

W. KNAPPE und A. SCHULZ, Darmstadt: Zur Beurteilung der Weichmachereffekte aus Brechzahlmessungen. (Vorgetr. von W. Knapp).

Der Brechungsindex von weichgemachten Polyvinylchlorid-Folien wurde mit einem Abbeschen Refraktometer im Temperaturbereich von -70 bis $+100^\circ\text{C}$ gemessen. Die Kurven besitzen zwei fast geradlinige Stücke (eingefrorener und gummielastischer Teil), die durch ein gekrümmtes (Einfrierbereich) verbunden sind. Der Schnittpunkt der Verlängerungen der geradlinigen Stücke bezeichnet die Einfrieretemperatur. Für eine Kurvenschar mit dem Weichmachergehalt als Parameter liegen diese Schnittpunkte auf einer Geraden. Die von Würstlin elektrisch gemessenen Einfrieremperaturen liegen um ca. 20% höher. Der Gang des Brechungsindex mit der Konzentration befindet sich in Übereinstimmung mit dem Abweichen der Mischung Polyvinylchlorid-Weichmacher von der idealen Mischung; oberhalb der Einfrieretemperatur ist die Mischung ideal.

H. KAEUFER, München: Bestimmung von Eigenschaften der Hochpolymerenmolekel auf Grund von Schubmessungen an monomolekularen Kunstharzschichten auf Wasser.

Der zu untersuchende Stoff muß in Wasser praktisch unlöslich, in einem anderen Lösungsmittel jedoch gut löslich sein. In dieser Lösung auf Wasser entsteht ein monomolekularer Film, der am Rande einen Schub ausübt (Spreitung). Bei der verwendeten Apparatur wurde dieser Schub wie bei der Torsionswaage gemessen, Dicke des Torsionsdrahtes 0,18 und 0,06 mm. Zur Auswertung geeignet ist die Kurve, die den Schub als Funktion der Fläche pro Molekel darstellt. Diese Schub-Flächen-Kurve hängt in charakteristischer Weise von den Eigenschaften des Hochpolymers ab. Man kann ihr das Molekulargewicht, die Molekellänge oder den Molekelquerschnitt entnehmen. Dabei legt man die zweidimensionale van der Waalsche Gleichung zugrunde. Als Probe der Gültigkeit wird eine Geradengleichung angegeben, die z. B. Polyvinylchlorid gut, Stearinsäure schlecht erfüllt. Durch Vergleich mit Viskositätsmessungen ergab sich, daß sich das Molekulargewicht zu niedrig errechnet. Vielleicht ist die Diskrepanz dadurch aufzulösen, daß beide Methoden das Molekulargewicht verschieden mitteln: Bekanntlich stellt das Molekulargewicht bei Hochpolymeren nur einen Durchschnittswert dar. Bei der Methode des Vortr. geht die Temperaturgeschwindigkeit der Molekeln quadratisch ein, bei der Viskositätsmethode linear. [VB 320]

Kolloid-Gesellschaft Hauptversammlung in Köln

am 29./30. September 1951

Im Anschluß an die diesjährige Hauptversammlung der GDCh fand in Köln die Hauptversammlung, als XV. wissenschaftliche Arbeitstagung, der Kolloid-Gesellschaft statt.

M. SAMEC, Ljubljana (Laibach): Die Stärkelforschung – in Rückblick und Ausblick.

Vortr. faßte die Ergebnisse seiner Untersuchungen von einigen Jahrzehnten zusammen.

R. WINTGEN, Köln: Zum Wachstum kolloider Keime.

An ältere Ergebnisse der Keimmethoden zur Darstellung von Goldsolen von Zsigmondy anknüpfend, lassen sich Anwendungen auf die neuzeitliche, in weitem Umfang technisch benutzte Polymerisation in Emulsion finden. Bei Fettsäuren als Emulgator ist die Polymerisation in bestimmten Bereichen in einfacher Weise von der Emulgatorkonzentration abhängig.

