Die Viskosität und ihre Bedeutung für die Chemie des Zelluloids in Theorie und Praxis.

Von H. Schwarz (Aboshi, Japan).

(Eingeg. am 28. Dez. 1912)

Einleitung.

Die Erforschung der Viskosität im Zusammenhang mit den Aenderungen der Systembedingungen eines Stoffes ist ein Problem, das in theoretischer Hinsicht von größter Bedeutung ist. Insbesondere ist es die Frage nach den Beziehungen zum Molekulargewicht kolloider Substanzen, die uns neue Perspektiven zu eröffnen scheint. In dieser Erkenntnis haben in letzter Zeit besonders die Kolloidchemiker angefangen, sich eingehender mit dem Viskositätsproblem zu beschäftigen.

Aber das Problem der Viskosität ist auch für die Praxis von größter Wichtigkeit. Bei der Fabrikation der künstlichen Seide handelt es sich darum, immer eine Nitrozellulose von bestimmter Viskosität zu erhalten. Der Fabrikant muß also die Zügel der Viskosität in seiner Hand haben. Eine genaue Kenntnis der Ursachen der so oft zu beobachtenden Viskositätsänderungen, eine tiefere Einsicht in das Wesen der Viskosität gäbe uns die Mittel in die Hand, die Viskosität jeder beliebigen Nitrozelluloseauflösung nach Belieben zu regulieren.

In der Literatur der Zelluloidindustrie hat man bisher nicht viel von ihr geredet. Allein der Meister weiß, daß die Art und Weise, wie sich das Material auf der Walze verarbeiten läßt, die Elastizität, die Viskosität der Zelluloidpaste auf die Qualität der fertigen Ware von Einfluß ist. Kolloidchemische Anschauungen haben noch kaum Eingang gefunden in diesen wichtigen Industriezweig. Ja ihre Bedeutung ist noch nicht einmal erkannt und so kommt es, daß man über die paar magern Erkenntnisse der molekularen Chemie, die den ganz anders gearteten Verhältnissen nicht Rechnung zu tragen vermag, überhaupt nicht hinauskommen will.

Allgemein verbreitet ist z. B. die Ansicht, daß mit steigendem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose auch ihre Viskosität steige. Bis in die neueste Zeit hinein findet man den Satz ausgesprochen, daß die Viskosität der Nitrozellulose eine Funktion ihres N-Gehaltes sei. In dieser Fassung ist der Satz aber sicher falsch. Wer überhaupt einmal quantitative Untersuchungen über Viskosität ausgeführt hat, wird sich bald davon überzeugen können, daß die Viskosität ein viel zu empfindliches Merk-

mal ist, um an einem so groben Maßstab abgemessen zu werden. Dies wird im Verlauf dieser Untersuchungen zu größerer Klarheit kommen.

Begriff der Viskosität.

Ueber den Begriff der Viskosität selbst herrscht zuweilen in technischen Kreisen noch etwas Unklarheit.

Allgemein gilt in der Kolloidchemie die Viskosität als Maßstab für die „innere Reibung“ einer Flüssigkeit. Oft aber sieht man in nicht-kolloidchemischen Büchern die Viskosität dem „Flüssigkeitsgrad“ einer Lösung gleichgestellt. Daraus entspringen zuweilen Irrtümer. Identifiziert man nämlich Viskosität mit Flüssigkeitsgrad, so denkt man unwillkürlich, daß mit der Viskosität auch der Flüssigkeitsgrad einer Lösung zunimmt.

Das ist aber gerade das Gegenteil von dem, was die Kolloidchemie lehrt, die an der Viskosität die Größe der „inneren Reibung“ einer Lösung abmißt. Diese innere Reibung äußert sich ohne Zweifel in der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die Einzelteilchen gegeneinander zu verschieben. Je schwieriger also diese Teilchen sich gegeneinander verschieben lassen, d. h. je weniger flüssig, je zäher eine Lösung ist, desto größer ihre Viskosität.

Man bezeichnet also die Viskosität zweckmäßiger mit „Zähflüssigkeit“ als mit „Flüssigkeitsgrad“ einer Lösung, wenn man von einem deutschen Worte Gebrauch machen will.

Messung der Viskosität.

Was die Apparate zur Bestimmung der Viskosität betrifft, so scheinen für technische Zwecke das Engler'sche Viskosimeter für dünnflüssige Lösungen, dasjenige von Cocchi für dickflüssige Lösungen am meisten in Gebrauch zu stehen.

Diese Apparate haben aber, wo täglich eine größere Zahl von Versuchen auszuführen sind, verschiedene Nachteile, besonders wenn sie für Betriebszwecke in der Zelluloidindustrie zu verwenden sind. Weil sie in solchen Fällen nicht gleichzeitig als Aufbewahrungsgefäße für die zu untersuchenden Lösungen dienen können, die oft tage- oder wochenlang aufzubewahren

sind, so ist eine große Zahl von Apparaten notwendig, wenn man nicht für jede Bestimmung die Lösung aus- und umgießen will. Dies erhöht die Kosten natürlich sehr erheblich. Zudem ist die Reinigung immer mit Zeit- und gewissen Materialverlusten verbunden. Auch ist nicht ausgeschlossen, daß das häufige Aus- und Umgießen zu einer Quelle von unerwünschten Veränderungen in der Viskosität werden kann. Ferner sind die Apparate — dem Fabrikchemiker besonders — nicht immer zugänglich.

Auf folgende einfache Weise kann man sich Apparate herstellen, welche diese Uebel nicht besitzen und auch an Genauigkeit obigen Apparaten kaum nachstehen dürften, wenn gewisse Maßregeln nicht vernachlässigt werden.

a) Die Fallmethode: Für dickflüssige Lösungen genügt ein einfacher Glaszylinder, von ca. 30 cm Höhe mit eingeschliffenen Glasstopfen, durch den noch ein Thermometer eingelassen werden kann. In 3—4 cm Bodenhöhe kratzt man an der Außenseite des Glases einen Nullstrich ein und 20 cm höher einen Anfangsstrich. Von der zu untersuchenden Lösung füllt man nun so viel ein, daß sie noch etwa 3 cm über den Anfangsstrich hinaussteht.

