als Kampferersatz gebrauchten Substanzen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als dieser, aber trotzdem wird das mit ihnen hergestellte Zelluloid nicht etwa bei niedrigeren Temperaturen plastisch. Es scheint daher, daß die Plastizität des warmen Zelluloids nicht vom Schmelzpunkt des festen Lösungsmittels abhängt, sondern durch die Eigenschaften der aus Nitrozellulose, festem und flüssigem Lösungsmittel bestehenden, komplexen, festen Lösung bedingt ist. Beim Arbeiten mit ungewöhnlichen Materialien trifft man häufig auf die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit und es kommt dann zu der in der Industrie als „Exsudation“ bezeichneten Erscheinung. Mardles, Moses und Willstrop¹⁾ erwähnen gelegentlich Fälle

¹⁾ Mardles, Moses und Willstrop, loc. cit.

von Kristallbildungen an Azetylzellulosefilmen. Diese Abtrennung des festen Lösungsmittels ist zweifelsohne von seiner Löslichkeit im flüssigen Lösungsmittel und in der Nitrozellulose abhängig; eine nähere Untersuchung wäre von Interesse, wenn gleich die experimentellen Schwierigkeiten sehr bedeutende sind. Bei Kampfer habe ich diese Erscheinung nicht beobachtet, wahrscheinlich 1. wegen der hohen gegenseitigen Löslichkeit von Kampfer, Nitrozellulose und Alkohol und 2. wegen des hohen Dampfdruckes des Kampfers bei gewöhnlicher Temperatur, der ein sofortiges Verflüchtigen desselben zur Folge hat. Wahrscheinlich dürfte man sie in Proben von ungewöhnlich hohem Kampfergehalt beim Austrocknungsprozeß gleichfalls feststellen.

Ein Beitrag zur Dispersoidanalyse nichtwässriger Systeme.

Von Wolfgang Ostwald und Paul Wolski¹⁾.

1. **Vorbemerkungen.** Obgleich das Studium nichtwässriger Dispersoide besonders in technischer Hinsicht von anerkannter Wichtigkeit ist — die Wahl dieses Gegenstandes als eines Themas der diesjährigen Diskussion beweist es —, finden sich doch nur wenige Untersuchungen über gewisse dispersoidchemische Grundeigenschaften solcher Systeme. Wir sind z. B. gewöhnt, Lösungen von Nitrozellulose als „kolloid“ anzusprechen. De Moenthal²⁾ hat in der Tat gefunden, daß solche Lösungen in Azeton durch Schweinsblase und Pergamentpapier nicht dialysieren und keinen „osmotischen“ Druck ausüben. Demgegenüber finden aber J. Duclaux und E. Wollman³⁾ bei Verwendung von denitrierten Kollodiummembranen deutliche „osmotische“ Drucke und wenigstens teilweise Dialyse. Noch unsicherer sind unsere Kenntnisse z. B. über Größe des Dispersitätsgrades der Lösungen von Harzen, Fetten, Ölen, Farbstoffen usw. in organischen Dispersionsmitteln. Wir schließen indirekt z. B. aus der steilen Viskositäts-Konzentrations-Funktion, aus der Entstehung von Gallerten oder aus Quellungserscheinungen gelegentlich auf die kolloide Beschaffenheit solcher Systeme. Eine genauere Kennzeichnung z. B. mit den klassischen Me-

thoden der Diffusion und Dialyse fehlt aber fast immer.

