

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kolloidgesellschaft

Arbeitstagung (13. Versammlung) in Dresden am 20. und 21. Juni 1941.

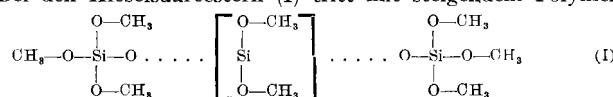
Hauptthema: *Struktur kolloider Systeme.*

Der Vorsitzende Prof. Dr. W. Ostwald, Leipzig, faßte in seinem *Begrüßungs- und Einleitungsvortrag* die „Struktur“ als Diskontinuitäten im Raum auf und führte ihre Erforschung auf die Bestimmung der Größe, Form, Ordnung und Raumerfüllung der kolloiden Teilchen zurück. Neben den verschiedenen statischen und statistischen Strukturen, dem Vorhandensein von Molekülen und Moleküllaggregaten sowie Teilchen und deren Aggregaten betonte er insbesondere die allgemeine Verbreitung von anisometrischen (nicht-kugeligen) Teilchen in der Natur.

A. Simon, Dresden: *Über Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe.*

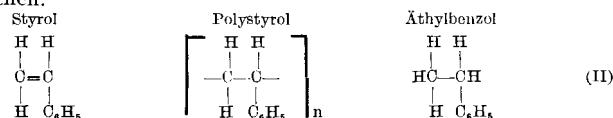
Nach einer anschaulichen Einführung in das Wesen des *Raman-Effekts* werden die Ergebnisse eigener Untersuchungen über die Konstitution von HNO_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 und H_2O_2 besprochen¹⁾. Weiterhin wird am Beispiel einer Reihe polymerer Kieselsäureester und Styrole die Anwendung der *Raman-Forschung* auf die Untersuchung der Hochpolymeren erörtert. Die bei den Hochpolymeren auftretende starke Schwärzung des Untergrundes kann durch Verwendung pulverförmiger Substanzen stark herabgesetzt werden.

Bei den Kieselsäureestern (I) tritt mit steigendem Polymeri-



sationsgrad eine Frequenzniedrigung der Si-O-Schwingung auf, so daß umgekehrt aus der Lage der *Raman-Linien* auf die Kettenlänge geschlossen werden kann. Auch in SiO_2 -haltigen Gläsern findet man die entsprechende Verschiebung der Tetraeder-Frequenzen in Richtung auf die des reinen Quarzes.

Styrol und Polystyrol geben das gleiche Spektrum, jedoch nimmt die Intensität der $-\text{C}=\text{C}-$ Linien mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab, weil bei der Verknüpfung der Styrolmoleküle die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen aufgespalten werden und die Zahl der endständigen Äthylenbindungen im Verhältnis zu den einfachen Bindungen immer kleiner wird. Die Ähnlichkeit des Spektrums von Polystyrol und Äthylbenzol (II) läßt den Schluß zu, daß im Polystyrol keine Micellarkräfte zwischen den kettenförmigen Molekülen herrschen.



Im Chloropren sprechen dagegen die Untersuchungen über die Intensität der Doppelbindungslien für ein nach allen drei Dimensionen sich erstreckendes micellares Gebilde.

Aussprache. Die Frage von Lepsius, Berlin, bis zu welchem Polymerisationsgrad die Linien der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung im Polystyrol noch zu erkennen sind, beantwortet Vortr., daß von einem Polymerisationsgrad von 10 aufwärts die Linien in der Schwärzung des Untergrundes verschwinden. — Jenkel, Aachen, weist auf die Bedeutung des *Raman-Effekts* für die Konstitutionsaufklärung der Polyamide hin.

O. Fricke, Stuttgart: *Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.*

Es wird über die elektronenoptische und röntgenographische Verfolgung des Übergangs: $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (rhomb.) $\xrightarrow[200-400^\circ]{}$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (kub.) $\xrightarrow{500^\circ}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hexag.) berichtet. Die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung ergibt deutliche Unterschiede zwischen den drei Phasen, wohingegen im Elektronenmikroskop bei dem $\gamma\text{-FeOOH}$ größere Teilchen von nadelförmiger Gestalt erkennbar sind, die bei der zweimaligen Strukturumwandlung erhalten bleiben. Dies zeigt deutlich, daß auf röntgenographischem Wege die kohärent streuenden Bezirke der Primärteilchen erfaßt werden, während das Elektronenmikroskop die Sekundärstruktur wiedergibt, d.h. die Art der Zusammenlagerung der Primärteilchen zu Sekundäraggregaten. Es wird im Anschluß hieran der Begriff der Teilchengröße diskutiert und auf die Bedeutung der Teilchengröße für die Aktivitätseigenschaften fester Körper hingewiesen.

Bei katalytisch aktiven Stoffen ist das Verhältnis von Gesamtenergie zur Oberflächenenergie von großer Wichtigkeit. Die Größen der Oberflächenenergien fester Stoffe, insbesondere von Metallen (Mg u. Au) und der Energieinhalt bestimmt aktiver Stellen werden aus experimentellen Werten abgeleitet²⁾.

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 51, 783, 808 [1938].

²⁾ Naturwiss. 29, 365 [1941].

