

ZUSCHRIFTEN

Das periodische System der chemischen Verbindungen vom Typ A_mB_n , Bemerkung zu dem Beitrag von H. Grimm¹⁾.

Von Professor Dr. Wilhelm Manchot,
Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule
München.

Das von *H. Grimm* aufgestellte periodische System der chemischen Verbindungen geht davon aus, daß man sämtliche Elemente miteinander kombiniert, und zwar zunächst nur je zwei Elemente, und diese in der Anzahl m bzw. n . Diese sämtlichen Kombinationen aller Elemente mit allen werden dann graphisch dargestellt, indem man die Reihe der 92 Elemente horizontal und senkrecht nach ihren Ordnungszahlen als Koordinaten aufträgt, wobei die abwechselnde periodische Wiederkehr zusammenhängender Folgen von nichtmetallischen Elementen einerseits und metallischen Elementen andererseits natürlich zur Auswirkung kommt, und es gelangen analoge Kombinationen zwangsläufig an analoge Plätze. Allerdings wird hierdurch eigentlich nicht der allgemeine Kombinationsfall A_mB_n , sondern in Wirklichkeit nur der Sonderfall graphisch dargestellt, wo $m = n = 1$ ist. Deshalb finden ja auch die so wichtigen verschiedenen Wertigkeitsstufen der Verbindungen keine eigene Unterkunft.

Hierbei treten nun die metallischen Verbindungen ganz besonders hervor, indem sie sehr große Flächenstücke ergeben, was zentral bei der farbigen Darstellung nach *Grimm* auffällig wird. Natürlich sind aber diese umfangreichen Flächenstücke zunächst nichts anderes als eine geometrische Folge der Tatsache, daß in der Reihenfolge der Elemente nach der Ordnungszahl mehrmals viele metallische Elemente aufeinander folgen. Dies ist also an sich nichts Auffälliges, worauf ich bei einem in der Münchener Chemischen Gesellschaft²⁾ von *H. Grimm* gehaltenen Vortrag hingewiesen habe. Der chemischen Erfahrung entspricht dieses kombinatorische Gedankenbild dann, wenn man die tatsächlichen Verbindungen sowie die Verbindungs-Möglichkeiten bzw. -Wahrscheinlichkeiten und die Verbindungs-Unmöglichkeiten bzw. -Unwahrscheinlichkeiten von Fall zu Fall diskutiert und berücksichtigt, was natürlich eine äußerst umfangreiche Arbeit voraussetzt.

Die großen Flächenstücke für die Metallverbindungen sind nun bereits von *H. Grimm* dadurch etwas beschränkt worden, daß in einigen Fällen Kombinationen als bestimmte Verbindungsarten anderer Klasse markiert werden konnten und

¹⁾ *H. Grimm*, diese Ztschr. 47, 53, 594 [1934].

²⁾ 16. Nov. 1934.

daß häufig weiße Felder eingesetzt wurden für solche Fälle, in denen Verbindungen fehlen, wodurch übrigens auch bekannte Verbindungen, z. B. Phosphide und einige Nitride, ausgefallen sind. Daß man jedoch den ganzen noch übrigbleibenden sehr beträchtlichen Rest der Metallverbindungen, der eben die großen zusammenhängenden Felder ergibt, schon jetzt als tatsächliche Metallverbindungen anerkennen könnte, wie die schwarze Schattierung im Druck bzw. die blaue Farbe andeutet, geht nicht wohl an. Denn es befinden sich unter diesen Kombinationen auch solche, wie ein paar Stichproben zeigen, welche zufolge ausgiebiger experimenteller Erfahrungen keine chemischen Verbindungen liefern, so z. B. unter den Kombinationen des Siliciums mit Metallen. Das Silicium bildet bekanntlich mit Metallen chemische Verbindungen von metallischer und nichtmetallischer Art in einer großen Anzahl. Daneben treten aber solche Fälle auf, wo das Silicium sich mit dem Metall nicht verbindet, sondern in der Schmelze elementar auskristallisiert (so z. B. bei Aluminium, Silber, Zinn, Zink, Blei u. a.). Im Falle des Aluminiums z. B. ist aus dem Erstarrungsdiagramm auch ersichtlich, daß nur ein Eutektikum auftritt. Es handelt sich nun hier gar nicht darum, ob in dem einen oder andern der zur Zeit aussichtslosen Kombinationsfälle doch noch Verbindungen gefunden werden könnten. Wesentlich ist vielmehr folgendes: *H. Grimm* vertritt dem Gesagten gegenüber und überhaupt den Standpunkt, daß zu den von ihm aufgestellten Verbindungsklassen unter „4. Metalle“ auch „Eutektika, Mischkristalle etc.“ zu zählen sind. Damit wird aber der Begriff einer chemischen Verbindung völlig aufgelöst. Es kommt das darauf hinaus, daß die bloße Berührung zweier Elemente, die ja bekanntlich Thermoketten oder galvanische Ketten (bei spurenweiser Anwesenheit von Elektrolyten) bilden können, schon als Verbindung zu betrachten ist. Schließlich brauchte man dann nur ein Metallstück an ein Stück Silicium hinzuhalten, um eine chemische Verbindung zu haben.

Es ist also wünschenswert, zu versuchen, Verbindungsbegriff und Kombinationsmöglichkeit mehr einzuschränken; denn wenn der Begriff der chemischen Verbindung zerfließt, so zerfließt damit logischerweise auch das System der chemischen Verbindungen selbst, und wir haben dann ein System von Kombinations-Möglichkeiten, d. h. eine mathematische Kombinations-Aufgabe von der Bedingung, daß gewisse Elemente analog sind und daß alle Elemente (außer den Edelgasen) in bestimmter Reihenfolge miteinander kombiniert werden dürfen (weil sich alle mit allen verbinden). Zieht man die gleichberechtigten Systeme $A_mB_nC_o$, ferner $A_mB_nC_oD_p$, u. s. f. sowie die komplexen Gebilde noch mit heran, so erscheint dann die so mühevoll gewonnene, große Erfahrung der anorganischen Stoffchemie erdrückt und entwertet durch die ungeheure Masse der bloßen Kombinations-Möglichkeiten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Faraday-Society.

London, 27. bis 29. September 1934.

Thema: *Allgemeine Diskussion über kolloide Elektrolyte*.

Vorsitzender: Prof. Donnan.

H. Freyndlich, London: „*Allgemeine Einführung Natur und Bedeutung kolloider Elektrolyte für die Kolloidwissenschaft*.“

Die kolloiden Elektrolyte haben in den letzten 10 bis 20 Jahren ein immer steigendes wissenschaftliches und technisches Interesse erlangt. Kolloidelektrolyte im speziellen Sinne von *McBain* sind chemisch rein darstellbare Substanzen, die bei der Auflösung spontan Ionen kolloider Größenordnung bilden, wobei die Teilchenladung von der Substanz selbst, nicht von einer kleinen Menge eines Fremdelektrolyten herrührt. Es werden drei Typen von Kolloidelektrolyten besprochen: 1. Die Ionenmicellen zerfallen bei der Verdünnung in kleine, dialysierbare, monomere Ionen (z. B. Seifen); 2. die Ionenmicellen sind bei Verdünnung unbeständig, bilden aber als Dissoziationsprodukte nicht dialysierbare Ionen (z. B. Kongofarbstoffe); 3. die Ionenmicellen sind praktisch unempfindlich gegen Verdünnung (z. B. einige Proteine). —

1. Allgemeiner Teil.

a) Theorie.

Wo. Pauli, Wien: „*Einige Beziehungen zwischen elektrochemischem Verhalten und Struktur von Kolloiden*.“ (Vorgetr. von Valkó.)

Die Natur der ionogenen Komplexe auf der Oberfläche der Kolloidteilchen, die nach der bekannten Auffassung von Pauli¹⁾ die Ursache der Teilchenladung sind, die Wechselwirkung zwischen den ionogenen Komplexen und dem neutralen Anteil des Kolloids sowie die Beziehungen zwischen der Konstitution des ionogenen Komplexes und den kolloiden Zustandsänderungen werden an einer Reihe von Beispielen besprochen. —

H. R. Kruyt, Utrecht: „*Ionenmicelle oder elektrische Doppelschicht*.“

Von den beiden Möglichkeiten der Behandlung der Kolloidelektrolyte, nämlich 1. Auffassung des Teilchens als Einheit als ein Elektrolyt mit hoher Wertigkeit und sehr großem Ionenradius und Extrapolation der Erkenntnisse bei gewöhnlichen Elektrolyten in den Bereich kolloider Dimensionen, oder 2. Betrachtung des Teilchens als Oberfläche mit einer elektrischen Doppelschicht, hält Vortr. die letztere Art der Behandlung zur

¹⁾ Vgl. auch Pauli u. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (1929).