Man bestimmt nun die Zeit, die eine kleine Glaskugel von 7—8 g braucht, um von dem Anfangsstrich zum Nullstrich zu fallen, d. h. eine Strecke von 20 cm zurückzulegen.

Der Glaszylinder darf nie ganz vollgefüllt werden, da sonst der Zylinder durch den Druck der sich allfällig unter Wärmeeinflüssen ausdehnenden Flüssigkeit zerspringen kann.

Sollen gut übereinstimmende Werte erhalten werden, so muß die Lösung ganz frei gemacht werden von Schleimklümpchen. Schlieren und Flüssigkeitsfäden dürfen nicht sichtbar sein. Die Lösung muß durchaus homogen aussehen. Auch Luftblasen sind schädlich. Sie verschwinden gewöhnlich von selbst beim Stehenlassen, während Schleimklümpchen am besten durch kräftiges Rühren zum Verschwinden gebracht werden.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wird das Gefäß einfach auf den Kopf gestellt. Die Glaskugel braucht nicht gereinigt zu werden. Der erste Versuch fällt gewöhnlich etwas zu hoch aus, weil am Anfang die Reibung mit der trockenen Glaskugel etwas größer ist, als nachher.

b) Die Auslaufmethode: Für dünnflüssige Lösungen kann man zu Viskositätsbestimmungen jede Pipette gebrauchen. Man hat dabei nur darauf zu achten, daß man

immer bei derselben Temperatur abliest, da mit steigender Temperatur die Viskosität abnimmt. Man bestimmt die Zeit, die zum Auslaufen einer bestimmten Quantität Lösung, z. B. 15 ccm, nötig ist. Da diese um so langsamer ausfließt, je kleiner die Ausflußöffnung, so tut man gut, die Viskosität nicht absolut zu messen, sondern sie als Vergleichszahl anzugeben in bezug auf ein anderes als Einheit festgesetztes Medium. Am besten eignet sich dazu Wasser. Man dividiere also die gefundene Sekundenzahl durch die Ausflußzeit derselben Menge Wassers. Dadurch macht man sich unabhängig von der besonderen Beschaffenheit der Pipette.

Da gegen das Ende hin eine Flüssigkeit langsamer aus der Pipette fließt, so verschiebe man den Schlußstrich nach oben und setze ihn einige Zentimeter unter die Ausbuchtung.

Die Pipette muß natürlich senkrecht gehalten werden, und es muß die untere Spitze während des Versuchs etwas in die Flüssigkeit eintauchen, da sonst wegen der Austrocknung der ausfließenden Lösung an der Ausflußöffnung keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden können.

Die Lösungen bewahre man am besten in hohen engen Meßzylindern auf, da die Verdunstung in solchen Gefäßen am geringsten ist.

Einfluß der Zeit.

Wird eine Nitrozellulose in Kampferspiritus aufgelöst, so entsteht je nach den Bedingungen eine mehr oder weniger zähe Flüssigkeit, eine kolloide Lösung. Und zwar zeigt sie die typischen Merkmale eines sog. „Emulsionskolloids“, schon wegen ihrer großen inneren Reibung. Bei den im Gegensatz dazu stehenden sog. „Suspensionskolloiden“ unterscheiden sich die Viskositäten nur wenig von denen ihrer Lösungsmittel. Auch nimmt bei den Emulsionskolloiden die Viskosität ungeheuer rasch zu mit der Konzentration, was auch mit unserer Kampferspirituslösung der Fall ist.

Wir haben damit den Boden der Kolloidchemie betreten, und es sind Erscheinungen zu erwarten, zu denen ein Analogon in der Molekularchemie nicht besteht. Dahin gehören die sog. Alterungserscheinungen. Man versteht darunter die Erscheinung, daß beim Stehenlassen, beim Aelterwerden einer Lösung eine Ab- oder Zunahme der Viskosität eintritt.

So wurden mit einer Kampferalkohollösung einer Nitrozellulose folgende Werte erhalten:

Als Lösungsmittel diente 50prozentiger Kampferalkohol	1prozentige Lösung	3prozentige Lösung	Bemerkungen
Die Nitrozellulose bildet nach dem Lösen eine feste Gallerte, welche dann mit dem Kampferalkohol so lange verrührt wird, bis die Flüssigkeit ein ganz homogenes Aussehen bekommt. Alle Klümpchen müssen sorgfältig aufgelöst werden. Dann erst kann mit der Viskositätsbestimmung begonnen werden. Alle früheren Bestimmungen sind wertlos.	2,71	22,8	Nach kürzerer oder längerer Zeit wird sowohl bei verdünnten wie bei konzentrierten Lösungen ein Zustandsverhältnis mäßiger Stabilität erreicht.
Nach 30 Min.	2,76	24,66	
• 60	2,77	25,66	
• 1 1/2 Std.	2,77	27,55	
• 2	2,77	27,63	
• 10	2,86*	27,53	
• 13	2,95	27,66	
• 15	3,14	30,55–31,9*	Es ist ersichtlich, daß wieder eine lebhaftere Vergrößerung der Viskosität eingesetzt hat. Daß die Werte jetzt stark schwanken, hat in der Ausflußmethode seinen Grund, die für solche dicken Lösungen keine einheitlichen Werte mehr liefert.
• 14 Tagen	4,2	48–50	

Wegen der zeitlichen Unbeständigkeit solcher Lösungen ist es auch nicht möglich, von Lösungen derselben Konzentration, derselben Nitrozellulose und desselben Dispersionsmittels stets die gleichen Werte zu erhalten.