Weiterhin werden die verschiedenen Arten der Gitterstörung wie Dehnung, Schrumpfung, Abweichungen von der Gitterkonstanten, unregelmäßige und spezielle Gitterstörungen³⁾ erörtert und der Einfluß derartiger Störungen auf den Energieinhalt aktiver Stoffe, z. B. ZnO , MgO , behandelt. Die durch Gitterstörungen bedingte Energieerhöhung fester Stoffe muß sich nicht nur in erhöhten Adsorptionseigenschaften, erhöhter katalytischer Fähigkeit und verstärkter Reaktionsbereitschaft äußern, sondern muß sich auch auf die Einstellung von Gleichgewichten über diesen Stoffen auswirken. Dies wird am Beispiel der Zersetzungsdruke von aktiven und inaktiven Hydroxyden und an der Verschiebung des Gleichgewichts⁴⁾: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ über aktivem und inaktivem Eisen besprochen.

Adsorptionsmessungen von Kaliumphosphat an den allotropen Modifikationen des Aluminiumhydroxyds Hydargillit, Bayerit, Böhmit ergeben Unterschiede bis 1 : 3 im Verhältnis der adsorbierten Mengen von Kation zu Anion je nach der Art der allotropen Modifikation. Derartige Unterschiede im Adsorptionsvermögen zeigen auch verschiedene aktive Zustände eines Körpers. Daraus geht hervor, daß die Oberfläche verschieden aktiver Zustände verschiedene chemische Eigenschaften besitzt, womit sich ein neues Gebiet der Oberflächenchemie eröffnet. Auch bei Präparaten von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die sich nur durch verschiedene Teilchengröße unterscheiden, treten Unterschiede im Adsorptionsvermögen auf, weil bei sehr kleinen Kristallen nur noch Flächen geringster Oberflächenenergie auftreten.

In der *Aussprache* weist Heß, Berlin-Dahlem, auf die auch vom Vortr. beobachtete Widerstandsfähigkeit der Sekundärstruktur hin. Ohne daß die Sekundärstruktur gestört wird, können Umwandlungen im kohärenten Teil erfolgen. An Cellulose wurde elektronenoptisch und röntgenographisch die Veränderung der Teilchengröße in Abhängigkeit von der Mahlung untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Sekundärstruktur der Cellulose durch mechanische Behandlung nur bis zu 100—700 Å aufgeteilt werden kann, während die röntgenographisch gemessenen Teilchengrößen bis auf 30—70 Å sinken. Die Sekundärstruktur bleibt sogar bei Quellungs- und Lösungsvorgängen erhalten. — Brill, Ludwigshafen, bezeichnet die Erhaltung der Sekundärstruktur beim Übergang vom $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Pseudomorphose. Die Unterschiede in der Teilchengrößebestimmung mit Elektronen- und mit Röntgenstrahlen dürften darauf beruhen, daß die kurzwelligeren Elektronenstrahlen empfindlicher gegen Störungen im Kristall sind. — Hüttig, Prag, stellt die Frage nach der Konstanz der Einstellung der untersuchten Gleichgewichte, da in Lösungen bei aktiven Stoffen mit der Zeit oft starke Änderungen auftreten. Vortr. antwortet, daß die Einstellung bis zu 200 h konstant war.

G. F. Hüttig, Prag: *Die Struktur von gefritteten Pulvern⁵⁾.*

U. Hofmann, Rostock: *Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes.*

Die feinkristallinen Kohlenstoffe zeigen hinsichtlich des Adsorptionsvermögens und der katalytischen Aktivität beträchtliche Unterschiede. Bei den Aktivkohlen sind die aktiven Eigenschaften der Oberfläche stark entwickelt, bei den Rußern sind sie schon merklich geringer und bei Retortengraphit und Koks klein und entsprechen denen des grobkristallinen Graphits. Zur Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens wurde angenommen, daß die Sekundärstruktur der einzelnen Kohlenstoffarten von maßgebendem Einfluß auf die Aktivität ist. Bei den Aktivkohlen sind die Kristalle in den Sekundäraggregaten nur locker und wenig dicht zusammengefügt, so daß fast die gesamte Oberfläche der Primärteilchen wirksam werden kann, während bei den Retortenkohlen und beim Koks eine sehr dichte Struktur vorliegt. Diese Annahme konnte durch die Untersuchung der Graphitierung gestützt werden. Koks und Retortengraphit graphitieren infolge ihrer dichten Sekundärstruktur sehr gut, wohingegen die Graphitierung bei den Rußern weniger vollständig verläuft.

Bei den Rußern bleibt die aus der Methylenblauadsorption berechnete Oberfläche vor und nach der Graphitierung fast gleich groß. Das bedeutet, daß nur die Kristalle zusammenwachsen, die schon vorher so dicht beieinander lagen, daß die Farbstoffmoleküle nicht mehr zwischen die Teilchen eindringen konnten. Nach der Graphitierung stimmt die röntgenographisch ermittelte Teilchengröße praktisch mit den Werten aus der Methylenblauadsorption überein. Bei der Graphitierung sind also alle Kristallchen eines dichten Aggregatteilchens zu einem oder zu wenigen Einkristallen zusammengewachsen.

³⁾ Siehe diese Ztschr. 53, 332 [1940].

⁴⁾ Ebenda S. 219.

⁵⁾ Ebenda 54, 312 [1941].