D. G. DERVICHIA, Paris: Propriétés mécaniques des couches superficielles de protéines.

Vortr. berichtete über die mechanischen Eigenschaften der Oberflächenfilme von Proteinen.

M. JOLY, Paris: Viscosité non-newtonienne dans les couches monomoléculaires.

J. H. SCHULMAN, Cambridge: Selective Flotation of metals and minerals.

Bei systematischen Versuchen änderte man die Metalle und Erze, die Bedingungen wie pH und die Flotationschemikalien. Wichtig ist ein Zueinanderpassen der Gitterabstände des zu flotierenden Metalles oder Erzes zu den Molekelgrößen der Flotationschemikalien. Als solche wurden untersucht, Seifen, Sulfonate von Alkylen und Arylen, Xanthogenate und quaternäre Ammonbasen. Von Bedeutung ist weiterhin der Aufbau einer Hydroxyd-Schicht am Metall oder Erz, welche zuweilen als Netz die Oberfläche überzieht. Hierdurch können bisher nicht erklärbare Erscheinungen bei der selektiven Flotation gedeutet werden. Zu beachten ist stets das Vorhandensein von Wasser und Sauerstoff, welche eine Schicht von Oxyd oder Hydroxyd zu bilden vermögen.

L. UBBELOHDE, Düsseldorf: Statische Tragfähigkeit adsorbierter Filme und ihre Messung.

Die Methode des Aufsprengens eines planen Metallringes, um die statische Tragfähigkeit des Schmierfilms zu messen, sowie die Messung mehrfacher Schichtungen wurde verlassen zugunsten der Abstandsbestimmung von Beugungsringen mittels eines rundgeschliffenen Diamantkörpers. Demnächst soll hieraus ein Meßgerät entwickelt werden.

W. GRASSMANN, Regensburg: Elektrophorese und Chromatographie als Hilfsmittel zur Erforschung hochmolekularer Stoffe¹⁾.

Eine neue Anordnung der in dieser Ztschr. beschriebenen Apparatur verwendet horizontale Papierstreifen. Es wurde an einer Serumanalyse (Serum bei Lebercirrhose) die Arbeitsweise geschildert.

G. SCHEIBE, München: Die Verwendung der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet zur Konstitutionsaufklärung hochpolymerer Verbindungen.

Es wurde gezeigt, wie sich durch optische Messungen Aussagen über hochpolymere Verbindungen machen lassen. Die Einflüsse der Kettenlängen, die Anwesenheit von Doppel- und Dreifachbindungen und die räumliche Anordnung der einzelnen Baugruppen lassen sich bestimmen. Im polarisierten Licht läßt sich bei Anfärbungen die Lage der Molekeln feststellen. Die Makromolekel ist ein Individuum und mehr als ein bloßes Aggregat aus Einzelmolekeln. Man findet wie bei der Molekel auch hier ein Herübergreifen der Elektronenbahnen der molekularen Bausteine. Dies Übergreifen hängt ab von der H-Ionenkonzentration, der Ionenkonzentration, von anderen Zusätzen und der Art des Lösungsmittels. Die Weiterleitung der Energie in solchen Hauptvalenzfäden ließ sich an Polyvinyl-pyrrolidon mit Hilfe von Fluoreszein nachweisen.

A. DOBRY, Paris: Über den elektroviskosen Effekt.

Nur Sole mit isotropen, hydrophoben Teilchen können zu Untersuchungen über den elektroviskosen Effekt verwendet werden. An 12 Jahre alten Suspensionen von Siliciumcarbid (Carborundum) wurde der Effekt durch Wanderung im elektrischen Feld gemessen. Zuvor wurden die Sole auf verschiedene Weise gereinigt, und zwar einmal mit HCl und HF, dann mit H_2SO_4 und schließlich mit H_2SO_4 und H_2O_2 . Das letzte Glied der Formulierung von v. Smoluchowski wurde durch Zusammenfassen vereinfacht.