Für einprozentige Lösungen sind sie ziemlich gleichmäßig, für stärkere Lösungen aber erhält man um so schwankendere Zahlen, je größer die Konzentration und die Dickflüssigkeit der Lösung.

Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration.

Die Viskosität steigt enorm rasch mit der Konzentration, und zwar so, daß bei Anwendung von 50prozentigem Kampferalkohol bei über dreiprozentigen Lösungen mit Hilfe der Ausflußmethode schon keine eindeutigen Resultate mehr erhalten werden können.

Was die Alterungserscheinungen betrifft, so sind solche um so ausgeprägter, je konzentrierter die Lösung und je höher die ursprüngliche Zähflüssigkeit.

0,5prozentige Kampferalkohol-Nitrozellulosen sind verhältnismäßig viskositätsbeständig und noch dünnere verhalten sich fast wie molekulare Lösungen.

C. Piest hat zweiprozentige Lösungen von Kollodiumwolle in Azeton und Aetheralkohol während 21 Tagen geprüft und dabei gefunden,

daß sie ihre Viskosität beibehalten, am Ende dieser Zeit eher etwas schwächer werden. Er gibt aber zu, daß bei einigen Nitrozellulosen die Viskosität höher wird.

Auch das Lösungsmittel hat einen Einfluß auf die Viskositätsgröße und auf deren Beständigkeit.

Nach C. Piest nimmt die Viskosität einer zweiprozentigen Lösung von stabiler Schießbaumwolle in Azeton nach 21 Tagen nur wenig ab; eine gleichstarke Lösung einer stabilen Kollodiumwolle in Azeton nimmt etwas stärker ab, und dasselbe Produkt in Aetheralkohol wird zuletzt ganz flüssig.

Fig. 1

Den Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration auf eine Nitrozellulose von 11,05 Proz. N zeigt die untenstehende Kurve.

Daraus geht also hervor, daß Aetheralkohollösungen stärker viskos sind als Azetonlösungen und daß ferner Kampferalkohollösungen in bezug auf Viskosität die beiden ersten um ein beträchtliches übertreffen.

Kampfergehalt und Viskosität.

Versuche wurden ausgeführt mit 10, 40 und 70prozentigem Kampferalkohol unter Verwendung ein und derselben Nitrozellulose. Wie die Tabelle zeigt, wurde die Viskosität des Lösungsmittels zuerst für sich bestimmt und täglich je 1 g Nitrozellulose mehr hinzugefügt, so daß mittags jeweilen die Bestimmungen ausgeführt wurden.

Fig. 2

Die Tabelle zeigt, daß ein hoher Kampfergehalt die Viskosität stark heruntersetzt, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt, daß Zelluloid durch hohen Kampferzusatz an Güte gewinnt.

Unangenehm wirken bei solchen Versuchen die Alterungserscheinungen, die bei kampferarmen Lösungen schon bei einer Konzentration von 3 Proz. auftreten können und von da an verzerrte Kurven geben mit wertlosen Resultaten.

Auch bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Alterungserscheinungen bei um so höheren Konzentrationen aufzutreten beginnen, je geringer die Viskositäten bei niederen Konzentrationen ausgefallen sind.

Einfluß der Temperatur.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es mir, nachdem die Lösung einem Reifungsprozeß unterworfen worden war, zuverlässige Zahlen zu erhalten.

Die Lösung wurde in folgender Weise hergestellt. In einem Gemisch von 100 ccm Alkohol (95 Proz. Vol.) und 60 g Kampfer wurden 4 g Kollodiumwolle gelöst, und zwar so, daß jeden Tag je 1 g davon eingesetzt wurde. Nach Verlauf dieser vier Tage wurde die Lösung weitere sechs Tage sich selbst überlassen. Dieser Reifeprozeß hatte zur Folge, daß die Viskosität ziemlich viel niedriger ausfiel, als wenn die vier Gramme zu gleicher Zeit aufgelöst worden wären. Die homogen aussehende Flüssigkeit wurde noch weiter verdünnt mit 50 ccm einer 75prozentigen Kampferalkohollösung, worauf dann die Viskositäten bestimmt wurden.

Die Lösung wurde auf 60° C erwärmt und von je 10° zu 10° die Viskosität bestimmt. Dann wurde wieder abgekühlt und wiederum von Zeit zu Zeit untersucht.

Fig. 3

Werden die erhaltenen Zahlen graphisch aufgezeichnet, so führt die Symmetrie beider Kurven zu dem Schluß, daß die durch Temperatureinflüsse entstandenen Veränderungen in der Viskosität reversibler Natur sind.

Einfluß des Lichts.

Darüber war bis jetzt nichts bekannt. Eine einzige Stelle fand ich in der Literatur¹⁾, die darauf Bezug hat. Darnach machte G. W. Mac Donald einst die Beobachtung, daß nach der Behandlung einer Kollodiumwolle mit Aether im Soxhletapparat eine beträchtliche Abnahme der Viskosität eintritt. Als er Viskositätsbestimmungen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 13, 785 (1911).

mit Doppelmustern derselben Kollodiumwolle in Azetonlösung ausführte, erhielt er zu seinem größten Erstaunen ganz verschiedene Zahlen, die unmöglich miteinander zu vergleichen waren. Für die Abnormität seiner Viskositätswerte machte er die Einwirkung des Lichts während der Herstellung solcher Lösungen verantwortlich. Ein zu diesem Zwecke eigens ausgeführtes Experiment soll nach ihm folgendes ergeben haben: „Eine 2,5prozentige Lösung von Nitrozellulose in Azeton fiel ungefähr auf die Hälfte ihrer anfänglichen Viskosität herunter, nachdem die Lösung sieben Tage lang diffusem Tageslicht ausgesetzt worden war. Kontrollösungen, die einige Wochen lang im Dunkeln standen, zeigten nur eine ganz geringe Abnahme der Viskosität.“

G. W. Mac Donald empfahl de Moenthal in einer Diskussionsangelegenheit über den Einfluß des Lichts auf die Viskosität die Frage zu prüfen, wenn er im Sinne habe, ein Mittel zu suchen, um die Größe des Moleküls herabzusetzen.