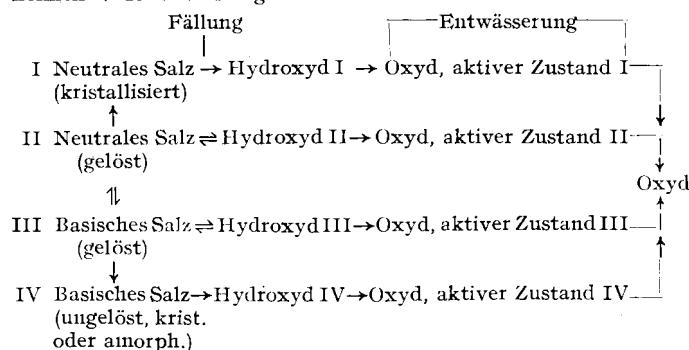
Die elektronenoptische Untersuchung bestätigte in vollkommenem Maße diese Vorstellungen. Die Bilder lassen die mehr oder weniger dichte Sekundärstruktur der verschiedenen Ruße erkennen. Nach der Graphitierung ist die im Elektronenmikroskop erkennbare Größe der Teilchen fast unverändert. Es hat also nur eine Verschmelzung der Kristalle innerhalb der dichten Aggregatteilchen stattgefunden. Bemerkenswert ist, daß nach der Graphitierung die elektronenoptisch gemessene Teilchengröße mit der auf röntgenographischem Wege ermittelten in guter Übereinstimmung steht, während vor der Graphitierung die röntgenographisch gemessenen Werte etwa 10–1000mal kleiner sind, je nach der Zahl der Kristalle, die die Aggregatteilchen enthalten.

Interessant ist noch das Ergebnis, daß der deutsche Naphthalinruß VN 508 eine dem amerikanischen Gasruß Arrow sehr ähnliche Struktur zeigte.

Aussprache: Fricke, Stuttgart, regt an, die Kohlenstoffe bei der Graphitierung auch auf ihr katalytisches Verhalten hin zu untersuchen. — Heß, Berlin-Dahlem, weist auf die Übereinstimmung hin, die sich im vorliegenden Fall zwischen der röntgenographisch ermittelten Teilchengröße und den Werten aus der Methylenblauadsorption ergibt. Bei Cellulose führte die Methylenblauadsorption mit steigender Konzentration des Farbstoffes zu keinem konstanten Wert. Vortr. bemerkt, daß bei der Cellulose wohl andere Verhältnisse als bei den kompakten Teilchen des Kohlenstoffs vorliegen. Zudem gibt die Adsorption von Phenol, dessen Platzbedarf aus den Abmessungen des Moleküls bekannt ist, den gleichen Wert für die Oberfläche wie die Methylenblauadsorption.

H. W. Kohlschütter, Darmstadt: *Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und Hydroxyden zwertiger Metalle*.

Zur Strukturaufklärung von amorphen, nicht gealterten Metallhydroxyden lassen sich mit Erfolg Reaktionen heranziehen, die die gelösten neutralen bzw. basischen Metallsalze mit den Hydroxyden verbinden. Bei der Fällung und Entwässerung von Hydroxyden können 4 Reaktionsmöglichkeiten unterschieden werden:

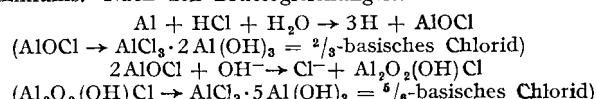


Die in dem Schema mit I–IV bezeichneten Reaktionsfolgen von Salz zu Hydroxyd können in dem System Fe^{III} -Salz $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verwirklicht werden. Dabei kommen zunächst zwei allgemein wichtige Erscheinungen zur Geltung:

a) Die Fällung des Hydroxyds aus Lösungen neutraler Salze kann so gelenkt werden, daß sie über die Bildung löslicher basischer Salze verläuft oder daß die Bildung basischer Salze praktisch unterbleibt. Auf den beiden willkürlich bestimmbarcn Reaktionswegen entstehen Hydroxyde verschiedener Struktur (im Schema: II und III). Strukturelemente der gelösten Verbindungen im Bereich molekulärer und kolloider Dimensionen werden zu Strukturelementen der amorphen Hydroxyde⁶.

b) Basische Fe^{III} -Salzlösungen (Nitrate) sind unbeständig. Ihre Alterung erschwert exakte Bestimmungen der Strukturelemente. In den Grundzügen wiederholen sich die Erscheinungen beim Fe^{III} -Hydroxyd in dem System Cr^{III} -Salz $\rightarrow \text{Cr}^{III}$ -Hydroxyd. In dem letzteren läßt sich zusätzlich deutlich machen, daß die Strukturunterschiede zwischen Hydroxyden, die sich von neutralen und basischen Salzen ableiten, tiefgreifender sind als die Strukturunterschiede zwischen Hydroxyden, die sich von den Hydratisomeren des Chromchlorids ableiten⁷.

Besonders günstige Verhältnisse für die experimentelle Untersuchung der Reaktion Salz \rightarrow Hydroxyd bieten die Chloride des Aluminiums. Nach den Bruttogleichungen:



entstehen beständige lösliche basische Salze. Die Strukturelemente dieser Salze lassen sich bestimmen. Daraus ergibt sich ein Bild für den Aufbau der zugehörigen Aluminiumhydroxyde. Bei den gefällten Al-Hydroxyden zeigt die Wiederauflösung in HCl deutliche Unterschiede, je nachdem, aus welchem basischen Chlorid sie ursprünglich stammten.

⁶) H. W. Kohlschütter u. E. Kalippke, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 249 [1939].

⁷) Hantsch u. Torke, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 60 [1932], sowie Lottermoser u. Schmid, Kolloid-Beih. **45**, 211 [1937].

Aus den bisherigen Untersuchungen ergeben sich folgende allgemeine Schlußfolgerungen: 1. Die Strukturbestimmungen der gefällten Hydroxyde sind von Bedeutung für die Entwässerungs-vorgänge. 2. Wesentliche Aussagen über die Strukturelemente der Hydroxyde lassen sich durch Verfolgung der Vorgänge in der Lösung kurz vor der Fällung machen. 3. Bei der Strukturuntersuchung muß angestrebt werden, durch kleine Schritte in der Reaktionsfolge zu einfachen, formelmäßigen Zuständen zu gelangen.