Der Hauptgrund für das Fehlen solcher Untersuchungen liegt vermutlich auf methodischem Gebiete. Es ist nicht ohne weiteres zugänglich, die für wässrige Dispersoide entwickelten Methoden, Membranen usw. auch auf nichtwässrige Systeme anzuwenden. Untersucht man z. B. die Dialyse von Azetonlösungen durch Pergamentpapier, so muß man vorher feststellen, daß es für diese Membran sowohl diffundierende als auch nicht diffundierende Azetonlösungen gibt. Ein immer negativer dialytischer Effekt würde ebenso wie ein immer positiver zeigen, daß die Membran in dem betreffenden Lösungsmittel entweder zu dicht oder zu durchlässig ist, um eine Differenzierung nach dem Dispersitätsgrade zu gestatten. Es kommt nicht nur darauf an, daß die Membran an und für sich eine Gelstruktur besitzt, vielmehr muß der Schrumpfungs- oder Solvationsgrad der Membran auch in dem betreffenden organischen Lösungsmittel geeignete mittlere Werte besitzen.

Im folgenden soll ein kleiner Beitrag zur dispersoidanalytischen Methodik für solche Systeme gegeben werden, deren Dispersionsmittel 96–97prozentiger Alkohol ist. Die Wahl gerade dieser Alkoholkonzentration ist nicht willkürlich, sondern das Ergebnis praktischer Erfahrungen mit alkoholischen Dispersionsmitteln verschiedener Konzentration. Es hat sich unter anderem gezeigt, daß bei dieser

¹⁾ Eingesandt auf Aufforderung.

²⁾ De Moenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 782 (1911).

³⁾ J. Duclaux und E. Wollman, Compt. rend. 152, 1580 (1911); Bull. soc. chim. [4] 27, 414 (1920); Le Caoutchouc et la Guttapercha 1920, 10579.

Konzentration viel stabilere und besser reproduzierbare Verhältnisse vorliegen als bei Verwendung z. B. von Alkohol höherer Konzentration. Auch in bezug auf technische Anwendungen ist diese Konzentration besonders interessant. Ueber Versuche mit anderen Dispersionsmitteln wird später berichtet werden. — Nicht veröffentlichte Untersuchungen über Dialysatoren für Organosole hat der Verfasser schon vor vielen Jahren angestellt. Die hier mitgeteilten Versuche sind neu und in Gemeinschaft mit Dr. P. Wolski ausgeführt.

2. Herstellung eines stabilen Alkosols zu Kontrollzwecken. Wie weiter unten gezeigt wird, ist es sehr leicht, molekulardisperse, d. h. dialysierende und diffundierende alkoholische Lösungen herzustellen, nicht jedoch ebenso beständige Alkosole. Andererseits ist die Herstellbarkeit eines einigermaßen beständigen Alkosols als Eichflüssigkeit die Voraussetzung für die im folgenden zu beschreibenden Versuche. Von verschiedenen Alkosolen (Ag , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 usw.) erwies sich bei weitem am geeignetsten das Quecksilbersulfid-Alkosol, das schon von A. Lottermoser hergestellt worden ist. Man geht aus von einer beliebig konzentrierten, auch gesättigten (ca. 10prozentigen) Lösung von Quecksilbercyanid $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ in 97prozentigem, aber nicht stärkerem Alkohol. In diese wird längere Zeit z. B. 10 Minuten in kräftigem Strome H_2S eingeleitet. Gelegentlich auftretende Flocken werden bei längerem Einleiten wieder peptisiert. Es entsteht ein tief dunkelbraunes, sehr farbkräftiges Sol, das sich mit 97prozentigem Alkohol verdünnen läßt, wobei nochmaliges Einleiten von H_2S stabilisierend wirkt. Geschlossen aufbewahrt ist das Sol monatelang haltbar. Ein gewisser Ueberschuß von H_2S scheint auf seine Stabilität besonders günstig zu wirken. Auch kleine Mengen von Harzen wirken stabilisierend.

Frische H_2S -haltige Sole können mit dem gleichen Volum Aether versetzt werden, ohne auch nach zweitägigem Stehen auszufallen. Dies ist von Wichtigkeit für einige der folgenden Versuche.

Als ein typisch molekulardisperses System in 97prozentigem Alkohol sei Nachtblau empfohlen, das bekanntlich in Wasser typisch kolloid ist.