Demgegenüber muß erwidert werden, daß obiger Versuch in mannigfacher Wiederholung mit verschiedenen Kollodiumwollen nicht wieder bestätigt werden konnte. Es ergaben sich bei dieser Konzentration nur geringe Unterschiede, die zum Teil auf Alterungserscheinungen, zum Teil auf kleine Temperaturunterschiede zurückzuführen waren.

Von Interesse ist ferner eine Bemerkung de Moenthal's (a. a. O.), daß nach dem Auflösen von Nitrozellulose und ihrer Wiedergewinnung durch Ausfällen oder Eindampfen und darauffolgendes Wiederauflösen des Niederschlags oder des Films die Viskosität der Lösung fällt. Und er meint, daß bei mehrmaligem Wiederholen dieses Prozesses Lösungen von sehr geringer Viskosität erhalten werden könnten. „Wenn dies weit genug getrieben wird, so mag es möglich sein, daß eine Grenze des Molekularzustandes gefunden wird, die eine Molekulargewichtsbestimmung nach schon bekannten Methoden ermöglichen würde.“

Dieser Gedankengang hat sicher etwas Bestehendes und mag sehr wohl geeignet sein, zu solchen Versuchen anzuregen. Allein die vielen Substanzverluste, die notwendig mit diesen Operationen verbunden sind, zusammen mit dem Uebelstand, daß all unsere Viskositätsmethoden so große Mengen von Substanz benötigen, lassen uns solche Arbeiten als wenig aussichtsvoll erscheinen. Es entsteht vielmehr der Wunsch nach einer Methode, die auch von einer geringen Substanzmenge die Viskosität an-

zugeben imstande wäre. Es sei darauf besonders hingewiesen. Vielleicht greift die Mikrochemie diese Anregung auf. Angesichts der großen Bedeutung, die der Viskosität für die Entwicklung kolloidchemischer Anschauungen zukommt, dürfte die Arbeit nicht umsonst sein.

Einfluß von Zusätzen.

Von der Rolle der Unreinlichkeiten in den Lösungen, von den Wirkungen, die kleine Zusätze auf die Viskosität haben können, ist überhaupt noch nichts in der Literatur zu finden, obschon gelegentlich beobachtet werden kann, daß durch gewisse Zusätze, wie sie in der Fabrikation des Zelluloids zur Neutralisation der letzten Spuren mit oder ohne Erfolg der Zelluloidmasse auf der Walze zugefügt werden, die Sprödigkeit des fertigen Materials unter Umständen erhöht wird.

Ein Laboratoriumsversuch an einer zeitlich stabilen Kampferalkoholauflösung einer Nitrozellulose zeigte mir, daß kleine Zusätze von Harnstofflösung, z. B. im Verhältnis von ungefähr 1 Proz. zur Lösung addiert, die Viskosität um 10—15 Proz. erhöhen, während größere Mengen absolut keinerlei Wirkung zeigten, die einzig und allein dem Zusatzmittel hätten zugeschrieben werden müssen. Selbstverständlich werden besondere systematische Untersuchungen nötig sein, um klar zu legen, ob diese kleinen Änderungen im kolloiden Zustande der Lösung einer katalytischen Wirkung solcher Zusätze zu verdanken sind oder nicht.

Das Studium solcher katalytischen Wirkungen wäre sehr erwünscht, da solche Prozesse in der Chemie des Zelluloids eine große Rolle zu spielen scheinen.

Viskosität und Brüchigkeit.

Beim Zelluloid stehen diese Eigenschaften in einem gewissen Zusammenhang. Offenbar hängt die Brüchigkeit eines Stoffes von seiner inneren Struktur ab. Das geht schon daraus hervor, daß der Kenner an der Beschaffenheit der Bruchfläche die Qualität der Ware abzuschätzen weiß und daß eine gute Ware sich durch einen gewissen Glanz ihrer Bruchfläche kennzeichnet. Auch die Tatsache, daß sich nicht alles Zelluloid mit gleicher Leichtigkeit zu Hochglanz polieren läßt, ist wohl auf Verschiedenheit in der Struktur des Materials und auf die Beschaffenheit ihrer inneren Oberfläche zurückzuführen.

Damit schon dürfte wohl klar geworden sein, von wie großem Interesse ultramikro-

skopische Untersuchungen von Zelluloid sein würden. Sie würden vielleicht imstande sein, uns Aufschluß zu geben über die strukturelle Beschaffenheit dieser Stoffe und uns über den kolloidchemischen Werdeprozeß des Zelluloids aufzuklären, der doch nur als ein Umwandlungsprozeß eines Systems von der Zusammensetzung $F_1 + F_2$ über den Typus $F_1 + F_3$ in das Endsystem der Zusammensetzung $F + F_4$ aufzufassen ist.

Offenbar hat die Brüchigkeit für einen festen Stoff ungefähr das zu bedeuten, was die Viskosität für einen flüssigen Körper ist. Beide Begriffe geben schließlich die Kräfte an, mit welchen die einzelnen Teilchen eines festen oder flüssigen Stoffes aneinander haften oder sich gegeneinander verschieben lassen.