Zeit für fruchtbare, da die Gültigkeit der *Debye-Hückelschen Theorie* der elektrolytischen Dissoziation auf geringe Ladungen und kleine Ionenradien beschränkt ist. Bezuglich des Ursprungs der Doppelschicht bestehen zwei Möglichkeiten: 1. die Elektrolyte, deren Ionen die Doppelschicht aufbauen, werden aus der umgebenden Flüssigkeit adsorbiert; 2. die Doppelschicht stammt von einem ionogenen Anteil des Teilchens selbst. Letztere Erklärung ist die allgemeiner anwendbare. Die Tatsache, daß absolut nicht ionogene Stoffe (Naphthalin, Paraffin) gegen reines Wasser ein hohes ζ -Potential zeigen, aber trotzdem keine stabilen kolloiden Systeme bilden, weist darauf hin, daß zwei Quellen des ζ -Potentials zu unterscheiden sind. Nach Untersuchungen des Vortr. an AgJ-Solen²) und von *Bungenberg de Jong*³) an Gummi arabicum-Solen ist neben der elektrischen Ladung infolge Dissoziation von Molekülen an der Teilchenoberfläche eine zweite Quelle elektrokinetischer Aktivität anzunehmen, die bei Wasser als umgebende Flüssigkeit immer ein negatives Vorzeichen hat, und bei Paraffin usw., ebenso wie bei dem hydrophoben AgJ und dem hydrophilen arabischen Gummi angetroffen wird. Die Frage der Struktur der Doppelschicht in diesen Fällen ist noch nicht völlig geklärt.

Aussprache: Robinson hält eine einzige Theorie zur Erklärung der Eigenschaften der beiden fundamental verschiedenen Klassen kolloider Elektrolyte nicht für geeignet. — Kruyt betont den Wunsch eines Strebens nach Einheit. Zwischen dem elektrischen Verhalten lyophiler und lyophober Elektrolyte besteht kein grundsätzlicher Unterschied. — Bigwood: Bei lyophilen Kolloiden ist die elektrolytische Theorie fruchtbare als die Adsorptionstheorie. — Frumkin geht auf die komplizierte Struktur der Doppelschicht ein. — Ostwald warnt vor monotoner Extrapolation in das kolloide Gebiet, weil oft Maxima oder Minima auftreten. — Im Rahmen einer Erörterung über die Erklärung der von Kruyt erwähnten ζ -Potentiale zwischen Paraffin und Wasser weist Söllner auf die stabilisierende Wirkung von Gasschichten bei der Herstellung von Kohlenwasserstoff- und Quecksilberemulsionen im Ultraschallfeld⁴) hin. —

G. S. Hartley, London: „*Die Debye-Hückelsche Theorie und kolloide Elektrolyte*.“

Die theoretischen Schwierigkeiten bei der Ausdehnung der *Debye-Hückelschen Theorie* auf kolloide Elektrolyte werden behandelt. Berechnung der Größe der Ionenatmosphäreneffekte in Lösungen einiger typischer Elektrolyte nach der Methode von Müller lässt es unwahrscheinlich erscheinen, daß in reinen Lösungen kolloider Elektrolyte Aktivitätskoeffizienten bzw. micellare Beweglichkeiten gefunden werden, die kleiner sind als die durch die Gleichung von *Debye* und *Hückel* bzw. durch die entsprechende vom Vortr. abgeleitete Gleichung vorausgesagten. Die von Robinson (s. Vortrag *Robinson*) beobachteten Abweichungen zwischen den Ergebnissen von Beweglichkeitsmessungen in rein wäßrigen Lösungen einerseits und von osmotischen und Diffusionsmessungen in Salzlösungen andererseits können nicht allein durch Atmosphäreneffekte gedeutet werden, ebenso wenig wie der von Murray und Hartley (s. Vortrag *Murray*) und Moilliet, Collie, Robinson und Hartley beobachtete Abfall der Leitfähigkeit langkettiger Salze mit steigender Konzentration. Vielmehr ist Assoziation zwischen Micellen und Gegenionen nach dem Bjerrumschen Typus anzunehmen, deren Wirkung auf die Eigenschaften der Lösungen stärker sein kann als die direkten „Atmosphäreneffekte“, aber durch diese beträchtlich modifiziert werden wird. Die Möglichkeit einer Ausdehnung der Bjerrumschen Betrachtungen über die Bildung von Ionenpaaren auf die Ionenmicelle und die wesentlichen Unterschiede zwischen den Verhältnissen bei i-i-wertigen Elektrolyten und einem Elektrolyten mit einem Ion hoher Wertigkeit werden erörtert. Eine interessante experimentelle Bestätigung für die theoretischen Folgerungen des Vortr. ist die Leitfähigkeit langkettiger Salze in sehr starken Feldern (vgl. auch Vortrag *Moilliet*,

²⁾ Verwey u. Kruyt, Z. physik. Chem. **167**, 137, 149, 312 [1933/34].

³⁾ Bungenberg de Jong u. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 161 [1933].

⁴⁾ Vgl. auch Rogowski u. Soellner, Z. physik. Chem., Abt. A **166**, 428 [1933].

Collie, Robinson und Hartley). Es wird eine viel stärkere Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet, als zu erwarten wäre, wenn nur der direkte Atmosphäreneffekt aufgehoben würde: die Assoziation wird offenbar durch die Entfernung der Atmosphäre herabgesetzt. Die Assoziation der Gegenionen mit der Micelle wird wahrscheinlich am besten als eine Verbindung eines Adsorptionsprozesses mit der Atmosphärenverteilung dargestellt. —

A. J. Rabinovich, Moskau: „*Einige Faktoren, die für die Anwendung der Theorie der kolloiden Elektrolyte auf lyophile Kolloide Bedeutung haben*.“

Bei der Aufstellung einer vollständigen Theorie der Kolloidelektrolyte, angewandt auf lyophile Systeme, sind außer bekannten Faktoren, wie dem zwei- oder mehrphasigen Charakter von kolloiden Systemen, der Gegenwart von Grenzflächen, der Mehrwertigkeit der Kolloidionen, der Asymmetrie der kolloiden Elektrolyte u. a. verschiedene Punkte zu berücksichtigen, z. B. das eigenmächtige Verhalten kolloider Säuren bei der Verdünnung⁵⁾. Potentiometrische Bestimmungen der Ionenkonzentration in kolloiden Systemen liefern im Gegensatz zu der Auffassung von Pauli und Mitarbeitern nur die Gleichgewichtskonzentration der vorhandenen Elektrolyte, nicht die Konzentration der Gegenionen. In der intermicellaren Flüssigkeit der meisten lyophoben Kolloide wurden beträchtliche Mengen beider Ionen des stabilisierenden Elektrolyten gefunden. Bildung unlöslicher Salze bei Elektrolytzusatz kann die Stabilität des Systems beeinflussen. Bei der Austauschadsorption braucht keine Äquivalenz zu herrschen (Versuche von Berestneva und Kargin, Klimovizkaja und Kargin). Im Verlauf der Koagulation kann sich nicht nur das elektrokinetische (ζ -) Potential, sondern auch die Zahl der elektrischen Ladungen auf den Teilchen und das gesamte (ϵ -) Potential ändern. Veränderung der Elektrolytkonzentration kann eine Änderung sowohl der anziehenden als auch der abstoßenden Kräfte zwischen den Teilchen herbeiführen. Der Wiegner-Effekt läßt sich quantitativ auf Grund von Donnan-Gleichgewichten deuten.

Aussprache: Valkó weist die Kritik des Vortr. an der potentiometrischen Bestimmung der Gegenionen und seine Deutung des Wiegner-Effektes zurück. — Eirich: Die unregelmäßige Koagulation von Au-Solen kann nur elektrochemisch, nicht nach der Auffassung von Rabinovich erklärt werden. —

M. Proskurnin und A. Frumkin, Moskau: „*Neue Bestimmung der Kapazität von elektrischen Doppelschichten*.“ (Vorgetr. von Frumkin.)