D. Beischer, Straßburg: *Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme⁸*.

Die große Bedeutung der in der neuesten Zeit immer mehr steigenden Verwendung von schnellen Elektronen zur Erforschung der Kolloide wird hervorgehoben, wobei im wesentlichen zwei Methoden besonders wichtig sind: Das Elektronenbeugungsdiagramm und die Mikroskopie mit schnellen Elektronen (Übermikroskop). Die erste Methode ist besonders als Ergänzung der Röntgenoskopie zur Teilchengrößenbestimmung unter 20 Å geeignet, wobei die Aufnahmen nur sehr kurze Zeit erfordern. Insbesondere durch Boersch und v. Ardenne wurde diese Methode auch im Übermikroskop verwendet, um die Kristallform von einzelnen übermikroskopischen Teilchen zu erkunden, wobei eine Elektronensonde von 100–50 Å Dmr. (durch entsprechende Ausbildung der Kondensorspule) angewendet wird. Die neueste Entwicklung der beiden Elektronenmikroskope (magnetisches von Siemens & Halske und elektrostatisches von der AEG) wird an Hand von Abbildungen dargelegt. Es werden die Grenzen der Anwendbarkeit des Elektronenmikroskops erörtert: 1. Aufnahmen nur im Vakuum möglich; 2. die große elektrische Energie bei der Aufnahme, welche eine hohe Erwärmung des Präparates und seine Aufladung bedingt; 3. die Notwendigkeit, sehr dünne Präparate von 100–200 Å zu haben. Als Träger für die Präparate sind Filme von nur 100 Å Dicke nötig, die aus Gelatine, Cellon oder auch Al_2O_3 bestehen. Die neueste Entwicklung geht auf die Verwendung noch höherer Spannungen von bis zu 300 kV, welche eine größere Durchschlagskraft der Elektronen bedingen und so die Untersuchung dickerer Präparate erlauben. Viele Beispiele aus dem Anwendungsgebiet des Übermikroskops werden gebracht. Besonders wird die Untersuchung von Metalloberflächen durch Mahl betont.

W. J. Schmidt, Giessen: *Ermittlung der Grundstrukturen von Gelen durch Polarisationsoptik*.

Es wird die Doppelbrechung stets mit einem geordneten Aufbau verknüpft, während optische Isotropie mit einem ungeordneten Aufbau zusammenhängen kann (NaCl ist optisch isotrop!). Es werden die verschiedenen Strukturen aus Fadenmolekülen angeführt: 1. Gerüst (wild verfilzt, ungeordnet); 2. Fibrille (in einer Richtung geordnet, 1 achsige Doppelbrechung); 3. Folie (Flächenorientierung, im Querschnitt 1 achsige Doppelbrechung); 4. Film (zwei Richtungen parallel in der Fläche, 2 achsige Doppelbrechung). Die Theorie von Wiener über die Formdoppelbrechung wird diskutiert: 1. Einfluß des Inbibitionsmittels; 2. Rolle des Volumanteiles zur maximalen Doppelbrechung bei 50%; 3. Dispersion der Doppelbrechung. Die qualitative Anwendung dieser Theorie gibt wesentliche Aussagen. 4. Kann auch durch Anfärbung ein Dichroismus unter dem Polarisationsmikroskop subjektiv beobachtet werden, um Doppelbrechung nachzuweisen. Beispiele aus der Biologie zum Beleg dieser Theorie werden gebracht.

In der *Aussprache* wies H. A. Stuart auf die nur qualitative Anwendbarkeit der Kontinuumstheorie in molekularen Dimensionen hin. — O. Kratky bemerkte, daß bei Gefügen mit Fransenmicellen die kristallisierten Micellen die Rolle der diskutierten Moleküle übernehmen könnten. — F. H. Müller machte auf das innere Feld und auf die Formdoppelbrechung der Moleküle aufmerksam. — H. H. Weber hat die Änderung der Doppelbrechung durch die Inbibitionsflüssigkeit infolge Quellung beobachtet. — P. H. Hermans fand die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Inbibitionsflüssigkeit bei gleichem Brechungsindex derselben, anscheinend nehmen die Moleküle dieser Flüssigkeit an der Doppelbrechung teil, („Polarisations-Doppelbrechung“). Zum Schluß bemerkte Vortr., daß die Möglichkeit der Änderung der Eigendoppelbrechung durch diese Einflüsse besteht.

H. A. Stuart, Dresden: *Molekulare Struktur der Flüssigkeiten*. (Filmvorführung⁹.)

Das Auftreten von Ketten beim Schüttelversuch wird demonstriert. Die Rolle der Dichte für die Viscosität und den Kerr-Effekt wird an Hand von Kurven gezeigt, wobei zwischen Gas und Flüssigkeit keine Diskontinuität auftritt.

In der *Aussprache* wies H. Falkenhagen auf die Ähnlichkeit der Vorgänge mit denen in der Ionenwolke sowie bei der Lösungsmittelabhängigkeit des Zustandes von Elektrolyten und bei den Kolloidelektrolyten hin. Letztere seien durch den Wien-Effekt und die Hochfrequenzleitfähigkeit besonders ausgezeichnet. —

⁸) Vgl. dazu Beischer, diese Ztschr. **53**, 159 [1941] und einen demnächst in dieser Ztschr. erscheinenden Beitrag.

⁹) Vgl. dazu Kast u. Stuart, „Molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch“, diese Ztschr. **53**, 12 [1940].