Immerhin ist die Sache nicht so einfach, daß man einmal denken könnte, durch ein einfaches Zahlenverhältnis diese beiden Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen und daß man z. B. sagen könnte, wenn die Viskosität in dem und dem Zustande der Fabrikation so und so viel beträgt, die Elastizität des Stoffes die gewünschte sein wird. Und zwar um so weniger, als wir für die Viskosität, wie sie für das Material beim Verwalzen in Betracht kommt, keine Methode haben zu quantitativer Bestimmung. Infolge der großen Zähigkeit versagen selbstverständlich sowohl Auslaufmethode wie auch Fallmethode. Nicht die feinen Methoden des Chemikers geben also Antwort auf die Frage nach der voraussichtlichen Beschaffenheit der Ware in bezug auf Elastizität, Brüchigkeit, Glanzfähigkeit, Stabilität usw., sondern die grobe Hand des Meisters löst dieses Problem, indem sie sich ein Stück von der Walze reißt, und es auf seine Ausstreckfähigkeit hin prüft. Ein sog. „kurzes Material“ wird nicht gerne gesehen. Es gilt von schlimmer Vorbedeutung für die physikalischen Eigenschaften des fertigen Materials.

Es ist zu bedauern, daß wir auch keine zahlenmäßigen Relationen haben zwischen der Festigkeit oder Zähigkeit des teigähnlichen Materials und der Viskosität desselben Materials in ganz flüssigem Zustand. So viel kann nur gesagt werden, daß Brüchigkeit des fertigen Materials, die Elastizität des Gels in halbfertigem Zustand und die Viskosität der dünnflüssigen Nitrozelluloseauflösung in Kampferalkohol, wie sie bei Beginn der Verarbeitung der Nitrozellulose

im Laboratorium versucht zu werden pflegen, in einem gewissen Verhältnis stehen und daß man in der Praxis die Erfahrung macht, daß eine gut getrocknete Kollodiumwolle im Gewichtsverhältnis von 1:12,5 in 75prozentigem Kampferalkohol aufgelöst auf der Walze ein um so besseres Resultat gibt, je dünnflüssiger diese Lösung ist, d. h. je kleiner ihre Viskosität. Allerdings nur unter einer Voraussetzung kann ein solcher Versuch für den Betrieb von Nutzen sein, nämlich nur dann, wenn von dem Augenblick an, wo die völlig fertige Nitrozellulose zu Zelluloid verarbeitet zu werden beginnt, bis zu dem Moment an, wo sie auf die Walze kommt, alle äußeren Einflüsse, welche die Viskosität dauernd zu verändern vermöchten, mit aller Sorgfalt und Vorsicht auszuschließen gesucht werden. Nur unter diesen Bedingungen vermag uns eine solche vorläufige Prüfung im Laboratorium bei etwaigen Fehlresultaten im Betrieb vor fehlerhaften Schlüssen zu bewahren.

Natur der Nitrozellulose und Viskosität.

Wenn wir uns von Kollodiumwollen annähernd gleichen N-Gehalts, Kollodiumwollen, die zu verschiedenen Zeiten, aber unter sonst ganz gleichen Bedingungen hergestellt wurden, wenn wir uns von solchen Kollodiumwollen z. B. zweiprozentige Kampferalkohol- oder Azetonlösungen bereiten, so zeigen sie in bezug auf Viskosität oft erstaunliche Unterschiede, die auf keine der bisher betrachteten Einflüsse zurückzuführen sind, sondern deren Grund sicherlich in der Natur der erhaltenen Nitrozellulosen selbst liegt.

Durchmustern wir einmal alle jene Faktoren, die beim Nitrieren, beim Waschen und Bleichen der Nitrozellulose diese in ihrer Natur, wie sie sich besonders in den Viskositätswerten äußert, beeinflussen können, soweit sie bis jetzt schon untersucht worden sind.

1. Der Nitrierungsprozeß.

a) Temperatur des Bades: Je höher die Temperatur des Bades bei sonst gleichen Bedingungen, umso höher der N-Gehalt der Kollodiumwolle, umso höher ihre Löslichkeit und desto niedriger die Viskosität und die Ausbeuten. (C. Piest a. a. O.)

b) Wassergehalt des Bades: Je konzentrierter das Bad, d. h. je weniger Wasser das Bad enthält, umso höher der N-Gehalt und umso höher die Viskosität. (Berl und Klaye.)

²⁾ Kampferalkohol + Nitrozellulose.

³⁾ Zelluloidgel.

⁴⁾ Fertiges Zelluloid.

c) **Nitrierungsgrad:** Die Viskosität von Nitrozelluloselösungen in Azeton wächst — bei gleicher Nitrierungsdauer und gleicher Nitrier-temperatur — mit Steigerung des N-Gehalts. (C. Piest.)

d) **Nitrierungsdauer:** Mit der Nitrierungsdauer nimmt im allgemeinen unter sonst gleichen Bedingungen auch die Viskosität der Lösung ab. (G. Lunge.)

G. Lunge sprach die Ansicht aus, daß wohl eine Depolymerisation des Moleküls stattfinde

und vielleicht eine Bildung von Hydro- oder Oxyzelluloseäther einsetze.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage versuchte ich von Proben, die von fünf zu fünf Minuten einem großen Nitrierungsstoffs entnommen wurden, Stickstoffgehalt und Viskosität zu bestimmen. Das letztere geschah nach der Fallmethode, da die Nitrozellulose im Verhältnis von 1:12,5 in 50prozentigem Kampferalkohol aufgelöst worden war.

Auf die untenstehenden Resultate werde ich später wieder zurückkommen.