Sorgfältige neue Messungen mit sehr reinen Quecksiloberflächen ergaben Werte, die mit den aus Elektrocäpillarydaten berechneten gut übereinstimmen. Die erheblich niedrigeren Werte früherer Forscher beruhen wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Oberfläche. Die Kapazitätswerte sind gegen Oberflächenverunreinigung (z. B. Paraffin, Picein) äußerst empfindlich. Bei 1-n Na_2SO_4 -Lösungen, die mit Octylalkohol gesättigt sind, zeigt die Kapazitätskurve zwei Maxima und eine starke Depression im mittleren Teil, während das anodische und kathodische Ende mit der Kurve für rein wäßrige Na_2SO_4 -Lösungen zusammenfallen⁶⁾. —

G. S. Adair, Cambridge: „*Über die Anwendung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung auf Proteinsysteme*.“

Die Methoden von Gibbs sind zur thermodynamischen Behandlung von Systemen vieler Komponenten, einschließlich eines Proteinsalzes, das in Form einer Reihe von Salzen verschiedener Valenz vorliegen kann, geeignet. Die Theorie der Membrangleichgewichte wurde auf die Bestimmung der Aktivitäten aller Komponenten eines solchen Systems ausgedehnt. Ferner wurden die Bestimmung des Molekulargewichts und der Hydratation von Proteinen sowie die Verteilung in Gravitations- oder Zentrifugalfeldern behandelt. —

F. G. Donnan, London: „*Molare (micellare) Masse, Elektrovalenz von Ionen und osmotischer Druck kolloider Elektrolyte*.“

Vortr. wendet die thermodynamische Theorie der Membrangleichgewichte auf die Bestimmung von osmotischen Drucken

⁵⁾ Vgl. auch Rabinovich u. Kargin, ebenda **152**, 24 [1931].

⁶⁾ Vgl. dazu Frumkin, Z. Physik **35**, 792 [1926].

und molaren Massen kolloider Elektrolyte in folgenden Fällen an: monodisperser einfach dissoziierter Elektrolyt; monodisperser mehrfach dissoziierter Elektrolyt; monodisperser mehrfach dissoziierter Ampholyt; polydisperser mehrfach dissoziierter Ampholyt. Die Theorie wurde ferner auf die Bestimmung der Elektrovalenzen kolloider Ionen angewandt. Die Theorie ist wesentlich unabhängig von irgendeiner speziellen Formulierung der kolloiden Elektrolyte. —

J. L. Moilliet, B. Collie, C. Robinson und G. S. Hartley, London: „Die Bestimmung und Bedeutung von Beweglichkeiten beim Studium kolloider Elektrolyte.“

Bei der Aggregation von einfachen sphärischen Ionen zu ebenfalls sphärischen Ionenmicellen unter dichtester Packung ist nach dem Stokeschen Gesetz eine Abnahme des Bewegungswiderstandes und eine entsprechende Zunahme ihres Beitrages zur Leitfähigkeit zu erwarten. Dieser „primäre“ Effekt wird jedoch durch zwei sekundäre Effekte, die beide mit wachsender Anzahl der zu einer Micelle aggregierenden Ionen zunehmen, teilweise kompensiert, nämlich 1. Einschluß von Gegenionen in der Micelle; 2. Herabsetzung der Beweglichkeiten unter der Wirkung Coulombscher Kräfte zwischen den freien Ionen im Sinne der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie. Das Zusammenwirken dieser Effekte kann den Nachweis der Bildung von Ionenmicellen durch Leitfähigkeitsmessungen allein unmöglich machen, wie an Hand der Leitfähigkeitskurven von Methylenblau und meta-Benzopurpurin (vgl. auch Vortrag Robinson) sowie von Cetylpyridiniumchlorid näher erläutert wird. Bei Cetylpyridiniumchlorid veranlassen die sekundären Effekte bei normaler Feldstärke einen scharfen Abfall der Leitfähigkeit; Messungen in sehr starken Feldern ergaben dagegen wegen teilweiser Entfernung der Atmosphären der Micellen einen scharfen Anstieg der Leitfähigkeit über den Wert bei unendlicher Verdünnung hinaus an der Stelle, wo die Leitfähigkeit bei normaler Feldstärke abfällt. Bei hohen Konzentrationen ($n/_{10}$ und darüber) zeigen die langkettigen Salze allgemein einen langsamem Leitfähigkeitsanstieg mit steigender Konzentration. Beim gegenwärtigen Stand der theoretischen Kenntnisse lassen sich jedoch aus dem Verhalten dieser Substanzen in konzentrierten Lösungen keine bestimmten Schlußfolgerungen ziehen. Bessere Aufschlüsse über die Aggregation in Abhängigkeit von der Konzentration als die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit geben Messungen der Überführungszahlen und Beweglichkeiten. Zunahme der Beweglichkeit des aggregierenden Radikals ist auch dann zu erwarten, wenn die sekundären Effekte zu groß sind, um einen Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit des ganzen Elektrolyten zu gestatten. Die beträchtliche Zunahme der Überführungszahlen des negativen Radikals bei Benzopurpurin 4 B, meta-Benzopurpurin und Bordeaux extra (vgl. Vortrag Robinson) mit der Konzentration weist auf die Bildung von anionischen Aggregaten hoher Valenz hin, die mit steigender Konzentration steigende Mengen des einfachen Kations einschließen⁷⁾. Die Theorie der Methode der „beweglichen Grenzfläche“⁸⁾ und die Methode der „ausbalancierten Grenzfläche“ (balanced boundary)⁹⁾ werden besprochen. —

R. C. Murray und G. S. Hartley, London: „Massenwirkungsgleichgewicht zwischen einfachen und mehrfachen Ionen, besonders im Hinblick auf die Löslichkeit langkettiger Salze.“ (Vorgetr. von Murray.)

Die von verschiedenen Autoren bei Fettsäuren, fettsauren Salzen u. a. vom Vortr. bei Leitfähigkeitsmessungen an Cetyl sulfonaten und Cetylpyridiniumsalzen beobachtete plötzliche Änderung der physikalischen Eigenschaften in einem engen Konzentrationsbereich, ist nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten, wenn eine größere Anzahl einfacher Moleküle zu Micellen zusammensetzt. Die Erscheinung des sogen. „Schmelzpunktes von Seifenkern“ kann auf ähnliche Weise erklärt werden¹⁰⁾. Es wurden Messungen an Cetyl sulfonsäure und ihren Alkalosalzen

7) Vgl. Robinson u. Moilliet, Proc. Roy. Soc., London, Serie A 143, 630 [1934].

8) Vgl. Hartley u. Moilliet, ebenda 140, 141 [1933]. Hartley, Trans. Faraday Soc. 30, 648 [1934].

9) Vgl. Drew u. Hartley, Trans. Faraday Soc. 30, 653 [1934]. Collie u. Hartley, ebenda 30, 657 [1934].

10) Vgl. auch Lottermoser u. Püschel, Kolloid-Z. 63, 175 [1933].

durchgeführt. Wenn die Konzentration der nicht aggregierten Form im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper mit steigender Temperatur in der üblichen Weise stetig zunimmt, so ergibt sich, da nach Erreichen einer bestimmten Konzentration das Verhältnis der micellaren zur nicht micellaren Form sehr schnell wächst, der Effekt einer sehr raschen Zunahme der Gesamtlöslichkeit mit steigender Temperatur, wenn eine bestimmte Temperatur erreicht ist. Die verschiedenen Lösungstemperaturen für verschiedene Salze beruhen auf Unterschieden ihrer „nicht micellaren“ Löslichkeit. Aus der Tatsache, daß der Übergang von einem normalen Temperaturkoeffizient zu dem extrem hohen Wert langkettiger Salze nicht so schroff ist wie die plötzlichen Änderungen der Leitfähigkeits- und Oberflächenspannungskurven, läßt sich schließen, daß in verdünnten Lösungen hauptsächlich Ionenaggregation vorliegt. Noch bestehende Unterschiede im Verlauf der berechneten und beobachteten Löslichkeitstemperaturkurven können mit der Wirkung der Ionenatmosphären und dem Einschluß von Gegenionen erklärt werden. —

b) Methoden und experimentelle Technik.