O. Kratky wies auf die „verwackelte Struktur“ von Cellulose als ähnlich zu den gezeigten Zuständen hin.

H. A. Stuart, Dresden: *Bestimmung der Größe, Form und Anisotropie von submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung¹⁰⁾.*

E. Rummel, Siemensstadt: *Einige Wirkungen der elektrischen Entladung auf isolierende Flüssigkeiten*. (Mit einer Filmvorführung.)

Es wurde ein Film über die eigenartigen Erscheinungen, welche an der Oberfläche von isolierenden Flüssigkeiten auftreten, wenn sie sich in einem flachen Metallgefäß gegenüber einer geladenen Spalte befinden, gezeigt. Außer starker Wölbung der Flüssigkeitsoberfläche mit fluktuierten Figuren bemerkte man eine Gasentwicklung und eine Änderung der Oberflächenspannung.

E. Manegold, Dresden: *Zur Systematik der Gelstrukturen*.

Nach einem Überblick über das Interessengebiet der allgemeinen Kolloidchemie wird das — auch die Gele umfassende — Teilgebiet der kohärenten Materie herausgegriffen, näher diskutiert und im Anschluß eine Systematik der Gele gegeben, die sich letzten Endes auf der Feinstruktur des Gelbildners aufbaut.

E. Wöhlsch, Würzburg: *Morphologie und Mechanik der Muskelfaser*.

Träger der spezifischen Feinstrukturen des Muskels sind spezifische Muskelproteine, insbesondere das Globulin Myosin, welches Fadenmoleküle hat, wie aus den Strömungsdoppelbrechungsmessungen von v. Muralt folgt. Die Myosinteilchen haben Abmessungen von etwa $15 \times 15 \times 500 \text{ Å}$ und große Eigendoppelbrechung. Bei mechanischer Deformation (Zug) zeigen Muskelgewebe verschiedene Effekte, die auf Orientierung und Dehnung der Myosinteilchen zurückzuführen sind, so ein Röntgeneffekt und Doppelbrechung. Dabei muß zwischen der isotonischen Dehnung mit konstanter Kraft und verschiedener Länge und der isometrischen mit konstanter Länge bei der Kontraktion unterschieden werden. Nur im letzten Falle treten die erwähnten Effekte auf. Die Untersuchung der Muskelfaser bei Dehnung ist sehr schwierig wegen Alterungseffekte, nur ein Schildkrötensmuskel kann 6 min aufgenommen werden, andere viel kürzere Zeit. Das Röntgendiagramm entspricht dem α -Keratin, wobei sich die gefalteten Moleküle zu „Wellenrosten“ ordnen. Hierbei ist die Struktur von gedehnten Muskeln und von Haaren sehr ähnlich. Für den deformationsmechanischen Zustand der Muskelfaser muß der Zustand der „Hochelastizität“ näher beschrieben werden. Bei der „Normal elastizität“ (Metalle) wird die „potentiell-energetische Elastizität“ im wesentlichen durch interatomare Attraktionskräfte bestimmt, während bei der „Hochelastizität“ bei möglichen Dehnungen bis 1000% das „Desorientierungsbestreben“ der Fadenmoleküle entscheidet. Außer der hohen Dehnung ist die thermoelastische Anomalie: negativer Temperaturkoeffizient in Zugrichtung, positiver senkrecht dazu, und der Gough-Joule-Effekt: Erwärmung beim Dehnen, Erkalten beim Entspannen, für den Zustand der Hochelastizität charakteristisch. Für die Muskelfaser ist außer hoher Dehnung, niedrigem Elastizitätsmodul und den erwähnten Effekten noch das Kristallisieren beim Dehnen (*Katz-Effekt*) wichtig. Die thermodynamische Erfassung der Hochelastizität erfolgt über die Gleichung der Schmelzwärme Q :

$$Q = T(L_1 - L_2) \cdot d\sigma/dT$$

Hierbei ist T die abs. Temperatur, L die Länge, σ die Spannung. Daraus läßt sich der thermische Spannungskoeffizient definieren:

$$\beta = 1/T \left[1 - \frac{\partial(U/\partial L)T}{\sigma} \right]$$

Für die ideale Normal elastizität ist $\beta = 0$, für die nichtideale Normal elastizität ist $\beta < 0$ (Metalle), für die ideale Hochelastizität (ohne Kristallisation beim Dehnen) ist $\beta = 1/T$, für die nichtideale Hochelastizität (Kautschuk, Muskel) ist $\beta > 1/T$. Im letzteren Falle ist die beim Dehnen abgegebene Wärme größer als die äußere Arbeit, also es tritt eine Kristallisationswärme (*L. Hock*) auf.

In der Aussprache wies R. Brill, Oppau, auf die nicht absolute Richtigkeit der Astbury'schen Theorie hin¹¹⁾.

H. H. Weber, Königsberg: *Elastische Nachwirkungen am Skelettmuskel und kinetische Elastizität*.

Es wurden Dehnungsversuche an Froschmuskeln ausgeführt, wobei der zeitliche Verlauf der Dehnung aufgezeichnet wurde. Die elastische Nachwirkung zeigt nach ausreichender Zeit eine Unabhängigkeit von der mechanischen Vorgeschichte, indem es gleichgültig ist, ob man die Deformation in einem einzigen Schritt oder in kleinen Stufen vornimmt. Die Muskelmodelle von Wyman und Lewin sowie von K. H. Meyer werden diskutiert und für den angeführten Fall ungültig gefunden.

In der Aussprache weist Philippoff auf Arbeiten von Holzmüller und Jenckel über Relaxation von plastisch-elastischen Körpern hin.