Die im folgenden beschriebenen Dialysatoren und Diffusionsanordnungen lassen sich am besten mit Quecksilbersulfid-Alkosol einerseits, alkoholischem Nachtblau andererseits prüfen.

3. Dialysatoren für Alkosole. Von Membranen, die eine dialytische Differenzierung von Dispersoiden in 97prozentigem Alkohol ermöglichen, seien folgende genannt:

- a) Gewöhnliches Pergamentpapier,
- b) Kollodiummembranen.

Diese werden nach demselben Prinzip hergestellt, wie sie der Verfasser früher für die Herstellung von analytischen Dialysatoren für Hydrosole beschrieben hat⁴⁾. Extraktionshülsen aus Papierstoff werden mit 97prozentigem Alkohol getränkt. Die noch feuchten Hülsen werden mit einer pharmazeutischen vierprozentigen Kollodiumlösung zum ersten Male ausgegossen. Hierauf werden die Hülsen an einem warmen Platze scharf trocknen gelassen, so daß sie sich mit dem Finger trocken anföhlen und auch der Aethergeruch verschwunden ist. Hierauf folgt der zweite Guß mit derselben Kollodiumlösung und nochmaliges Trocknen in gleicher Weise, worauf die Dialysatoren gebrauchsfertig sind.

Beim Gebrauch ist darauf zu achten, daß Außen- und Innenflüssigkeit gleiche Höhe haben; bei Ueberdruck werden diese Dialysatoren (auch die im folgenden beschriebenen) leicht undicht. Bei längerem Stehen löst sich ein Teil Kollodium in 97prozentigem Alkohol, ohne daß jedoch die Hülsen deswegen undicht werden müssen.

- c) Kautschukmembranen.

Zur Verwendung kommt eine dickflüssige ätherische Lösung von ungeräuchertem Crepe, wie sie bei längerem Stehen eines Ueberschusses von Kautschuk mit Aether unter Lichtabschluß sich bildet. Verdünntere dünnflüssige Kautschuklösungen haben keine guten Resultate ergeben. Es werden genau wie bei den Kollodiummembranen in der mit Alkohol angefeuchteten Hülse zwei Schichten gegossen mit Trockenpausen von 5—10 Minuten.

- d) Gelatinemembranen.

Eine einprozentige unter Thymol gealterte Lösung wurde benutzt. Herstellung wie in den vorhergehenden Fällen, nur mit dem Unterschied, daß die zwei Trockenpausen je 24 Stunden betragen müssen.

4. Eine alkoholische Gallerte für Diffusionsversuche. Ein besonders demonstratives Verfahren der Dispersoidanalyse ist bekanntlich das Ueberschichten einer ge-

⁴⁾ Siehe z. B. Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), 22.

eigneten Gallerte mit der zu untersuchenden Lösung. Besonders bei gefärbten Systemen gibt das Hineintreten der Lösung in die Gallerte oder auch schon das Unscharfwerden der Berührungsfläche sehr schnell und einfach die Möglichkeit, kolloide und molekulardisperse Systeme zu unterscheiden. Für alkoholische Systeme lassen sich hierfür geeignete Gallerten aus Kollodium auf folgende Weise herstellen.

a) Zunächst kann man unmittelbar Stücke von nitrierter Baumwolle, wie sie z. B. als Zelloidin Schering in den Handel kommen, in die zu analysierende Lösung hineinlegen und nach Abspülen und Aufschneiden ein etwaiges Eindringen feststellen. Dieses in durchsichtigen Blöcken gelieferte Gel soll ca. 38 Proz. Nitrozellulose und nur Alkohol als Dispersionsmittel enthalten. Tatsächlich sind aber noch etliche Prozent Aether darin, wie der Geruch zeigt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit 97prozentigem Alkohol kann der Aether jedenfalls teilweise entfernt werden. Die Nitrozellulose löst sich dabei nur spurenweise.