J. Kemp und E. K. Rideal, Cambridge: „Über die Katalphorese kolloider Elektrolyte.“ (Vorgetragen von Rideal).

Die Annahme konstanter Teilchenvalenz in der Debye-Hückel-Henryschen Theorie trifft nicht zu, da die Ladungsdichte von dem Ionenaustausch an der Teilchenoberfläche abhängt. Für die Micellen kolloider Säuren, Basen und Ampholyte sind Veränderungen der scheinbaren Micellarvalenz aus zwei Gründen zu erwarten: 1. Ionenadsorption in starken Elektrolytlösungen; 2. in sehr verdünnten Elektrolytlösungen Veränderung der effektiven Ladung durch das Vorliegen eines Donnan-Gleichgewichtes an der Ionenhülle. Bestimmung der kataphoretischen Geschwindigkeit von Gliadinsolen und von Quarzsuspensionen mit adsorbiertem Gliadin in Acetatpuffergemischen ergab, daß die Kurve, die bei konstantem pH (4,40) die Beweglichkeit als Funktion der Ionenstärke darstellt, in einem gewissen mittleren Bereich mit der nach der Theorie von Debye-Hückel und Henry berechneten Kurve übereinstimmt, bei höheren und niederen Werten der Ionenstärke dagegen merklich niedriger liegt. Die Abweichung bei hohen μ -Werten beruht auf vorzugsweiser Adsorption von Acetationen, die durch den Einfluß der Elektrolytkonzentration auf den isoelektrischen Punkt des Gliadins bestätigt und gemessen werden kann. Die Abweichungen in sehr verdünnten Lösungen beruhen auf der Einstellung von Donnan-Gleichgewichten. —

G. S. Adair und M. E. Adair, Cambridge: „Die Bestimmung der elektrischen Ladung kolloider Ionen.“

Nach verschiedenen Methoden durchgeführte Schätzungen der scheinbaren Valenz kolloider Ionen ergeben wegen der interionischen Kräfte und der Verbindung von Ionen mit den Kolloidteilchen keine identischen Resultate. Von den bisher zur Verfügung stehenden Methoden wird die beste Annäherung an die Eliminierung von Fehlern erreicht, wenn den Berechnungen Messungen der Membranpotentiale in einem Konzentrationsbereich kleiner Potentiale zugrunde gelegt werden und der Grenzwert für sehr kleine Kolloidkonzentrationen durch Extrapolation aus einer Messungsreihe mit konstant gehaltener Dialysatzusammensetzung erhalten wird¹¹⁾. —

H. B. Oakley, London: „Ein neuer Typ von Osmometer für niedrige Drucke und einige vorläufige Ergebnisse bei Gummi arabicum.“

Vortr. hat ein Osmometer konstruiert, das die Messung von Drucken von wenigen Millimeter Wasser mit einer Genauigkeit von 0,1 mm gestattet, indem der Apparat einerseits die an ein sehr feines Capillaranometer geknüpfte hohe Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung aufweist, andererseits die Unsicherheit der Capillarkorrektur praktisch vermieden ist. Mit NaOH neutralisierte Lösungen von elektrodialysiertem saurem arabischem Gummi ergaben ein 70% höheres Molekulargewicht als die entsprechende ohne Elektrodialyse hergestellte Verbindung. Der saure elektrodialysierte Gummi scheint im Gleichgewicht mit seinen Autohydrolysenprodukten zu stehen. Durch $n/_{50}$ HCl werden anscheinend zwei parallele hydrolytische Reaktionen hervor-

11) Vgl. auch Biochemical J. 28, 199 [1934].

gerufen, von denen die eine viel rascher vollständig wird als die andere. Gegenwart steigender Konzentrationen an NaCl erniedrigt den osmotischen Druck kontinuierlich, wahrscheinlich infolge fortschreitender Unterdrückung der Ionendruckdifferenz. Noch stärkere Erniedrigungen als NaCl rufen CaCl₂ und HCl hervor. Für die chemischen Konstanten des elektrodialysierten Guminis ergaben sich folgende vorläufigen Werte: Äquivalenzgewicht 1200; Mol.-Gew. 290 000, maximale Valenz 240; effektive Valenz in 1%iger Lösung 40.

2. Spezieller und technischer Teil.

a) Seifen und andere langkettige kolloide Elektrolyte.

J. W. McBain und M. M. Barker, Stanford (Ver. Staaten): „Die Aktivität von Seifenlösungen bei 90°.“ (Vorgetr. von Laing-McBain.)

Die Aktivität von Lösungen der Na- und K-Salze höherer Fettsäuren wurde berechnet. Die Salze der höchsten Glieder zeigen in konzentrierter Lösung Aktivitäten ähnlich denjenigen eines halbstarken Elektrolyten mit der Dissoziationskonstante 0,01. Dies Verhalten wird aber durch das Verschwinden von Seifenmolekülen und Fettsäureionen unter Bildung von neutralen bzw. Ionenmicellen vorgetäuscht. In verdünnteren Lösungen sind Seifen nur mäßig starke Elektrolyte. —

M. E. Laing-McBain, Stanford (Ver. Staaten): „Die Beziehung zwischen elektrokinetischer und elektrolytischer Bewegung, dargestellt durch den Transport von Elektrizität durch Seifenkerne.“

Elektrokinetische und elektrochemische Größen sind vollständig auswechselbar. Da Elektroosmose und Kataphorese nur Formen der Elektrolyse sein können und den Faradayschen Gesetzen unterworfen sind, können sie vollständig aus Überführungsdaten berechnet werden, mögen andere Elektrolyte oder Kolloide zugegen sein oder nicht. Vortr. hat die experimentelle Untersuchung auf Kerne weniger löslicher Seifen (Na-Palmitat, Na-Laurat) unter besonderer Berücksichtigung salzhaltiger Systeme ausgedehnt¹²⁾. Elektroosmose ist vorherrschend bei unlöslichen Kernfasern in Lösungen von KCl oder NaCl bis zu einer Konzentration von 1-n, und es ergaben sich ζ -Potentiale von 14–65 mV, verglichen mit 39–86 mV für Cl[–] unter ähnlich variierten Bedingungen. Die Oberflächenleitfähigkeit von 1 n-Natriumpalmitat-Kernfasern ist groß und vergleichbar mit der gewöhnlichen Leitfähigkeit von 0,07 n-NaCl. Bei den Natriumpalmitat-Kernfasern sind 7% der Moleküle dissoziiert, und der Strom wird durch die negativ geladenen Fasern im Verhältnis 3:2, verglichen mit den entsprechenden Na-Ionen, geleitet. Diese Na-Ionen besitzen eine fast ebenso große Beweglichkeit wie diejenige gewöhnlicher Na-Ionen in Lösung. Ebenso leitet eine negative Ladung auf den Kernfasern ungefähr ebenso gut, als ob sie sich auf einem gewöhnlichen Cl[–]-Ion befände. —

J. L. Bowen und R. Thomas, Port Sunlight: „Die Eigenschaften fester Seifen.“

Die Eigenschaften rahmengekühlter Seifen sind richtungsabhängig, wahrscheinlich wegen der körnigen, im allgemeinen vom oberen zum unteren Ende des Rahmens laufenden Struktur. Die Abkühlungsgeschwindigkeit übt keinen merklichen Einfluß auf die Kontraktion aus. Zur Bestimmung der Härte (Schneidbarkeit) der Seifen wurde ein Apparat konstruiert, bei dem der Widerstand der mit konstanter Geschwindigkeit gegen einen Schneiddraht bewegten Seife gemessen wird. Der Einfluß des Verhältnisses von Talg und Palmöl auf die Härte wurde untersucht. Mit steigendem Zusatz von NaCl, Na₂CO₃ und Na₂SO₄ geht die Härte durch ein Minimum. Das Verhältnis: Konzentration des zugesetzten wasserfreien Salzes/Molekulargewicht des Salzes ist für verschiedene Salze ungefähr dasselbe. Bei noch höheren Salzkonzentrationen scheint die Härte wieder ein Maximum zu durchlaufen. Die Strukturveränderungen der Seifen bei Salzzusatz wurden mikrophotographisch untersucht. In gelagerten Seifenstücken sind die Salze infolge der Verdunstungerscheinungen an der Oberfläche und der Diffusionserscheinungen in das Innere hinein ungleichmäßig verteilt; NaCl und Na₂CO₃ wandern nach innen, Na-Silikat nach außen. In sehr stark gefüllten Seifen reichern sich beim Lagern die Nichtseifenstoffe in der Oberflächenschicht an. —

¹²⁾ Vgl. McBain u. Laing-McBain, Z. physik. Chem. 161, 279 [1932].