¹⁰⁾ Bericht über die Arbeit: A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik **112**, 129 [1939].
¹¹⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. **53**, 311 [1940].

A. Küntzel, Darmstadt: *Die Struktur der Kollagenfaser*.

Die Kollagenfaser liegt in der Natur, z. B. in der Haut, als Geflecht vor, indem Fibrillen von etwa 0.5μ vorliegen. Das Röntgenbild zeigt eine von der Quellung in Wasser abhängige Interferenz von $9-16 \text{ Å}$, außerdem noch eine bei langem Kammerabstand sichtbare Interferenz von maximal 435 Å Faserperiode. Als hauptsächliche Bauelemente kommen Prolin und Glykokoll in Frage. Die Theorie von Astbury ist zu theoretisch und von der Natur entfernt. Es wurde ein Film über das Quellen und das Schrumpfen von Kollagenfasern gezeigt. Die Quellung kann infolge der Spreizung von geladenen Gruppen erfolgen, wobei das Entscheidende das pH ist. Über den Zusammenhang zwischen Kollagen und Gelatine bestehen folgende Vorstellungen: Die Hauptvorgänge sind das Verleimen („Schmelzen vom Gitter“) und die Hydrolyse. Beide Vorgänge sind irreversibel und vertauschbar in ihrer zeitlichen Reihenfolge: Man kann entweder hydrolysiertes Kollagen verleimen oder verleimtes Kollagen hydrolysiern. Somit entsteht die Gelatine über zwei irreversible Vorgänge, aus dem Kollagen. Die Gerbung ist charakteristisch für Kollagen, wobei die Formaldehydgerbung reversibel ist. Die echte Gerbung ergibt eine Kettenverfilzung. Die Gerbstoffe sind meistens Polysäuren.

In der Aussprache teilt R. Brill, Oppau, mit, daß der Netzebenenabstand und die Molekülabstände von 5.0 statt 4.5 Å für die Kollagenfaser dieselben wie für Diketopiperazin sind. Die Länge der Wasserstoffbrücke NH—CO, genau ermittelt nach der Fourier-Methode, ergibt sich also zu 5.0 Å . — K. Heß, Dahlem, weist auf den Unterschied zwischen molekulärer und micellarer Quellung hin. — W. J. Schmidt, Gießen, führt an, daß Haifischsehnen (Elastoidin) weitgehend thermoreversibel sind. — E. Wöhlsch, Würzburg, verbessert dieses, indem er die nicht vollkommene Reversibilität betont.

E. Elöd, Karlsruhe: *Die Struktur der Wollfaser¹²⁾.*

Es wird eine Übersicht über die heutige Anschauung der Struktur der Wolle gegeben. Die Bestandteile, Schuppen und Spindelzellen, werden beschrieben, und von den letzteren wird eine elektronen-mikroskopische Aufnahme gezeigt. Das Säureäquivalent der Wolle beträgt 1200, der isoelektrische Punkt pH = 4.9. Eine Hauptkomponente ist das Cystin, dabei ist aber der S-Gehalt in den Grenzen 1,6—3,4% schwankend, ohne daß man eine wesentliche Änderung der mechanischen Eigenschaften merkt. Das Röntgenbild zeigt bei ungedehnten Fasern eine Interferenz von 5.1 Å , welche nach der Dehnung auf 10.2 Å vergrößert werden kann. Um die Rolle des Cystins näher kennenzulernen und besonders seine Lage im Fadenmolekül festzulegen, ist die Wolle mit Quecksilber in Wasser bei 80° behandelt worden. Das gebildete HgS ist durch Röntgenbild und Übermikroskopie nicht nachzuweisen, während die elastischen Eigenschaften verlorengehen. Durch eine Behandlung mit Na₂S wird diese Wirkung aufgehoben. Daraus muß man schließen, daß Cystin sich nicht nur in den Seitenketten, sondern auch in der Hauptkette befindet.

In der Aussprache betont E. Wöhlsch, Würzburg, die Anwendbarkeit seiner Theorie auch für die Wolle, während E. Schiebold, Leipzig, ein Strukturmodell der Wolle mit einer „räumlichen Faltung“ zeigt.

W. Ostwald, Leipzig: *Film über Brownsche Bewegung*.

In Gelen von Cholesterin mit einer lebhaften Flimmerung; auch dieselbe in einer Kalkspatsuspension.

J. Stauff, Frankfurt a. M.: *Struktur von Seifensole*.

Die besondere Rolle der Seifen als Modellsubstanzen für Kolloidelektrolyte, um ihren Bau und Wechselwirkung zu studieren, wird hervorgehoben. Man kann die Struktur restlos auf den Bau des Seifenmoleküls (hydrophile und hydrophobe Gruppen) sowie auf seine Wechselwirkung, insbesondere auf die Gitter- und Ionenkräfte zurückführen. Aus einer Energiebilanz werden 8 kT Lösungsenergie berechnet. Bei der kritischen Konzentration der Micellbildung c_k bilden sich Vormicellen von einem Assoziationsgrad von etwa 120, wobei nach Untersuchungen von Hartley und Runnicles ihre Größe konzentrationsunabhängig ist. Die Moleküle in den Kleinmicellen haben eine gewisse Vorordnung. Bei höheren Konzentrationen entstehen sekundäre Aggregate durch Absättigung von Dipolen. Sie zeigen die bekannten Röntgeninterferenzen. Ihre Größe kann nur auf 5000 Å geschätzt werden.