In solche Stücke wandert z. B. Nachtblau und Magdalarot in Alkohol nach wenigen Stunden tief hinein, während das HgS-Sol auch nach tagelanger Einwirkung nicht eindringt.

b) Bei der Herstellung von alkoholischen Kollodiumgallerten für den üblichen Reagensglas-Versuch ergeben sich folgende Schwierigkeiten: Auch alkoholreiche Kollodiumlösungen gelatinieren nicht wie Gelatinelösungen bei Abkühlung und mit der Zeit. Vielmehr tritt Gallertbildung nur ein bei Aenderung der Konzentration und der Zusammensetzung des Dispersionsmittels. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, möglichst ätherfreie Gallerten herzustellen. Folgender Weg ergab bisher die besten Resultate:

Die Kollodiumwatte wurde zerkleinert und mit der gleichen Gewichtsmenge Aether bis zur völligen Auflösung (4—6 Stunden) stehen gelassen. Die Lösung wird mit dem vierfachen Volum Alkohol verrieben und bei 50—60° bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Hierauf wird ein zweites Mal ebensoviel Alkohol zugesetzt, wieder verdampft und der Vorgang eventuell noch einige Male wiederholt. Man erhält zum Schluß eine etwas trüb gewordene, dickflüssige Lösung von etwa dem dreifachen Volum der ätherischen Ausgangslösung (= ca. 6 Proz. Nitrozellulose), die nur noch schwach nach Aether riecht. Das Kennzeichen für die „Reife“ der Lösung ist starke Hautbildung auf der Oberfläche. Man gießt die Lösung in Reagensröhren und läßt sie etwa 24 Stunden bei

Zimmertemperatur stehen. Es entsteht zunächst eine Haut, die sich allmählich weiter verdickt, obschon der untere Anteil der Kollodiumlösung zuweilen noch lange flüssig bleibt. Die Hautbildung gibt der Versuchsanordnung also zuerst den Charakter eines Dialysators, der sich aber allmählich von selbst in die bekannte Versuchsanordnung einer Gallertendiffusion umwandelt. Da die letzten Spuren Aether anscheinend mit großer Hartnäckigkeit festgehalten werden, ist es nötig, daß die zu untersuchenden Lösungen nicht ätherempfindlich sind. Letzteres ist, wie oben erwähnt, beim HgS-Alkosol der Fall. Zur Demonstration eines solchen Diffusionsversuches eignen sich wieder HgS-Sol und Nachtblau in alkoholischer Lösung.

5. Einige Resultate über Dialyse und Diffusion von Lösungen in 97 Proz. Alkohol. Zunächst sei hervorgehoben, daß das oben beschriebene HgS-Alkosol bei sämtlichen genannten Versuchsanordnungen weder dialysierte noch diffundierte, obschon es glatt durch das dichteste Papierfilter Schleicher und Schüll 602 e. h. hindurchging. Die beschriebenen Membranen und Gallerten waren also zweifellos kolloiddicht. Auch eine Koagulation an der Membran kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, obschon eine solche in Dialysatoren gelegentlich beobachtet wurde. Es konnte vielmehr beobachtet werden, daß sich die Sole z. B. in Kollodium-Dialysatoren oder über Kollodium-Gallerten nur oberflächlich zugedeckt bis zu 10 Tagen tief dunkelbraun erhielten, ohne zu dialysieren oder zu diffundieren. Beim Abgießen liefen sie unzersetzt durch Barytfilter. Andererseits wurden natürlich auch häufig Dialysatoren erhalten, die undicht waren, und aus denen ebenfalls unzersetzt das Kolloid nach kurzer Zeit hindurchtrat. Es handelt sich also tatsächlich um eine mechanische Dichte der Membrane und Gallerten, nicht z. B. um chemische oder kolloidchemische Einwirkungen desselben auf das Sol.