A. S. C. Lawrence, Cambridge: „Seifenmicellen.“

In der Ionenmicelle legen sich die Kohlenwasserstoffketten derart aneinander, daß eine Micelle mit hydrophilem Äußeren entsteht, bei der die polaren Gruppen über die ganze Oberfläche verteilt sind; das Teilchenvolumen entspricht ungefähr demjenigen einer Kugel mit der Moleküllänge als Radius. Die „neutrale Micelle“ mit kleiner Ladung ist sekundärer Art und wahrscheinlich aufgebaut aus primären Ionenmicellen oder aus Molekülen durch eine kristalloide Assoziation an den polaren Gruppen. Das Wachstum der sekundären Micellen ist in gewissem Grade eine Längenzunahme. Die beiden als „Kraft-Punkt“ und „Kernbildung“ bezeichneten Strukturveränderungen von Seifenlösungen sind verschiedener Natur¹³⁾. —

H. M. Bunbury und A. Stewart, Manchester: „Die technische Anwendung kolloider Elektrolyte.“

Überblick über neuere synthetische organische Verbindungen mit ausgesprochener Oberflächenaktivität (alkylierte aromatische Sulfonate, Schwefelsäureester langkettiger Alkohole u. ähnl., sulfonierte Öle, langkettige quaternäre Ammoniumverbindungen) und ihre Anwendung als Reinigungs-, Netz-, Emulgier-, Dispergiermittel u. a. —

b) Farbstoffe.

E. Eöd, Karlsruhe: „Die Reaktion zwischen Proteinfasern und substantiven Farbstoffen.“ (Nach Versuchen von N. Balla.)

Substantive Farbstoffe werden mit den Aminosäuregruppen der Proteinfasern in ähnlicher Weise reagieren wie Säurefarbstoffe¹⁴⁾; andererseits wird aber der kolloide Charakter der substantiven Farbstoffe Unterschiede gegenüber den Säurefarbstoffen bedingen. Bei Naturseide mit ausgesprochener Faserstruktur werden sich die großen länglichen Teilchen der substantiven Farbstoffe unter Mitwirkung von Nebenvalenzen längs der Seidenkristalle anordnen. Während bei der Färbung mit Säurefarbstoffen ein Maximum auftritt, steigt bei substantiven Farbstoffen die Farbstoffaufnahme durch Naturseide mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration des Färbebades (pH = 5–1) ständig. In schwach saurer oder neutraler Lösung (über pH etwa 3,5) nimmt erschwerter Seide (auf reine Seidensubstanz berechnet) weniger Farbstoff auf als unerschwerter. Die Farbstoffaufnahme-pH-Kurve verläuft für nichtdialysierten Farbstoff, dialysierten Farbstoff und dialysierten Farbstoff mit Salzzusatz verschieden. Durch Strecken (30–32%) wird die Farbstoffaufnahme von Seide nicht verändert, die Farbstoffaufnahme von Wollfasern wird dagegen, entsprechend den Vorstellungen von Astbury¹⁵⁾, durch Streckung (60–70%) erheblich erhöht. Die Aufnahme substantiver Farbstoffe nimmt wie die Quellung in der Reihenfolge: Wolle, Seide, Haut zu, d. h. der Einfluß der Quellung überwiegt den Einfluß der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Fasern. Bei 50° wird Wolle durch Diaminhimmelblau FF mit und ohne Zusatz von Na₂SO₄ kaum angefärbt, bei 80° werden merkliche Mengen aufgenommen, aber weniger als von Seide. Die Qualität der Wollfärbungen ist jedoch besser als die der Seidenfärbungen, vielleicht wegen geringerer Dissoziation der Wolle-Farbstoff-Verbindung oder wegen stärkerer adsorptiver Bindung. —

E. Valkó, Ludwigshafen: „Diffusionsmessungen an Farbstoffen.“

Vortr. hat die Diffusionsgeschwindigkeit von sorgfältig gereinigtem Orange II, Azogrenadin S, Benzopurpurin 4 B, Kongorot und Chicagoblau 6 B in reinem Wasser und in NaCl-Lösungen nach der Methode von Northrop und Anson gemessen und aus den Versuchen mit NaCl-Überschuß die Teilchengröße nach dem Stokes-Einstein'schen Gesetz berechnet. Im untersuchten Konzentrationsbereich sind die Lösungen von Orange II und Azogrenadin S molekulardispers, Benzopurpurin 4 B, Kongorot und Chicagoblau 6 B sind zu Ionenmicellen aggregiert; diese Aggregation wächst mit steigender Salzkonzentration. Die Symbiose von Aggregation und Affinität zur Faser ist wahrscheinlich auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, aber es ist nicht nötig, eine tatsächliche Beziehung zwischen beiden anzunehmen. Bei den höheren Temperaturen des Färbeverfahrens sind die Benzopurpurinlösungen gegen Flockung durch NaCl

¹³⁾ Vgl. auch Lawrence, Trans. Faraday Soc. 29, 1008 [1933].

¹⁴⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 45, 772 [1932].

¹⁵⁾ Vgl. auch ebenda 45, 771 [1932]; 47, 719 [1934].

weniger empfindlich als bei gewöhnlicher Temperatur, die Aggregationszahl des Benzopurpurins beträgt bei 90° nur etwa 2. Vergleich der Ergebnisse von Diffusions- und Beweglichkeitsmessungen weist darauf hin, daß der Reibungswiderstand großer Kolloidmicellen bei der Bewegung gegen elektrische Kräfte und bei der Bewegung gegen osmotische Kräfte verschieden ist. —

C. Robinson, London: „Die Natur wässriger Farbstofflösungen.“

An Lösungen von Benzopurpurin 4 B, meta-Benzopurpurin (aus m-Toluidin), Bordeau extra und Kongorot, die nach der Methode von Robinson und Mills gereinigt worden waren, wurden osmolischer Druck, Diffusionsgeschwindigkeit (Methode von Fürth und Nistler) und Beweglichkeiten gemessen. Die Lösungen dieser Farbstoffe zeigten reproduzierbare Eigenschaften und waren ultramikroskopisch leer. Berechnung des Teilchengewichtes aus Diffusionsmessungen in Gegenwart hinreichender Mengen NaCl nach dem Stokes-Einsteinschen Gesetz ergab für Bordeaux extra nur einen geringen Grad von Anionenaggregation (< 2), für meta-Benzopurpurin, in Übereinstimmung mit den osmotischen Messungen in salzhaltiger Lösung, einen Wert von über 10. Weitere Schlüsse über die Teilchengröße, auch bei elektrolytempfindlichen Farbstoffen (Benzopurpurin 4 B) und über die im anionischen Komplex eingeschlossenen Mengen Na lassen sich aus Bestimmungen der Beweglichkeiten als Funktion der Konzentration gewinnen¹⁶). Zwischen den osmotischen und Diffusionsmessungen einerseits und den Beweglichkeitsmessungen andererseits bestehen Abweichungen, die sich wahrscheinlich nicht allein durch die Wirkung der interionischen Kräfte erklären lassen. Teilchenasymmetrie würde zur Folge haben, daß die aus Diffusionsmessungen gefundene Teilchengröße zu hoch ist, ließe aber eine größere Differenz zwischen den osmotischen und Diffusionsmessungen erwarten. Die Unterschiede in den Eigenschaften der Lösungen von Benzopurpurin 4 B und meta-Benzopurpurin beruhen wahrscheinlich auf einer verschiedenen Anordnung der die Micelle aufbauenden Ionen. Bestimmung der Leitfähigkeits-Konzentrations-Kurven von Methylenblau (gemeinsam mit H. E. Garrett) ergab deutliche, mit zunehmender Konzentration steigende Micellbildung. —

T. H. Morton, Braintree: „Das Färben von Cellulose mit substantiven Farbstoffen; Bedeutung der kolloiden Konstitution der Farbstofflösungen und der Feinstruktur der Faser.“