H. Kiessig, Berlin-Dahlem: *Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen*.

Es werden die bisherigen Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der konzentrierteren Seifenlösungen zusammengefaßt. Die Interferenz mit 4.4 Å ist weitgehend von der Art der Seifenlösung und der Konzentration unabhängig, während dagegen die zweite mit $30-100 \text{ Å}$ von beiden Einflüssen abhängig ist. Die Röntgeninterferenzen treten nur in wässriger Lösung, nicht in Äthanol auf. Der lange Netzebenenabstand ist größer als die doppelte Moleküllänge, was auf eingebautes Wasser zurückzuführen ist. Bei

¹²⁾ Vgl. dazu Schöberl, „Neue Forschungsergebnisse an Schafwolle“, diese Ztschr. **54**, 313 [1941].

steigender Konzentration nimmt der Netzebenenabstand stark ab. Benzol löst sich in konzentrierteren Seifenlösungen klar auf und lagert sich, wie die Röntgenaufnahme zeigt, in die Seifenmicelle hinein. Die röntgenographische Untersuchung der Polyäthylenoxydderivate ergibt die große Ähnlichkeit des Aufbaues ihrer Lösungen mit denjenigen der Seifenlösungen. Die Untersuchung von strömenden Seifenlösungen (Na-Oleat) mit Röntgenstrahlen zeigt eine Orientierung, woraus sich eine Blättchenstruktur der Micelle ableiten läßt.

W. Philippoff, Berlin-Dahlem: *Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur.*

Auf Grund von Viscositätsmessungen und Fließkurven sowie den Ausführungen von Küssig wird ein Bild der Seifenmicelle entworfen. In viscosimetrischer Hinsicht müssen drei verschiedene Micellarten unterschieden werden: 1. die Kleinmicellen ohne Strukturviskosität, Strömungsdoppelbrechung, Temperaturkoefizienten der Viscosität und Röntgenbild; 2. röntgenographische Micellen, die sich von den ersten nur durch das Röntgenbild unterscheiden; 3. Sekundäraggregate bei höheren Elektrolytzusätzen mit Strukturviskosität und Strömungsdoppelbrechung, hohem Temperaturkoefizient und schlechtem Röntgenbild. Unter Annahme einer Anordnung der Moleküle zu einem eimolekularen Doppelblättchen und dem Gleichgewicht zwischen hydrophoben und hydrophilien Kräften wird ein Assoziationsgrad von etwa 200 in der Kleinmicelle berechnet, während die Großmicellen als statistische Ordnung der Kleinmicellen, u. U. mit Richtkräften untereinander, aufgefaßt werden. Die Sekundäraggregate entstehen durch eine ungeordnete Aggregation der Kleinmicellen durch zunächst unbekannte Kräfte.

Die Aussprache zu den drei letzten Vorgängen wurde gemeinsam durchgeführt. K. Heß, Dahlem, wies auf die Wichtigkeit der Seifenlösungen und besonders der Polyäthylenoxydderivate zur Erforschung des Aufbaues der Lösungen der Hochpolymeren hin. Zwischen Stauff und Philippoff entstand eine lebhafte Diskussion über den Aufbau der Großmicellen: Philippoff bevorzugt die statistische Anordnung der Kleinmicellen, während Stauff die feste Aggregation der Kleinmicellen zu Großmicellen betont. Küssig weist auf die festere Bindung der Moleküle in den Blättchen-ebene gegenüber derjenigen der Blättchen untereinander hin.

O. Kratky, Berlin-Dahlem: *Die übermolekulare Struktur der Cellulose¹³⁾.*

P. H. Hermans, Ginneken: *Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Cellulosegele.*

Über weitere Untersuchungen der Deformation der isotropen Viscosfäden nach Hermans wird berichtet. Besonders wird der Verlauf der röntgenographischen und optischen Anisotropie und der Quellungsanisotropie von gedehnten Fäden in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad untersucht. Es zeigt sich, daß im gequollenen Zustand die Orientierung leichter als im trockenen Zustand vor sich geht. Durch Einführung des Dehnungsgrades im trockenen Zustand vt lassen sich die Ergebnisse bei den verschiedenen Quellungsgraden auf eine und dieselbe Kurve bringen, obwohl im gequollenen Zustand die Fäden eine beträchtliche kautschukähnliche Elastizität zeigen. Mit Hilfe von molekularen statt micellaren Feinbaumodellen gelingt es, eine Deutung des Mechanismus der Deformation und der Quellung anzubauen.

In der Aussprache fragt W. Weltzien, Krefeld, ob die Fäden isotrop sind, was Vortr. bejaht. — O. Kratky, Dahlem, betont die micellaren Vorgänge bei der Deformation, während Vortr. auf die molekularen größeres Gewicht legt. — K. Heß, Dahlem, betont die Rolle des Glycerins im Cellophan, welches als Schmiermittel wirkt, und warnt, alle Deformationsvorgänge rein mechanisch zu deuten. — Vortr. weist darauf hin, daß auch andere Alkohole, auch Toluol, ähnlich wirken.

E. Steurer, Berlin-Dahlem: *Der Einfluß von Assoziation und Solvation beim Aufbau von Celluloseslösungen.*

Es werden osmotische und viscosimetrische Versuche an Lösungen von Äthylezellulose in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Während in stark entassozierenden Lösungsmitteln, Chloroform, Dioxan und m-Kresol, die Äthylezellulose molekular gelöst ist, tritt in schwach entassozierenden Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, Benzol und Toluol, Assoziation zu übermolekularen Gebilden auf. Geringe Zusätze von entassozierenden Stoffen, z. B. Äthanol, heben diese Assoziation auf. Höhere Temperatur wirkt ebenfalls assoziierend. Die Assoziation wird auf die Wirkung der restlichen OH-Gruppen zurückgeführt, wobei diese Schlussfolgerung an Lösungen von Athylglucosiden geprüft wurde. Die Äthanolzusätze solvatisieren diese OH-Gruppen und heben damit die Assoziation auf. Bei höheren Alkoholzusätzen tritt eine weitere Solvation der Äthylgruppen und somit eine Viscositätsänderung bei konstantem osmotischen Druck auf.