G. SCHMID, Stuttgart: Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln durch Ultraschall.

Theoretisch könnte Ultraschall auf Kolloide einwirken durch 1. thermische, 2. chemische Veränderungen. Dazu kann kommen, 3. molekulare Beschleunigung und 4. gegenseitige Zerreißung. Die beiden ersten Möglichkeiten lassen sich leicht ausschließen, denn bei der optimalen Konzentration von 1% der verwendeten Gellösungen nimmt der Abbau der Makromolekeln ab, wenn Temperatur und Druck erhöht werden. Auch ohne Sauerstoff, etwa in Neon, tritt ein Abbau ein. Der Einfluß der Gefäßwandung ist schwer auszuschließen. Mit zunehmender Viskosität steigt der Abbau; Dichteänderungen sind ohne Einfluß. Demnach geschieht der Abbau der Hochpolymeren zu einfachen Molekeln durch Ultraschall durch ein gegenseitiges Zerreiben der langen Fadenzellen. Dieser Effekt wird zum Teil begünstigt durch Kavitation. Bei der Kavitation wirken die unter diesen Umständen harten Gasblasen als Resonatoren.

U. HOFMANN, Regensburg: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Thixotropie.

H. DEUEL, Zürich: Organische Derivate von Tonmineralien.

Diese organischen Derivate der Tonmineralien insbes. der Phenylbentonit werden zu einer ganzen Reihe von auch technischen Anwendungen führen. In USA versucht man anscheinend eine Verwendung als Füllstoff zum Kautschuk und als Salbengrundlage.

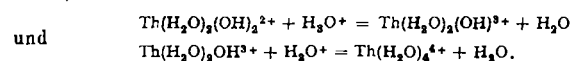
G. F. HÜTTIG, Graz: Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd.

Die bekannten, grundlegenden Untersuchungen über aktive Stoffe und Reaktionen im festen Zustand wurden vervollständigt durch eine Messung der Kinetik des Alterns, wie am Beispiel des Magnesiumoxyds ausführlich und anschaulich gezeigt wird.

E. MATIJEVIC, Agram: Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Kolloide. Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenidsolen in statu nascendi.

Die Wirkung der Gegenionen wurde mathematisch formuliert. Demgegenüber ist die Wirkung der Nebenionen weit geringer, sie läßt sich durch die begrenzte Löslichkeit mancher Salze schwer genau fassen.

Die Untersuchung der unregelmäßigen Reihen ergab beim THIV eine Abhängigkeit der Größe der Flockungslücke von der Konzentration des Thor(IV)-nitrats. Der Grund hierfür ist in einer Komplexbildung zu sehen, welche so formuliert wird:



Das bedeutet, anders ausgedrückt: schon in normalen Lösungen von Thorium(IV)-salzen bildet sich kolloides Thoriumhydroxyd. Ähnliches wurde an mäßig erwärmten Lösungen von Aluminiumsalzen festgestellt.

J. STAUFF, Frankfurt: Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide.

Assoziationskolloide verhalten sich wie Kolloide und müssen daher ebenso behandelt werden. Energetische Betrachtungen zeigen, daß unter genau bestimmten Bedingungen stabile und monodisperse Sole auftreten müssen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 170, 445, 538 [1950].

EKVALL, Göteborg: *Untersuchung von Fettsäuren und Harzsäuren auf Aluminium-Oberflächen.*

Mit einer selbstregistrierenden Oberflächenwaage nach Wilhelmi wird die Oberfläche von Fettsäuren und Harzsäuren auf Aluminium untersucht, in Abhängigkeit von der Art und Konzentration dieser Säuren sowie der H-Ionenkonzentration. Meist werden zwei Haftwinkel gemessen. Abietinsäure an Aluminium gibt einen Winkel von 108°, das ist der gleiche, den Wasser an Paraffin gibt. Ob man die Abietinsäure in reiner Form anwendet oder als Kiefernöl, dessen Hauptmenge aus Abietinsäure besteht, ist nicht wesentlich.