Die Geschwindigkeit der Aufnahme substantiver Farbstoffe unter ähnlichen Bedingungen umfaßt einen sehr weiten Bereich. Bei den rasch färbenden Farbstoffen kommt die Diffusionsgeschwindigkeit in den Cellulosecapillaren derjenigen der freien Diffusion des Farbstoffes in wässriger Lösung nahe, bei den langsam färbenden Farbstoffen kann die capillare Diffusion zehntausendmal langsamer sein. Für einen gegebenen Farbstoff nimmt die Färbe geschwindigkeit mit steigender Orientierung der Kristallite und langsamerer Imbibition der Fasern beim Benetzen mit Wasser ab. In den Farbstofflösungen stehen verschiedene Teilchengrößen, von den einfachen Molekülen aufwärts, in dynamischem Gleichgewicht. Bei höheren Temperaturen sind die färberischen Eigenschaften von Farbstofflösungen gleicher Zusammensetzung unabhängig von der thermischen Vorgeschichte, d. h. das Gleichgewicht wird schnell erreicht. Da die mittlere Größe der Capillaren in Viscosecellulose so gering ist, daß aus mechanischen Gründen Aggregate von mehr als einigen wenigen Farbstoffmolekülen nicht eintreten können, hängt der Verlauf der Farbstoffaufnahme von der Gegenwart solcher kleinen Micellen ab, und die Kinetik des Färbevorganges bei höherer Temperatur wird durch die relativ kleine Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses und die Gleichgewichtskonzentration der kleinen Teilchen, nicht durch die relativ rasche Bildung kleiner Teilchen als Ersatz für die durch die Cellulose aufgenommenen beherrscht. Die Feinstruktur von Viscose zeigt im ungequollenen Zustand einen Porendurchmesser von etwa 5 Å. Für normal gequollene Viscosefilm ergab sich aus Messungen der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser ein mittlerer Porendurchmesser von 20–30 Å, für gewöhnliche Viscosegarne ist er wahrscheinlich etwas geringer. Aus alkoholischer Lösung nimmt Viscosegarne substantiv Farbstoffe nur im gequollenen Zustand auf. Ultrafiltrationsversuchen zufolge ent-

halten die meisten Farbstofflösungen auch bei höheren Temperaturen (75°) Teilchen, die größer sind als die Poren normaler regenerierter Cellulose, und die langsam färbenden Farbstoffe sind relativ reicher an großen Micellen als die rasch färbenden. Mit steigendem Zusatz von NaCl geht die Dispergierung der Farbstoffe durch ein Maximum. Der hohe Temperaturkoeffizient der Färbe geschwindigkeit von Viscose hängt wahrscheinlich mit der Abnahme der Kolloidität mit steigender Temperatur zusammen. In den Lösungen langsam färbender Farbstoffe überwiegt die Neigung zur Micellbildung, in den Lösungen rasch färbender Farbstoffe die Neigung, molekulardispers in Lösung zu gehen. Wahrscheinlich bewirken koordinative Bindungen zwischen polaren Gruppen nicht nur den Zusammenhalt der Moleküle in der Micelle, sondern auch die Bindung der Farbstoffmoleküle an die Celluloseketten, so daß substantive Farbstoffe mit starker Neigung zur Koordination nicht nur Lösungen mit höherem Aggregationsgrad liefern, sondern auch durch Cellulose stärker aufgenommen werden.

Aussprache: Auf eine Anfrage von Robinson erwidert Valkó, daß sich die Diffusionsmethode von Northrop bei richtiger Reinigung der Diaphragmen für Farbstoffe als zuverlässig erwies. — Robinson weist auf die Arbeiten von Neale über den Einfluß von Salzzusätzen auf die Färbung mit substantiven Farbstoffen hin, wonach anscheinend eine bestimmte Menge NaCl erforderlich ist, damit überhaupt Farbstoff aufgenommen wird. Vielleicht hindert gleichsinnige Ladung der Viscose den Durchtritt der Farbstoffteilchen, und durch Salzzusatz wird die Ladung herabgesetzt. — Elöd: Die in der Reihenfolge Baumwolle, Flachs, Ramié zunehmende Orientierung macht sich nicht nur bei der Diffusion kolloider Substanzen, sondern auch bei der Acetylierungsgeschwindigkeit geltend¹⁶). —

c) Silicate und Kieselsäure.

A. J. Rabinovich, Moskau: „Elektrochemische Eigenschaften kolloider Kieselsäure.“

Das von Pauli und Valkó¹⁷) für die Struktur der Kieselsäure angegebene Schema führt zu verschiedenen Widersprüchen. Die hohe Acidität der von anderen Forschern und von Rabinovich und Laskin¹⁸) untersuchten Sole röhrt nicht von der Dissoziation der kolloiden Kieselsäure als „Kolloidelektrolyt“ im Sinne von Pauli, sondern von ungenügender Entfernung echt gelöster Säure (HCl) her, die zwischen den Teilchen und der intermicellaren Flüssigkeit verteilt ist. Gemeinsam mit Bybaev durch Dialyse und lange Elektrodialyse von Kieselsäuresolen (durch Hydrolyse von SiCl₄) unter drastischen Bedingungen gewonnene reine Sole zeigten ebenso wie die durch Oxydation von SiH₄ mit Ozon in Wasser hergestellten Sole keine sauren Eigenschaften. Reine Kieselsäuresole sind also elektrochemisch neutral, besitzen keine sauren Eigenschaften und nur eine kleine, elektrometrisch nicht bestimmbarer Menge von Gegenionen in der äußeren Komponente der Doppelschicht und verdanken ihre Stabilität wahrscheinlich den lyophilen Eigenschaften der Kieselsäure. Die ζ -Potentiale der reinen Sole sind dementsprechend sehr gering oder Null. Die Ergebnisse von Rabinovich und Laskin sind vom jetzigen Standpunkt des Vortr. ebenso gut quantitativ zu erklären wie früher vom Standpunkt von Pauli und Valkó. — Gemeinsam mit Berestneva wurde die Austauschadsorption von Ionen an sauren und alkalischen Kieselsäuresolen untersucht. Bei der Elektrolytkoagulation saurer Kieselsäuresole findet keine Kationenadsorption statt; bei der Koagulation alkalischer Sole durch BaCl₂ werden Ba²⁺-Ionen durch die Kolloidteilchen adsorbiert, aber es tritt keine äquivalente Austauschadsorption ein, sondern die Menge der ersetzen Kationen ist viel geringer als die der adsorbierten Ba²⁺-Ionen. Untersuchung der Reaktion zwischen Na-Silicaten und CaCl₂-Lösungen durch S. A. Katz und Komovsky ergaben, daß keine chemischen Verbindungen entstehen, sondern nur Adsorptionsverbindungen, die Cristobalitdiagramme liefern. —

¹⁶) Vgl. Elöd, Schmid-Bielenberg u. Thorin, diese Ztschr. 47, 465 [1934].

¹⁷) Kolloid-Z. 36, Erg.-Bd., 325 [1925]; 38, 289 [1926].

¹⁸) Rabinovich u. Laskin, Z. physik. Chem. 134, 390 [1928].

W. D. Treadwell, Zürich: „*Polymerisationserscheinungen von Kieselsäure.*“

Die acidimetrische Titration von Alkalisilicat ist an der alkalischen Seite direkt reversibel, bei Rücktitration an der sauren Seite ist dagegen die Erreichung des Gleichgewichtes in der Nähe des Neutralpunktes sehr deutlich verzögert. Dies hängt mit einer der Bildung stabiler Disilicationen vorangehenden langsamen Peptisation der polymeren Kieselsäure durch das zugesetzte Alkali zusammen. Vortr. hat die Eigenschaften der aus Silicatlösungen durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode hergestellten Sole¹⁹⁾ untersucht. Die an 0,5 empirisch molaren H_2SiO_3 -Lösungen kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte nahmen von einem Anfangswert von 150 allmählich zu. Die Viscosität ändert sich zunächst beim Stehen trotz erheblichen Ansteigens des Molekulargewichtes nur um wenige Prozent, um dann, wahrscheinlich infolge Einschlusses von Lösungsmittel durch die wachsenden Teilchen, plötzlich stark bis zur Gelatinierung zuzunehmen. Die Synärese ist in den hochgereinigten Solen am reichlichsten und nimmt mit steigendem pH rasch ab, die Gelatinierungszeit hat bei pH 5,8 ein Minimum. Im Augenblick der Gelatinierung wurde weder Wärmeentwicklung noch ein Knick in der Leitfähigkeitskurve beobachtet. Die Ergebnisse des Vortr. stehen mit den Untersuchungen von Rabinovich nicht im Widerspruch, sondern es handelt sich um verschiedene Soltypen.