Die dispersoidanalytische Untersuchung von Stoffen, die sich freiwillig in 97 Proz. Alkohol auflösen, ergab ein einigermaßen überraschendes Resultat. Es ist bisher nicht gelungen, einen in 97proz. Alkohol spontan löslichen Stoff zu finden, der nicht merklich dialysiert und diffundiert. Es zeigt sich, daß alle bisher untersuchten Lösungen dieser Art wenigstens teilweise molekulardispers sind. Es ist zu vermuten, daß in 97prozentigem Alkohol besonders häufig sog. „konzentrationsvariable“ Dispersoide auf-

treten⁵⁾, das heißt Systeme, deren Dispersitätsgrad stark variiert mit der Konzentration und zwar abnimmt mit letzterer. Erst in konzentrierten Lösungen treten die Lösungseinheiten zu größeren Aggregaten zusammen. Bekanntlich finden wir ähnliche Verhältnisse z. B. auch bei Farbstoffen. Gleichzeitig sind solche Gebilde aber auch „polydispers“; sie enthalten nebeneinander molekulare und größere Aggregate vermutlich in einem ganz bestimmten Gleichgewichtsverhältnis.

Es sind nicht alle in den folgenden aufgezählten Stoffe mit allen genannten Arten von Dialysatoren usw. geprüft worden, obschon die interessanteren Lösungen mit sämtlichen zur Verfügung stehenden Mitteln analysiert wurden. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Kollodium- und Gelatine-Dialysatoren sowie mit den Kollodiumgallerten ausgeführt. Mit Nachdruck sei indessen hervorgehoben, daß durchgehends verschiedenartige Membranen die gleichen Resultate ergaben. Stoffe, die durch mit Alkohol gehärtete Gelatine hindurchgingen, passierten auch Kollodium oder Kautschuk usw. Desgleichen wurde bei einer Nachprüfung der Dialysatoren mit HgS-Sol in der Mehrzahl der Fälle die Dichtigkeit der Dialysatoren nochmals hinterher festgestellt. Ergab sich Undichtigkeit, so wurde der Versuch wiederholt.

Es dialysierten und diffundierten:

Farbstoffe: Nachtblau, Magdalarot, Alkanin, Zyanin, Alizarin, Nigrosin (schwachviolett), ferner sechs verschiedenartige technische Spirituslacke usw.

Auffällig schnell diffundierte Jod in 97 prozentigem Alkohol.

Von Harzen dialysierten in 97 prozentigem Alkohol: Kolophonium, Mastix, Kopal, Damar, Burgunderharz, Guajak, Drachenblut usw.

Der Nachweis des Durchtritts erfolgt hier leicht durch Eintröpfeln der Außenflüssigkeit in ein Becherglas mit Wasser oder verdünnter Aluminiumsulfatlösung; nach 24 Stunden Dialyse ergibt sich überall milchige Trübung.

Es dialysierten weiterhin alkoholische Lösungen von Leinöl, Bienenwachs, Neutralfetten wie Kokosfett, Schweineschmalz usw., ferner Kaprinsäure, Na-Palmitat, Natrium-Oleat, Aluminiumstearat. Auch hier läßt sich der Durchtritt wie bei den Harzen durch Eingießen in reichlich Wasser oder Aluminiumsulfatlösung leicht nachweisen. Eine Verwechselung mit dem,

wie erwähnt, spurenweise mit herausgelösten Kollodium ist leicht zu vermeiden, da dieses nicht milchig, sondern in Häutchen oder Schüppchen ausfällt.