H. THIELE, Kiel: *Gestaltsänderung der Seifenmizelle.*

Seifensole sind zuweilen positiv und zuweilen negativ strömungsdoppelbrechend. Vorzeichen und Grad dieser Fließanisotropie hängen ab von dem Grade der Dissoziation der COOH-Gruppe der Seifenmolekel. Durch Zufügen von Säure oder von Base erhält man eine reversible Inversion der Strömungsdoppelbrechung von Seifensole. Gleichzeitig ändern sich die Werte für Viskosität, Opaleszenz, Spinnbarkeit und Schaumvermögen. Die verwendeten Sole sind 0.01 normal, die Temperatur von 20° liegt weit unter dem Kraftpunkt. Die Umkehr wird verursacht durch eine reversible Gestaltsänderung der Seifenmizellen von Plättchen in Fäden und umgekehrt. Negativ doppelbrechende Sole enthalten Plättchen, positiv doppelbrechende Sole enthalten Fäden. Ultramikroskopische Bilder von frischen und gealterten Solen bestätigen diesen Befund. Damit ist das verschiedene Vorzeichen der Fließanisotropie bei Seifensole aufgedeckt.

F. H. MÜLLER, Marburg: *Weitere Versuche zur Kaltverstreckung.*

Es wurde über Untersuchungen zur Kaltverstreckung von Polyvinylchlorid-Folien berichtet. In der unverstreckten Folie sind die Fasern ungeordnet, aber nach dem Verstrecken ordnen sie sich. In der kurzen Übergangszone sind geordnete und ungeordnete Fäden vorhanden. Es wird gefragt, ob man hier zwei Phasen im üblichen Sinne vor sich hat. Man kommt weiter, wenn man die Gesetze der Physik auf die Hochpolymeren anwendet, aber viel mehr auf eine Mikroheterogenität achtet. Allgemein mittelt man sonst bei der Berechnung des thermodynamischen Potentials über eine große Teilchenzahl. Kurzzeitige Schwankungen sind unerheblich. So ist der Siedepunkt niedermolekularer Stoffe unendlich scharf, dagegen bei Hochpolymeren unscharf. Bei Hochpolymeren wächst die Bedeutung der *van der Waals*-Konstanten. Man hat ein Zugleich und Nebeneinander, eine Koexistenz von verschiedenen Zuständen in demselben Sol oder Gel.

H. SPECKER, Münster: *Über den elastisch-plastischen Schwefel.*

Elastisch-plastischer Schwefel wurde gewonnen durch Abschrecken von brennendem Schwefel mit Wasser. Untersucht wurde er mit einem Konsistometer (Höppler), welches etwas verbessert worden war. Zuvor wurde der Schwefel durch wenig Phosphor vulkanisiert. Der Einfluß der Vulkanisation wurde für verschiedene Phosphor-Gehalte bestimmt und die Endwerte auf den Phosphor-Gehalt Null extrapoliert. Als Ergebnis wird gefunden: Die Zahl der S-Atome von elastisch-plastischem Schwefel gleicht der der übrigen hochelastischen Polymere und beträgt in einer Kette 2000 bis 5000. Das Molekulargewicht ist 60000 bis 150000.