Aussprache: Valkó: Die Ergebnisse von Treadwell sind eine Bestätigung der Auffassung von Pauli und Valkó. — Eirich: Die Herstellung eines neuen Typus von Kieselsäuresolen durch Rabinovich ist zu begrüßen, allen seinen Schlüssefolgerungen kann jedoch nicht zugestimmt werden. —

d) Proteine.

D. Jordan-Lloyd, London: „*Proteine als kolloide Elektrolyte.*“

Die Proteine werden am besten als Kolloidelektrolyte mit einem sehr großen Ion betrachtet. Wesentlich für das Verhalten der Proteine ist erstens die große Zahl der ionogenen Gruppen, zweitens die Tatsache, daß in den Proteinzwitterionen die entgegengesetzten geladenen Ionen an ihren Plätzen festgehalten sind und daher mit anderen Ionen der Lösung nicht im dynamischen Gleichgewicht stehen können. Die geladenen Zentren des Zwitterions stehen im elektrostatischen Gleichgewicht miteinander, und dieses kann anscheinend nur durch einen Mechanismus gestört werden, der die positive oder negative Ladung unterdrückt, wobei das H⁺-Ion eine Sonderstellung einnimmt. Die geringe Hydratation der Proteinzwitterionen ist vielleicht in Parallele zu setzen zu der Tatsache, daß Salze mit zwei annähernd gleich großen Ionen im allgemeinen ohne Kristallwasser kristallisieren, Salze mit verschiedenen großen Ionen mit Kristallwasser. Die Stärke der Bindung zwischen Protein und Tanninen steht zu dem Molekulargewicht der Tannine in direkter Beziehung²⁰⁾. Dies kann entsprechend den Vorstellungen von Astbury¹⁵⁾ damit erklärt werden, daß die Proteine in saurer Lösung viele positive Zentren und die Tannine, besonders solche mit hohem Molekulargewicht, viele negative Zentren besitzen; wenn nun die Bedingungen derart sind, daß mehr als ein Paar positiver und negativer Zentren in elektrostatisches Gleichgewicht kommt, so werden die Kräfte, mit denen die beiden Ionen festgehalten werden, mit zunehmender Zahl der Bindungen sehr rasch wachsen. Der Unterschied zwischen der elektrolytischen Titrationskurve von Gelatine (Atkin und Douglas) und von Kollagen (Jordan-Lloyd und Bidder) kann nur auf verschiedener Organisation der beiden Kolloide beruhen, da die beiden Proteine konstitutionell gleich sind.

Aussprache: Rideal: Den von der Vortr. erwähnten Reaktionstypen der Proteine ist die für die Dispergierung wichtige Reaktion mit Thioharnstoffen, Halogenessigsäure u. dgl. (Kutz) hinzuzufügen. — Auf eine Anfrage von Elöd erwidert Vortr. daß die Titrationskurven verschiedener Gelatinen sehr ähnlich sind. —

¹⁹⁾ Vgl. auch Treadwell u. König, *Helv. chim. Acta* 16, 54, 468 [1933].

²⁰⁾ Vgl. auch Phillips, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* 18, 165 [1934]; Humphreys, ebenda 18, 178 [1934].

E. Elöd, Karlsruhe: „*Untersuchungen chemischer Reaktionen in Gelatine durch Messung der Lichtabsorption²¹⁾.*“ (Nach Versuchen von Schachowsky.)

Als Modellversuche für die Vorgänge bei der Gerbung wurden die Reaktionen zwischen verschiedenen CrIII-, FeIII- und CoIII-Komplexen und Gelatine durch Verfolgung der Änderungen der Lichtabsorption in rein wässrigen und gelatinehaltigen Lösungen der Metallsalze untersucht; außerdem wurde der Einfluß der Metallsalze auf die Löslichkeit von Gelatinefilmen geprüft²²⁾. Allgemein zeigen nur diejenigen Cr-, Fe- und Co-Komplexverbindungen Gerbwirkung, die sich in rein wässriger oder gelatinehaltiger Lösung zersetzen. Die mit Hilfe der Absorptionskurven festgestellten Veränderungen der Komplexe laufen mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche parallel. Nicht die ursprünglichen CrIII-Komplexe, sondern ihre Zersetzungsprodukte sind die Ursache der Schwerlöslichkeit der Gelatine. Die Natur der Wechselwirkung zwischen Proteinen und gerbend wirkenden Metallverbindungen wird diskutiert. Bei den gerbend wirkenden CoIII-Komplexen ist wahrscheinlich CoIII-Hydroxyd als die gerbende Substanz zu betrachten.

Aussprache: Heymann: Die Bindungswärme bei der Reaktion zwischen Gelatine und Alkali- oder Erdalkalichloriden ist klein, aber positiv (200—500 cal), die Bindungswärme von $FeCl_3$ viel größer, aber negativ (—2000 cal). Dies hängt wahrscheinlich mit der Hydrolyse des $FeCl_3$ in Gegenwart von Protein zusammen. —

E. J. Bigwood, Brüssel: „*Die Reaktion zwischen Gelatine und Elektrolyten in Gelatinegelen.*“

Versuche über das Eindiffundieren von NaCl in Gelatinewürfel bestätigten frühere Ergebnisse bei $CaCl_2$ ²⁴⁾. In schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung (pH etwa 3—8) ist Oberflächenionisation des Proteins der maßgebende Faktor bei seiner chemischen Reaktion mit anderen Ionen im Gelzustand; in stärker saurer oder stärker alkalischer Lösung spielt vielleicht außerdem Oberflächenadsorption von Säuren oder Basen eine Rolle. Abweichende Ergebnisse wurden dagegen bei Versuchen mit $MgSO_4$ -Lösungen erhalten; beim isoelektrischen Punkt und bei pH 4,7—7,0 galt die Gleichung des *Donnan*-Gleichgewichtes nicht. Die früher beschriebene ungleichmäßige Ionenverteilung in gequollenem Gelatinegel im Diffusions-, „Gleichgewicht“ ist nicht ein Fall extrem langsamer Diffusion, sondern ist als Membrangleichgewicht mit einem Konzentrationsgradienten der freien Ionen im Gel zu erklären. Dieser wird veranlaßt durch einen Konzentrationsgradienten der die Proteinstruktur bildenden Micellen infolge ungleichmäßiger Quellung verschiedener Teile des Gels.

Aussprache: Hatschek macht auf die undurchsichtigen Verhältnisse bei der Diffusion in Würfel aufmerksam, indem sich die Oberfläche bei der Diffusion, Quellung und Trocknung ändert. —

E. B. R. Pridgeaux, Nottingham: „*Beziehungen von Proteinionen und ihre Diffusionspotentiale.*“

Berechnung der Beweglichkeit des Gelatineions auf Grund von Messungen der Diffusionspotentiale in neutraler und saurer Lösung. —

F. Weigert, Leipzig: „*Kolloide Elektrolyte in der Photographie.*“

Photographische Emulsionen bestehen aus mikroskopisch sichtbaren Kristallkörnern von Silberhalogeniden („granuläre Phase“) und der mikroskopisch nicht auflösbar „intergranulären“ („micellaren“) Phase. Auf Grund von Untersuchungen der dichroitischen Erscheinungen findet der photographische Primärprozeß in diesen Micellen statt („Micellartheorie des entwickelbaren latenten Bildes²⁴⁾“). Die Struktur der photographisch wichtigen Kolloidelektrolyte wird besprochen und ein Schema für den Mechanismus der photochemischen Reaktionen in Silbernitratgelatine und in AgBr-Emulsionen ent-

²¹⁾ Vgl. auch diese *Ztschr.* 46, 671 [1933].

²²⁾ Vgl. auch Elöd u. Schachowsky, *Collegium* 1933, 701; *Kolloid-Z.* 69, 79 [1934].

²³⁾ Vgl. auch Heymann, *Kolloid-Z.* 50, 97 [1930].