Von besonderem Interesse ist, daß auch ein alkoholischer Eiweißkörper, das Zein, deutlich dialysierte. Er wurde gewonnen durch Extraktion von Maisgrieß mit 97 prozentigem Alkohol bei 50—60° und Filtration der gelblich gefärbten Lösung. Zu seinem analytischen Nachweis erwies sich besonders bequemer Zusatz von Essbach-Reagens (Pikrinsäure + Zitronensäure) nach Verdünnung mit Wasser auf etwa das doppelte oder dreifache Volum, sowie die Xanthoprotein-Reaktion. Eingießen in Wasser erschien in diesem Falle nicht genügend, da ja auch lipoide Bestandteile in der Lösung enthalten sein konnten. Zein in 97 prozentiger Lösung diffundiert durch alle hier beschriebenen Membranen: Pergamentpapier, Kollodium, Kautschuk und Gelatine. Auch hier wurden die Dialysatoren nachträglich mit HgS-Sol geprüft. Eine Diffusion in Kollodiumgallerte hinein führte dagegen zu keinen überzeugenden Resultaten, da Zein im Gegensatz zum HgS-Sol schon durch geringe Mengen Aether ausgefällt wird.

Die Dialysierfähigkeit des Zeins in 97 prozentigem Alkohol ist von besonderem Interesse darum, weil es auf einen unzweifelhaft molekular dispersen Zustand dieses Eiweißstoffes oder doch eines großen Anteils desselben in dem genannten Dispersionsmittel hinweist. Es wäre sehr wünschenswert, diese Lösungen auch vom Standpunkte der physikalischen Chemie echter Lösungen aus zu untersuchen, z. B. Gefrierpunkts- und Siedepunktmessungen (z. B. unter vermindertem Dampfdruck) anzustellen. Bekanntlich haben sich die Bemühungen der Kolloidchemiker bis heute ganz vorwiegend darauf erstreckt, „kristalloide Stoffe“ im Sinne Graham's in den kolloiden Zustand überzuführen. Vielleicht zeigt der Fall des Zeins einen Weg, umgekehrt kolloide Stoffe im Sinne Graham's, oder allgemeiner: Stoffe von komplizierter chemischer Zusammensetzung auf gelindem Wege in den molekular dispersen Zustand überzuführen — durch Auflösen nämlich in einem passenden Lösungsmittel.

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung von Membranen und Gallerten beschrieben, die sich für die Dispersoidanalyse von Lösungen in 97 prozentigem Alkohol eignen, und zwar für dialytische wie für Diffusionsversuche.

⁵⁾ W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (6. Aufl. 1920), 39.

Ein besonders beständiges und zur Prüfung geeignetes Sol ist das Quecksilbersulfid-Alkosol, dessen Herstellung angegeben wird.

Es zeigt sich, daß alle bisher untersuchten Lösungen von Farbstoffen, Harzen, Neutral-

salzen, Fettsäuren, Seifen usw., die durch spontane Auflösung dieser Stoffe in 97prozentigem Alkohol entstehen, molekulardispers sind, oder doch ansehnliche molekulardisperse Anteile enthalten. Auch das Zein, der alkohollösliche Eiweißkörper des Mais, dialysiert merklich.

Mr. A. Highfield übt Kritik an der Theorie, daß ein Aether-Alkoholkomplex für die Lösung der Nitrozellulose verantwortlich wäre, da sie nicht mit sicherstehenden experimentellen Angaben vereinbar sei. Die Anwesenheit von Wasser sei ein Faktor, der nicht außer acht gelassen werden dürfe.

Dr. J. Masson führt aus, daß aus den Darlegungen nur auf eine gegenseitige, physikalische Beeinflussung der beiden Flüssigkeiten geschlossen werden könne. Aus den Dampfdruckkurven könne nicht das Bestehen einer chemischen Verbindung deduziert werden.

Sir Robert Robertson zeigte, daß die Hygroskopie der Nitrozellulose einen bedeutenden Einfluß auf ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol-Gemischen hat. Bessere ternäre Diagramme seien erforderlich.

Mr. B. D. Porrit legt eine Untersuchung „Ueber den Einfluß von Licht und Sauerstoff auf Kautschuk“ vor.