D. PETERS, Hamburg: *Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung von löslichen Proteinen²⁾.*

J. REITSTÖTTER und Mitarbeiter, Berlin: *Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig.*

Messungen des Randwinkels ermöglichen es, den Grad der Rauigkeit eines festen Stoffes zu erkennen. Meist wurde nicht ein bestimmter Wert gefunden, sondern der Randwinkel umfaßt einen Bereich von beispielsweise 34° bis 45°.

von EICHORN, Karlsruhe: *Hysteretisches Benetzungsgleichgewicht Luft/Wasser-Metall unter Berücksichtigung des Wasserdampfes.*

Die Untersuchung ist für die Metallkorrosion wichtig. Man findet eine Konkurrenz des gasförmigen mit dem flüssigen Medium. Wassertropfen hinterlassen z. B. auf Quecksilber unsichtbare Spuren, die durch Anhauchen sichtbar werden. Es bilden sich Oxyde und Hydroxyde in sehr dünnen Schichten auf dem Metall, deren Reaktionsfähigkeit wie bei der Flotation das gesamte Verhalten bestimmt.

W. KAST, Krefeld: *Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Cellulosegele durch „vollständige“ röntgenographische Orientierungsmessungen.*

Der Orientierungszustand der Fasern wird zurückgehend auf Untersuchungen von Kratky und Hermanns durch die Schärfe der Achsenverhältnisse bestimmt. Je höher die Solkonzentration ist, desto größer ist der Blättcheneffekt bei Cellulose, und zwar durch die zunehmende Vernetzung der Fasern. Durch eine hohe Geschwindigkeit bei der Verstreckung sinkt die Güte des Fadens, weil Zeit – und auch Temperatur – als Faktoren miteingehen. Umgekehrt nimmt bei langsamer Verstreckung der Blättcheneffekt ab; demgemäß steigt der Fadeneffekt und damit auch die Größe der Bruchdehnung des Fadens, weil eine bessere Verknüpfung der Fäden eintritt. So kann als Gütewert ein technischer Texturfaktor angegeben werden.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 447 [1950].

R. HOSEMANN, Berlin: *Bestimmung der statischen Strukturparameter in kolloiden und hochmolekularen Stoffen.*

Die statistische Lage verwickelter Makromolekeln ist zu bestimmen. Solche Hochpolymeren sind partiell kristallin und partiell flüssig. Für γ -Keratin beträgt die Schwankebreite 85 Å. Der Genotyp der Faser schwankt nach Richtung, Länge und Breite. Zunächst kann nur ein statistischer Parameter gemessen und schrittweise vorgehend als erstes die Mizellgestalt bestimmt werden. Danach untersucht man den Aufbau der Mizelle selbst.

A. von ANTROPOFF, Ebstorf (Ülzen): *Über die Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken.*

Als ideale Adsorption wird eine Adsorption bezeichnet, bei welcher keine Chemosorption und keine Anlagerung von Dipolen stattfindet. Aber selbst bei Stickstoff oder Edelgasen an Kohle findet man keine idealen Verhältnisse vor, auch dann nicht, wenn als Variable anstatt des Druckes die Dichte genommen wird. Besonders stört die Inhomogenität der Kohleoberfläche. Auch geschieht die Adsorption nicht in einer einzigen Schicht. Aus den Meßwerten wird eine Formulierung aufgestellt, welche die Verhältnisse für Drucke innerhalb sieben Zehnerpotenzen wiedergibt bei Temperaturen von 0° bis 20°.

H. ERBRING, Köln: *Die papierchromatographische Methode als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzenchemischer Inhaltsstoffe.*

Durch ein- und zweidimensionale Papierchromatographie mit Eluierungsflüssigkeiten verschiedener R_f -Werte kann man Pflanzenalkaloide, wie Hydrastin und Hydrastinin oder Berberin, erkennen und voneinander trennen. Alkohol/Wasser eignet sich besser als Collidin/Wasser. Man beobachtet im UV-Licht eine helle, bläuliche Fluoreszenz. Zur Analyse von Arzneipflanzen, auch für eine quantitative Bestimmung ihrer Inhaltsstoffe bis herab zu Mengen von 1 γ ist die Chromatographie brauchbar.