²⁴⁾ Vgl. auch diese *Ztschr.* 44, 876 [1931].

wickelt²⁵). Nach Absorption eines Lichtquants im Absorptionsgebiet des adsorbierten Silberatoms entsteht durch Elektronenübergang, der zu einem Platzwechsel zwischen einem Atom und einem benachbarten Silberion führt, aus der lichtempfindlichen photographischen Micelle die entwickelbare „Photomicelle“, die als die wahre Substanz des latenten photographischen Bildes betrachtet werden kann. Einen plausiblen Mechanismus für die Entwickelbarkeit des AgBr in diesem positiv geladenen Zustand hat kürzlich Schwarz veröffentlicht²⁶.

Aussprache: Rabinovich hält die Untersuchungen des Vortr. über die dichroitischen Erscheinungen bei photographischen Emulsionen für sehr interessant, glaubt aber nicht, daß diese mit der Theorie des photographischen Prozesses in direktem Zusammenhang stehen. — Auf eine Anfrage von Rawling erwidert Vortr. daß der sogen. „Rawling-Effekt“ sich gut im Rahmen seiner Theorie verstehen läßt. —

T. Caspersch, E. Hammarsten und H. Hammarsten, Stockholm: „Reaktion zwischen Protein und Nucleinsäure.“ (Vorgr. von Hammarsten.)

Im Hinblick auf die Untersuchung der Möglichkeit, eine etwa vorhandene Proteinstruktur in Zellkernen, vor allem in Chromosomen, nachzuweisen, wurde einerseits die Fällung von Protein-Natriumnucleinatlösungen mit Lanthansalz + Malonsäure in hoher Konzentration (Fällbarkeit der Nucleinsäure bei Inlösungbleiben der Proteine) oder mit Zinkacetat + Formalin + NaCl (Fällbarkeit der Proteine bei Inlösungbleiben der Nucleinsäure als lösliches Zinksalz), andererseits die Verdauung fester Gemische von Proteinen und Natriumnucleinat durch proteolytische Enzyme unter Zusatz von Lanthanacetat untersucht. —

R. K. Schofield, Harpenden: „Metaphosphorsäure und Proteine.“

Wird eine verdünnte Lösung einer starken Säure in genügendem Überschuß, um die Dissoziation aller Carboxylgruppen des Proteins zurückzudrängen, zu isoelektrischen Protein zugesetzt, so ist die mit dem Protein reagierende Säuremenge den dissoziierbaren Aminogruppen äquivalent. Die Bestimmung der Zahl der dissoziierbaren Aminogruppen auf diesem Wege stößt jedoch bei Verwendung der gewöhnlichen Mineralsäuren auf die Schwierigkeit, daß die Anionen nur lose gebunden werden und daher den Aktivitätskoeffizienten der übrigen Säure beeinflussen. Diese Schwierigkeit fällt bei Metaphosphorsäure weg, weil deren Anionen fest an die Aminoionen des Proteins gebunden werden; außerdem ermöglicht die eintretende Koagulation die einfache Rücktitration in einem aliquoten Teil. Die Bindung zwischen Protein und Metaphosphorsäure ist wahrscheinlich von der Natur einer Koordination, indem das Stickstoffatom der dissozierten Aminogruppe mit den drei Sauerstoffatomen des Metaphosphats unter Bildung einer tetraedrischen Anordnung um das P-Atom assoziiert wird. Von den verschiedenen Mineralsäuren besteht nur bei Metaphosphorsäure die Möglichkeit einer derartigen Gruppierung. Die Auffassung des Vortr. läßt ferner erwarten, daß von den polymeren Metaphosphorsäuren nur eine besondere Gruppe die Fähigkeit zur Eiweißkoagulation bzw. zur festen Bindung an Proteine besitzt.

Aussprache: Jordan-Lloyd weist auf den bedeutenden praktischen Fortschritt hin, den die Untersuchungen des Vortr. darstellen. —

e) Andere Stoffe.

F. Eirich, Wien: „Einige neue Typen von Wolframoxydsolen und ihr elektrochemisches Verhalten.“

Vortr. hat Wolframoxydsole durch elektrische Verstäubung (Gleichstrom) von Wolframdraht in verdünnten NaOH-Lösungen hergestellt; die dabei anfallenden trüben blauen Sole wurden mehrfach in Schichten getrennt, dekantiert und durch Elektrodialyse nach Pauli konzentriert. Diese Konzentration kann sehr

²⁵) Vgl. auch Weigert u. Matulis, Kolloid-Beih. 38, 384 [1933].

²⁶) Vgl. G. Schwarz, Photogr. Korresp. 69, Beilage Nr. 5, 27 [1933].

weit getrieben werden; konsistente Pasten von 50 bis 60% WO₃ lassen sich ohne Schwierigkeiten gewinnen. Die WO₃-Moleküle, die in der Hauptsache die Teilchen aufbauen, können sich hydratisieren, wobei der Wassergehalt der Hydrate wahrscheinlich von der Oberfläche nach dem Innern der Teilchen hin abnimmt, und diese Hydrate reagieren dann mit Basen. Eine starke Ladung infolge Dissoziation eines kleinen Teils der gesamten WO₃-Moleküle ist für die Stabilität der Sole verantwortlich. Das Verhalten dieses neuen Typs von Wolframsolen bei der konduktometrischen und potentiometrischen Titration, Koagulation und Umladung durch Al₂O₃-Sole wurde untersucht. Umladung gelingt nur mit Al₂O₃-Solen mit sehr kleinem Kolloidäquivalent. Ihr Verlauf kann gut durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Es wird eine Säuremenge frei, die der Normalität des stark dissoziierenden Teils des Sols äquivalent ist.

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Paul Diergart (Geschichte der Chemie), Bonn, feierte am 16. Januar seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Dr. W. Büssel, Dr. H. H. Schwiete und Dr. W. Weyl, wissenschaftliche Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, ab 1. Januar 1935 zu Abteilungsleitern der Abteilungen für Röntgenforschung, Zement- und Baustoff-Forschung, und für Glasforschung. — Dr. H. Lampert, Priv.-Doz. an der Universität Frankfurt und Chefarzt der Inneren Abteilung des Allgemeinen Krankenhauses in Bad Honnef, zum o. Prof. in der medizinischen Fakultät der Universität Frankfurt a. M. unter Übertragung der neu-gegründeten Professur für Quellenforschung und Bäderlehre. Gleichzeitig wurde er zum Direktor des Instituts für Quellenforschung und Bäderlehre in Bad Homburg bestellt. — Reg.-Rat Dr. W. Noddack, Berlin, Physikalisch-technische Reichsanstalt, zum Oberreg.-Rat. — Dr. W. Ostwald, plamäßiger a. o. Prof. der Kolloidchemie in der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig, zum persönlichen o. Prof. — Dr. W. Steinkopf, plamäßiger a. o. Prof. der organischen Chemie, Dresden, ab 1. Januar 1935 zum o. Prof. der organischen und organisch-chemischen Chemie in der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden.

Prof. Dr. E. Zintl, Direktor des Instituts für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, hat einen Ruf an die Technische Hochschule Stuttgart erhalten.

Dr. C. Herbst, o. Prof. für Zoologie, Leiter des Zoologischen Universitätsinstituts Heidelberg, wird ab 1. April 1935 wegen Erreichung der gesetzlichen Altersgrenze in den Ruhestand versetzt.

Gestorben sind: Dr. med. C. Bachau, a. o. Prof. für Pharmakologie, Bonn, am 4. Januar im Alter von 54 Jahren. — Geh. Hofrat Dr. C. Paal, emer. Prof. der angewandten Chemie, Leipzig, im Alter von 75 Jahren. — Prof. Dr. C. Wehner, Leiter des Bakteriologisch-chemischen Laboratoriums und der Untersuchungsstelle für Hausschwamm an der Technischen Hochschule Hannover, im Alter von 75 Jahren.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Von Dr.-Ing. V. Fuß. Verlag Julius Springer, Berlin 1934. Preis geh. RM. 21,—, geb. RM. 22,50.

Zur Deutung des Gefüges der Aluminiumlegierungen ist eine eingehende Sonderkenntnis erforderlich. Das hervorstechende Merkmal der Legierungen ist die Anwesenheit von Einlagerungen spröder Verbindungen. Die Kenntnis ihres Zustandsbereiches und ihrer Form ist deshalb ein Kernstück der