Es wird auf die hervorragende Rolle hingewiesen, welche der Sauerstoff bei allen Veränderungen, die der Kautschuk bei seiner Lagerung, Verarbeitung und Verwendung erleidet, spielt. Schon seit mehr als hundert Jahren ist die rasche Verschlechterung des Kautschuks bekannt, die er, wenn er dem Lichte und der Luft ausgesetzt wird, erleidet. Diese Veränderungen erfolgen in zwei Stadien; das erste besteht im wesentlichen in einer physikalischen Aenderung, wobei der Sauerstoff hauptsächlich als Katalysator fungiert und der Kautschuk weich und zähe wird; es ist durch eine niedrige Viskosität der Lösung gekennzeichnet. Das zweite, das sog. „Verderben“, besteht in einer Oxydation unter anfänglicher Bildung eines weichen und zähen Oxydationsproduktes, das sich im weiteren Verlaufe in ein brüchiges Harz von unbestimmter Zusammensetzung verwandelt.

Es konnte der Einfluß des Lichtes auf die Viskosität einer Kautschuklösung und gleichzeitig die Schutzwirkung, welche die Einführung einer Substanz gewährt, die ultraviolette Strahlen ausgiebig absorbiert, festgestellt werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß ein Kautschuk von geringer Viskosität leichter der Oxydation unterliegt als ein solcher von normalem Verhalten; dies ist jedoch nicht notwendigerweise der Fall, denn die als „Mastikation“ oder „Mahlen“ bekannte mechanische Bearbeitung des Kautschuks hat gleichfalls eine sehr rasche Verminderung der Viskosität zur Folge, und trotzdem unterscheidet sich dieses Produkt, selbst wenn die Bearbeitung bis zum Extrem fortgesetzt wird, in seinen physikalischen Eigenschaften, in seiner Oxydierbarkeit und Beeinflussbarkeit durch Licht, nicht von einem anderen normalen Kautschukprodukt.

Es ist daher wahrscheinlich, daß bei der Depolymerisation des Kautschuks durch Licht und Sauerstoff irgendwelche chemische Reaktionen vor sich gehen und Verbindungen gebildet werden, die als Oxydationskatalysatoren fungieren.

Die durch „Mahlen“ bewirkten Viskositätsänderungen scheinen sich überdies von jenen durch Licht und Sauerstoff bewirkten dadurch zu unterscheiden, daß im ersteren Falle bei nicht zu weitgehender Behandlung das Material die Tendenz hat, zu den mit der Luft nicht in Berührung stehenden Teilen seine ursprünglichen Eigenschaften wiederzugewinnen.

Es erübrigt sich noch die Wirkungen von Licht und Luft auf Kautschuk bei Anwesenheit von Schwefel zu besprechen.

Es ist von historischem Interesse, daß das erste Vulkanisierungsverfahren von Goodyear darin bestand, daß er die Kautschukgegenstände dem Sonnenlichte aussetzte, ein Verfahren, das unter dem Namen „Solarisation“ bekannt ist; mittelst Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-quarzlampe konnte kürzlich gezeigt werden, daß eine Kautschuk-Schwefellösung, selbst bei Luftanwesenheit, rasch zu einer beständigen Gallerte erstarrt, wobei ein kleiner Teil des Schwefels in Verbindung tritt. Bei gewöhnlichem Tageslicht hingegen beschleunigt die Anwesenheit von Schwefel die Viskositätsverminderung und scheint auch bei Luftabwesenheit die Bildung der

Gallerte, die sonst sehr rasch erfolgt, zu hemmen. Interessant ist vielleicht die Tatsache, daß diese Gallerte an der Luft rasch wieder verflüssigt wird.

