entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters vom Oxyd

¹⁾ Vgl. Jaeger u. Zanstra, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36, 636 [1933]. Jaeger u. Rosenbohm, ebenda 37, 67 [1934].

²⁾ Vgl. auch Jaeger u. Veenstra, ebenda 37, 327 [1934].

³⁾ S. diese Ztschr. 47, 621 [1934].