In der Aussprache hebt O. Kratky, Dahlem, hervor, daß die molekulare Lösung die allgemeinere Regel ist. — Vortr. weist auf

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. **53**, 153 [1940].

den Ersatz der Nebenvalenzbindung in den Aggregaten durch die Alkoholsolvation hin. — K. Heß, Dahlem, betont die Wichtigkeit dieser Untersuchung zur Trennung der Wirkung von Assoziation und Solvation bei Hochpolymeren.

F. H. Müller, Leipzig: *Die Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol.*

Auf Grund der Annahme von gekrümmten Fadenmolekülen als Aufbauelemente von festen Hochpolymeren wird eine statistische Behandlung des Deformationsmechanismus gegeben. Besonders die Vorgänge bei der Spannungsdoppelbrechung und der Hochelastizität lassen sich rechnerisch fassen. Durch Annahme von Maschenweiten für die molekularen Netze lassen sich die Vorgänge wiedergeben, wobei der Verlauf anders als bei der Theorie von Kratky ist. Für Polystyrol ergibt sich bei 100° eine Maschenweite von 20—30 Gliedern, bei 150° eine solche von 400—500.

In der Aussprache vergleicht O. Kratky, Dahlem, die Maschenglieder bei Cellulose mit den kristallisierten Micellen. — E. Jenckel, Aachen, fragt, ob die Änderung der Gliederzahl in der Masche nicht als Temperaturkoefizient eingeführt werden kann. — Vortr. verneint dieses zurzeit. Er weist ferner darauf hin, daß bei Kunststoffen drei Relaxationszeiten in Frage kommen: 1. die in der Doppelbrechung; 2. die in der Nachwirkung der Volumausdehnung von etwa 10—15 s; 3. die der Rückfederung, die über 130° besonders vollständig wird.

H. Ulrich, Müchenerberg: *Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen.*

Um ein Modell zur Erforschung der Frostschäden in pflanzlichen Geweben beim Gefrieren zu erhalten, wird eine Gelatinelösung gefroren, und die so erhaltenen Fasern werden auf Doppelbrechung untersucht. Insbesondere die Koacervate Gelatine-Agar zeigen ähnliche Erscheinungen wie das Protoplasma. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung der gefrorenen Fasern bei verschiedenen pH und KCl-Zusätzen wird untersucht.

In der Aussprache weist L. Holzapfel, Dahlem, auf die verschiedene Wirkung von Puffergemischen trotz gleicher pH hin, was Vortr. bejaht.

H. H. Pfeiffer, Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas.

Lamellen aus Protoplasma werden deformiert und auf ihre Doppelbrechung und Doppelbeugung untersucht. Die Doppelbrechung wächst etwa proportional der Quadratwurzel aus dem Dehnungsgrad.

F. V. von Hahn, Hamburg: *Über einen Alterungseffekt bei Hühnereiweiß.*

Eiweiß von nur einige Stunden und einige Tage alten Hühnereiern zeigt Unterschiede in der Schaumhöhe und im Temperaturkoefizienten der Viscosität, indem beim frischen Ei zwei Maxima, beim alten nur eins auftreten. Die Oberflächenspannung bleibt unverändert.

VDI-Kältetagung.

Prag, am 23. und 24. Mai 1941.

Prof. Dr. W. Rudorf, KWI für Züchtungsforschung, Münchenberg: *Die Methoden zur Ermittlung der Kälteresistenz bei den Kulturpflanzen und Methoden der Züchtung kälteresistenter Rassen.*

Durch die Anwendung künstlicher Prüfverfahren (Gefrierversuch) ist eine experimentelle Behandlung der Züchtung frostresistenter Rassen in erweitertem Umfang möglich. Versuche ergaben u. a., daß mit der Härtung der Wassergehalt abnimmt, womit umgekehrt der Gehalt an Zucker und anderen Stoffen, die Gefrierpunktserniedrigung, der osmotische Wert des Presssaftes sowie die Viscosität des Plasmas zunehmen. Diese Beobachtungen gelten aber i. allg. nur für Pflanzen derselben Sorte, während bei dem Vergleich verschiedener Sorten die verschiedenen feste Bindung des Wassers in den Zellen zu berücksichtigen ist. Der Hydratation des Plasmas kommt hierbei ein wesentlicher Einfluß zu. Die weitere Klärung der vorliegenden Fragen verlangt auch eine wesentliche Vervollkommenung der kältetechnischen Versuchseinrichtung. Zu dieser gehören z. B. Räume mit Wechseltemperaturen, in denen die Pflanzen normal gedeihen können (Berücksichtigung der Tageslänge, Lichtverhältnisse); für die Vorbereitung der Pflanzen auf die Kälte sog. Härtungsräume, in denen die Pflanzen bei vollem Tageslicht um 0° aufbewahrt werden können; für das eigentliche Gefrieren Räume, in denen ein konstantes An- und Absteigen der Temperaturen unter 0° einstellbar ist; schließlich Auftauräume, in denen die Pflanzen langsam von —3° auf rd. +8° aufgewärmt werden können. Daneben ist für alle Räume noch die Regelbarkeit der Luftfeuchtigkeit, der Luftbewegung und der Strahlungsverhältnisse wichtig.