Wäre der Zufall nicht im Spiel gewesen, so hätte die Wirkung des Sauerstoffs im Sinne eines negativen Katalysators der Vulkanisation wahrscheinlich die Entwicklung der Kautschukindustrie auf Jahre hinaus gehemmt. Goodyear's Zufallsentdeckung der Vulkanisation im Jahre 1839 ist ebenso der Anwesenheit von Bleiverbindungen wie der von Schwefel in seiner Kautschukprobe, die zufällig durch ein in der Nähe befindliches Feuer erwärmt wurde, zuzuschreiben, denn die spätere technische Erfahrung hat gezeigt, daß eine befriedigende Vulkanisierung, wenn nicht positive Katalysatoren, wie Bleiglätte, anwesend sind, nur bei Luftabschluß möglich ist.

Dr. E. H. Rayner bespricht die Wirkung des Lichtes auf den Widerstand des Ebonits, die auf der Bildung von Schwefelsäure im Tageslichte beruht. Ein Ebonit, der durch Licht nicht verändert werden würde, wäre der Elektrizitätsindustrie sehr erwünscht.

Mr. B. D. Poritt bemerkt, daß die Schwefelsäure durch Oxydation des Schwefels im Kautschuk gebildet wird.

Die Fällung disperser Systeme.

Dr. R. S. Willows eröffnet die Verhandlungen über diesen Gegenstand.

Die Arbeiten Zsigmondy's über die rasche Koagulation von Goldsolen durch Elektrolyte und die theoretische Erklärung dieser Versuche durch Smoluchowski werden im allgemeinen Umriß skizziert und hervorgehoben, daß die Theorie rein statistisch ist und nichts über die daran beteiligten Kräfte aussagt.

Mr. J. N. Mukherjee sprach über den „Ursprung der Ladung eines Kolloidteilchens und die Neutralisation derselben durch Elektrolyte“.

Die Ladung einer Anzahl von Suspensoiden wurde auf die Adsorption eines gewöhnlichen Ions zurückgeführt. Die Wirkung der elektrischen Ladung einer Grenzfläche auf entgegengesetzt geladene Ionen wurde theoretisch unter der Voraussetzung, daß keinerlei chemische Reaktion zwischen Oberfläche und Ion stattfindet, untersucht und Gleichungen abgeleitet, welche den Zusammenhang zwischen der Aenderung der Adsorption mit der Konzentration und der Valenz und Beweglichkeit entgegengesetzt geladener Ionen darstellen. Die Ladungsumkehr durch elektrische Adsorption wurde diskutiert. Die Reihenfolge des Fällungsvermögens von Ionen in einer größeren Zahl von Fällen ist genau der Theorie entsprechend. Die Gleichungen sind mit den Messungen von Elissaffoff über Elektroendosmose in befriedigender Uebereinstimmung. Die chemische Affinität der Oberflächenatome darf nicht immer vernachlässigt werden.

Die Koagulation anorganischer Suspensioide durch Emulsoide.

Von W. Clayton (M. Sc.).

Die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener kolloider Sole wurde insbesondere an der gegenseitigen Fällung von Farbstoffen und an der Wirkung gewisser organischer Kolloide auf saure und basische Farbstoffe studiert. Als allgemeine Gesetzmäßigkeit wurde dabei festgestellt, daß entgegengesetzt geladene Kolloide einander nur innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse ausfällen und dann auch nur, wenn Adsorption stattfindet¹⁾.

Ebenso ist die Fällung von Suspensionen durch Elektrolyte eingehend untersucht worden und es wurden auch Fälle verzeichnet, in welchen ein Nichtelektrolyt wie Harnstoff eine Fällung gewisser Kolloide bewirken kann. Die Fällung von Suspensoiden durch Emulsoide ist aber recht unsicher und in der Tat finden wir, daß die durch Wasser „peptisablen“ Kolloide wie Gelatine, Gummiarabikum, Dextrin, Seife oder Saponin viele Niederschläge peptisieren und wegen ihrer Eigenschaft, ein Zusammentreten der Teilchen und ein Absetzen fein verteilter Niederschläge zu verhindern, oft

¹⁾ W. D. Bancroft. Brit. Ass. Coll. Rept. 2, 13 (1918).