Nitrierzeit	N-Proz.: Proz.	Viskosität Sekunden	Bemerkungen
5 Minuten	8,97	— ¹⁾	¹⁾ Die Viskosität wurde nicht bestimmt, weil sie ganz unzuverlässige Resultate ergeben hätte. Viele unlösliche Fetzen waren in der außerordentlich dicken Lösung. Die in Kampferalkohol geworfenen Nitropapierblätter scheinen nur an der Oberfläche zu gelatinisieren. Durch diese durchsichtige Gelatinehaut hindurch erblickt man ein feines Fasernetz, dessen einzelne Fasern scheinbar nicht miteinander zusammenhängen. Wäscht man nun diese Gelatineschicht durch Bewegen des Glases mit Kampferalkohollösung weg, so zerfällt das Netz in kleine Fäserchen, die dann als unlösliche Härchen in der Lösung herumschwimmen. Diese Fäserchen scheinen schwerer nitrierbar zu sein, da sie oft auch in Lösungen von längerer Nitrierdauer auftreten und die Trübung der Lösung bedingen. ²⁾ Lösung ganz trüb, voller Fäserchen und noch etwas ungelöstes Papier. ³⁾ Beinahe ganz lösl. Trübung hat etwas abgenommen. ⁴⁾ Trübung u. Fäserchen haben bedeut. abgenommen. ⁵⁾ Von jetzt an ganz klar löslich.
10 "	10,05	29 ²⁾	
15 "	10,39	34 ³⁾	
20 "	10,45	14 ⁴⁾	
25 "	10,74	26 ⁵⁾	
30 "	10,75	14	
35 "	10,81	20	
40 "	10,84	13	
45 "	10,85	18	
50 "	10,90	16	
55 "	10,92	12	
60 "	10,99	13	
1 1/2 Stunden	10,93	12	
6 "	11,09	8	
24 "	11,44	6

Fig. 4

2. Der Waschprozeß.

Spuren von Säuren, die im Zelluloid zurückbleiben, können von ungenügendem Waschen oder von den Unreinlichkeiten in den industriellen Lösungsmitteln herrühren. Bezüglich des Waschens gehen die Meinungen zur Zeit stark auseinander.

Nach G. Lunge erniedrigen Spuren von Säuren die Viskosität der Nitrozellulose für Aetheralkohollösungen. Er meint aber, daß ganz kleine Mengen von Säuren keinen großen Einfluß haben.

Demgegenüber behauptet C. Piest⁵⁾ daß zweiprozentige Lösungen sowohl stabiler wie unstabiler Kollodiumwolle in Azeton oder Aetheralkohol ihre Viskosität überhaupt nicht vermindern, und zwar gleichgültig, ob sie schwach angesäuert werden oder nicht. Er hat die Versuche 21 Tage lang fortgesetzt und bei einigen Nitrozellulosen sogar eine Erhöhung der Viskosität konstatieren können.

Daß G. Lunge Veränderungen in der Viskosität vorfand, ist nach C. Piest dem großen Zusatz von Säure zuzuschreiben. G. Lunge verwendete auf 100 g Lösung 1 g Wasser, 0,25 g Schwefelsäure und 0,25 g Salpetersäure.

⁵⁾ Zeitschr. f. ges. Schieß- und Sprengstoff-Wesen vom 1. Nov. 1910.

Neuere Betriebserfahrungen haben aber gezeigt, daß Spuren von Säuren doch von großem Einfluß auf die Viskosität der Nitrozellulosen sein können.

Wichtig ist ferner die Tatsache, daß eine große Zahl von Waschungen kurzer Dauer der Stabilisation in hohem Maße günstig sind und daß sie die Viskosität der Nitrozellulose-Auflösungen viel stärker vermindern als eine kleine Zahl von Waschungen von langer Dauer.

Eigentümlich ist ferner die von C. Piest erwähnte Beobachtung, daß die letzte Waschung der stabilen Nitrozellulose eine wesentliche Verminderung der Viskosität hervorruft. Dasselbe wird bemerkt bei unstabilen Nitrozellulosen, welche gerade nach dem Nitrieren einige Waschungen erfahren haben.

3. Der Bleichprozeß.

Stark gebleichte Baumwollen geben gewöhnlich niedrige Viskositätswerte.

Damit stimmt auch die von Berl und Klaye gemachte Erfahrung überein, daß unter denselben Nitrierbedingungen Azetonlösungen reiner Nitrozellulosen viel höhere Viskositätswerte aufweisen als die Nitroverbindungen der Hydro- oder Oxyzellulose, mit denen gebleichte Stoffe angereichert sind.

Damit hängt natürlich auch die Viskosität von der ursprünglichen Beschaffenheit des Rohmaterials ab und von dessen chemischen Veränderungen während des der Nitrierung vorausgehenden Trocknungsprozesses.

Ueber das Molekulargewicht der Zellulose.

Es hat fast den Anschein, als ob die Erforschung des Zellulosemoleküls an einem toten Punkt angelangt sei. Es scheint, als wenn wichtige theoretische Fortschritte nur für jene Zeit in Aussicht stehen, in der die Frage nach dem Molekulargewicht der Zellulose eindeutig gelöst sein werde; denn bekanntlich herrscht in dieser wichtigen Frage sehr wenig Uebereinstimmung.

A. G. Green ist der Ansicht, daß die Gründe, welche die Veranlassung sind, für die Zellulose ein Multiplum der Formel $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen, nicht genügend gestützt sind. Und bevor nicht weitere Beweise für ein höheres Molekulargewicht gegeben sind, glaubt er, daß der Zellulose die einfache Formel $C_6H_{10}O_5$ zuzuschreiben sei,

die er gleichzeitig als ein inneres Anhydrid der Glukose darstellt⁶⁾:

Nastukoff gelangte durch seine Untersuchungen⁷⁾ zu der Ueberzeugung, daß das Molekulargewicht der Zellulose das vierfache sei. G. Lunge und Bebie hatten diese Formel auf Grund ihrer Nitrierungsversuche immer für die richtige gehalten.

Bumcke und Wolffenstein⁸⁾ fanden aus dem Molekulargewicht von Nitrohydrozellulose als Minimum die Zahl 12. Demnach entspricht die Molekulargröße der Zellulose zum mindesten der Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$. Zd. Skraup berechnete sogar das 34fache⁹⁾.