I. [VB 324]

Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Bochum 1951

Die 29. Jahresversammlung und Tagung der DMG fand vom 17. bis 22. 9. 1951 in Bochum statt. Als Vorsitzender der Gesellschaft wurde von der Hauptversammlung Prof. C. W. Correns (Göttingen) und als stellvertr. Vorsitzenden und Leiter der Sektion Kristallkunde Prof. A. Neuhaus (Darmstadt, jetzt Bonn) gewählt. Vor, während und nach der Tagung in Bochum fanden zahlreiche Exkursionen und Besichtigungen im Ruhrgebiet statt.

Unter dem Rahmenthema „Mineralogie im Dienste von Bergbau und Industrie“ wurden eine Reihe grundlegender Vorträge gehalten, die Prof. C. W. Correns mit Ausführungen über die Bedeutung der modernen mineralogischen Forschung in Industrie und Praxis einleitete. Es schlossen sich folgende Vorträge an:

- 1) Prof. Dr. H. Seifert, Münster: Angewandte Kristallographie.
 - 2) Prof. Dr. Th. Ernst, Erlangen: Mineralsynthese.
 - 3) Prof. Dr. K. Spangenberg, Heidenheim: Beziehungen der physikalisch-chem. Mineralogie zu neueren Problemen der Baustoffindustrie.
 - 4) Prof. Dr. A. Neuhaus, Bonn: Probleme der Aufbereitung vom Blickpunkt des Minerals.
 - 5) Prof. Dr. H. Borchert, Clausthal: Geochemie und Lagerstättenkunde in ausgewählten Übersichtsbildern.
 - 6) Prof. Dr. F. Buschendorf, Clausthal: Neue Erfahrungen in der Beurteilung gangförmiger Blei-Zink-Erzlagerstätten.
 - 7) Prof. Dr. C. W. Correns, Göttingen: Über die sedimentären Eisenerze.
 - 8) Doz. Dr. M.-Th. Mackowsky, Essen: Angewandte Kohlenpetrographie.
- Neben dieser Vortragsveranstaltung wurden in mehreren wissenschaftlichen Sitzungen einzelne Referate über neue Forschungsergebnisse auf den Gebieten der Kristallographie, der speziellen Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie gehalten. Im folgenden soll kurz über einige für den Chemiker besonders wichtige Vorträge berichtet werden:

G. KALB, Köln: *Kristallsymmetrie und Kristallmorphologie.*

Bei der Beurteilung der Symmetrie einer Kristallart kann letzten Endes nur die Kristallmorphologie – ganz gleich ob durch Wachstum oder Abbau entstanden – die endgültige Entscheidung bringen. Dies wird am Beispiel des Kaliumdichromats erläutert. Auch bei Alkalihalogeniden, wie Salmiak und Sylvin, kann offenbar die röntgenographisch ermittelte Schwerpunktverteilung kein eindeutiges Kriterium für die Symmetrie dieser Kristallarten sein. Ein analoger Fall liegt bei Siliciumcarbid vor, dessen Kristallsymmetrie durch die Morphologie eindeutig als C_2 und C_6 festgestellt ist. Wie der Fall der Zeolithe zeigt, hat auch die Kristalloptik bei der Symmetriestimmung an Gewicht gegenüber der Morphologie verloren. Es ergibt sich als Konsequenz der Betrachtungen, daß als Symmetrie einer Kristallart nur die Symmetriegruppe anerkannt werden kann, die in der äußeren Kristallmorphologie zum Ausdruck kommt.

W. KLEBER, Bonn: *Über elektrische Rißfiguren auf Kristallen mit Untersuchungen von H. O. Koch).*

Es wurden Ätzversuche an Einkristallen im elektrischen Feld vorgenommen. Bei Anwendung von elektrischen Wechselfeldern verhältnismäßig hoher Effektivspannungen und gleichzeitiger Ätzung mit (Flußsäure entstehen auf der Basis von β -Quarz dreistrahlige Rißfiguren. Morphologisch unterscheiden sich diese Rißfiguren grundsätzlich von den simultan erscheinenden Ätzfiguren, die bekanntlich dreiseitig