Es scheint also, daß man von der Lösung dieses Problems weiter entfernt sei, denn je. Und wirklich kommt denn auch Grandmougin¹⁰⁾ zu der Erklärung, daß eine Entscheidung, ob nur ein einfaches oder ein 4, ein 12, ein 34 faches Molekulargewicht bei der Zellulose vorliege, zur Zeit ein Ding der Unmöglichkeit sei.

Man geht dabei stillschweigend von der Voraussetzung aus, daß das Molekulargewicht eines chemischen Stoffes immer eine konstante Größe sei und daß auch die Zellulose nur eine Molekulargewichtsgröße haben könne. Die Chemie hat diese Voraussetzung ja an tausenden von Substanzen bisher so oft bestätigt.

Ich bin nicht in der Lage, die bis dahin ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß die an diesem Problem beteiligten Forscher sich der Tragweite und der Wichtigkeit dieses Problems und ihrer Schlußfolgerungen bewußt waren und daß sie es weder an Vorsicht noch an Bedachtsamkeit fehlen ließen, um zu den zuverlässigsten Resultaten zu gelangen. Auch ist daran nicht zu zweifeln, daß sie es gewagt hätten, die Richtigkeit ihrer Ergebnisse selbst in Zweifel zu setzen, wenn sie ihrerseits dazu irgendwelche Veranlassung gefunden hätten.

⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1121.

⁷⁾ Ber. 1900, 2241.

⁸⁾ Ber. 1899, 2493.

⁹⁾ Wiener Monatshefte 1906, 1415.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1908, 242.

Man ist sich dessen völlig bewußt und man neigt deshalb dazu, nicht die Forscher selbst, sondern die ihnen zur Verfügung stehenden Methoden verantwortlich zu machen. Allein mir will es scheinen, daß man wohl mindestens ebenso berechtigt wäre, aus der Tatsache, daß die Molekulargewichtsbestimmungen keine übereinstimmenden Resultate liefern, einen positiven Schluß zu ziehen, statt dieses negativen, und daß man sich ernstlich einmal die Frage vorlegen sollte, ob es denn wirklich ganz ausgeschlossen sei, daß das Molekül der Zellulose, das unter gewissen Bedingungen mit dem vierfachen Molekulargewicht auftritt, unter anderen Umständen nicht vielleicht auch wieder als ein Komplex von zwölf oder mehr Molekülen erscheinen könne? Ich hege die Ueberzeugung, daß diese Annahme für das Molekül der Zellulose mehr Berechtigung hat, als die allgemeiner verbreitete, daß die Molekulargewichtsbestimmungen samt ihren Methoden nichts wert seien, weil sie keine übereinstimmenden Resultate geben.

Diese Anschauung von dem wechselnden Molekulargewicht bietet dem Chemiker, der mit den Erscheinungen der Kolloidchemie etwas vertrauter ist, überhaupt schon nichts Neues mehr dar. Es sind uns solche Vorstellungen schon zur Genüge aus der anorganischen Chemie bekannt.

Wir haben z. B. das Eisenoxydhydrat. In gewöhnlichem Zustand ist sein Molekulargewicht, wie es seiner Konstitution entspricht, nämlich $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 = 213,8$. In kolloider Lösung aber kann das, was wir als Molekulargewicht ermitteln, hinaufgehen bis zu 6000. Das, was hier als Einheit zusammenhält, kann nicht mehr das isolierte Molekül sein, es muß eine Gruppe von Molekülen sein, eine höhere Einheit.

Ein weiterer Grund für die Annahme einer weitgehenden Polymerisation des Zellulosemoleküls liegt in seiner Fähigkeit, Fasern zu bilden. Dadurch schon unterscheidet sich die Zellulose von allen anderen chemischen Stoffen. In analoger Weise, wie man den Bau von Kristallen auf molekulare Verhältnisse zurückführt, so versucht man den Bau der Faser und ihrer Leistungen auf solche der sie zusammensetzenden Zellulosemoleküle zu gründen. Dies dürfte aber eben so wenig gelingen, wie es unmöglich ist, ein Haus aus bloßen Sandkörnern aufzubauen, ob schon man diese als seine Urelemente betrachten muß. Wie diese sich zu größeren Einheiten, zu festem Baumaterial verdichten lassen müssen, so muß das Zellulosemolekül mit jener

Fähigkeit begabt sein, höhere Einheiten zu bilden; Komplexe, die sich schließlich zu dem so komplizierten Bau der „Faser“ zusammenfügen.

Die Baumwollfaser ist aber auch der Träger physiologischer Funktionen; denn in ihr spielen sich Lebensprozesse ab. Und für diesen ist es charakteristisch, daß in ihm mit dem Vorgang der Zerstörung derjenige der Bildung verbunden ist. Aus diesem Grunde schon haben isolierte, starre, echtgelöste Moleküle nichts mehr, was dem Leben ähnlich ist. Denn diese sind im Zustande der Stabilität. Sie sind stabil in Form und Größe, stabil in ihren Leistungen, stabil in bezug auf ihre Zukunft, stabil auf ihre Vergangenheit. Nur dadurch, daß man das Molekül der Zellulose nicht als etwas isoliertes, etwas Bleibendes sich denkt, nur dadurch, daß man sich dasselbe als etwas mit der Fähigkeit Begabtes sich vorstellt, zu komplexen Gruppen sich zu vereinigen und wieder in solche zu zerfallen, kann eine Annäherung an denjenigen Zustand der Materie zustande kommen, der physiologische Leistungsfähigkeit in sich schließt.

Es sei mir auch die Frage gestattet: Liegt nicht vielleicht schon in den vereinzelt und gelegentlich gefundenen Zahlenwerten für den Koeffizienten des Zellulosemoleküls, in den Zahlen 1, 4, 12, 34 der Keim für eine noch verhüllte Gesetzmäßigkeit, die anzudeuten vermöchte, nach welchen Regeln sich diese Komplexbildung vollzieht? Liegt nicht die Chemie des Zellulosemoleküls vielleicht an demselben Punkte ihrer Entwicklung still, wie die anorganische Chemie zur Zeit, als sie mit den Verbindungen gesättigter Moleküle unter sich, den sogenannten Molekülverbindungen, nichts anzufangen wußte? Wieviel Neues und wieviel Licht hat nicht ein vorurteilfreies Studium in diesen Gebieten zutage gefördert? Ob wir nicht hier etwas Ähnliches zu erwarten haben?!

Sei dem, wie ihm wolle. Klar ist nur, daß eine Revision und Fortsetzung der Molekulargewichtsbestimmungen und eine erneute Prüfung der ihnen zugrunde liegenden Voraussetzungen vom kolloidchemischen Standpunkt aus, den Fortschritten der Zellulosechemie jedenfalls förderlicher sein wird, als der Hinweis auf die Aussichts- und Nutzlosigkeit solcher Untersuchungen. Ferner zeigt die Tatsache, daß die Zellulose bei großer chemischer Trägheit doch in physikalischer Hinsicht so viel Mannigfaltigkeit zeigt und zu physiologischer Arbeit befähigt ist, deutlich genug, daß sich gerade die jüngsten Schwestern unserer Wissenschaft, die physikalische Chemie, Ultramikroskopie und Kolloid-

chemie, miteinander vereinigen müssen, wenn sie den Schleier lüften wollen, der über den Geheimnissen der Zellulosechemie liegt.

Molekulargewicht und Viskosität.

Was die neuen Molekulargewichts-Methoden betrifft, an die man dabei etwa denken mag, so ist es erfreulich zu hören, daß man die Viskosität damit in Beziehung zu bringen hofft. Wo. Ostwald hat ja bereits ausgeführt, daß mit steigendem Molekulargewicht die innere Reibung zu wachsen scheint.

Berl und Bütler haben — vielleicht zum ersten Mal — bei ihren praktischen Arbeiten einen darauf sich gründenden Schluß gezogen, als sie die Viskosität von Stärke- und Zellulose-nitratlösungen untersuchten. Die Ausflußzeit für eine fünfprozentige Nitrozellulose war 9000 mal so groß wie die der gleich konzentrierten Stärkenitratlösung, und daraus nun schlossen die beiden Autoren auf ein wesentlich höheres Molekulargewicht für die Zellulose.

Die beiden Resultate lassen sich aber schon deshalb nicht miteinander vergleichen, weil bei solch hoher Konzentration der Zustand der dispersen Phase viel zu weit entfernt ist von demjenigen der molekularen Verteilung und deshalb auch Alterungserscheinungen und molekulare Polymerisationen bei beiden Substanzen in ganz verschiedenem Maße zur Geltung kommen werden, weshalb also die Schlußfolgerung Berl's durchaus nicht als einwandfrei angesehen werden darf. Für minimale Molekulargewichtsbestimmungen dürfen von kolloiden Lösungen jedenfalls nur solche von ganz großer Verdünnung in Betracht gezogen werden; denn der Zustand der molekularen Dispersion einer Lösung ist dafür ausschlaggebend.

Wenn wir die Viskosität weiterhin in ihrer Abhängigkeit von dem Molekulargewicht einer Substanz betrachten wollen, so mag eine Tatsache besprochen werden, die noch beredter zugunsten einer Polymerisationsfähigkeit des Zellulosemoleküls spricht, als alle bisher aufgeführten Gründe. Es ist dies der merkwürdige rasche Wechsel der Viskositäten während der Nitrierung der Zellulose. Da wir uns etwas eingehender mit dieser Erscheinung zu befassen gedenken, so verdienen die auf Seite 38 wiedergegebenen Werte in graphischer Form noch einmal übersichtlich dargestellt zu werden (siehe Figur 4, S. 38).

Diese Kurve bestätigt nicht nur die allgemeine, schon erwähnte Regel, daß mit der Nitrierzeit auch unter sonst gleichen Bedingungen und für ein bestimmtes Bad die Viskosität ab-

nimmt, sondern sie zeigt auch, daß sie bis zum Zeitpunkt, wo die Stickstoffaufnahme abzulaufen beginnt, die größten Schwankungen zeigt.

Es muß zugegeben werden, daß wegen der Verwendung von Kampferalkohol als Lösungsmittel die Durchsichtigkeit und die Eindeutigkeit der in Betracht kommenden Erscheinungen etwas Schaden leiden. Allein der Umstand, daß die Kurve eine so typische ist und bei jeder Wiederholung des Experimentes dieselbe Gestalt wieder annimmt, läßt wohl den Schluß zu, daß die Viskosität auf den speziellen Charakter der jeweilig entstehenden Nitrozellulose zurückzuführen ist und daß uns diese Kurve gewisse Vorgänge während der Nitrierung enthüllt, die in einem vielleicht periodisch sich vollziehenden Auf- und Abbau der Einzelteilchen ihren Grund haben.

Man sieht: Die normalen Viskositätswerte werden erst nach längerer Nitrierzeit erreicht und vorher schwankt die Viskosität von übernormalen zu unternormalen Werten. Dies erklärt auch die beim Nitrieren gemachte Erfahrung, daß eine längere Nitrierung zur Zeit von einer oder anderthalb Stunden zu einem viel gleichmäßigeren Produkte führt als bei nur halbstündiger Nitrierungsdauer, selbst wenn die Produkte innerhalb ihrer Nitrierstufe in bezug auf ihren N-Gehalt konstant bleiben.

Offenbar ist das Nitrierbad von zweifacher Wirkung auf den Zellulosekomplex: Einerseits aufbauend, andererseits abbauend.

Erhöhend auf das Molekulargewicht wirkt das Bad offenbar schon durch seinen Ersatz von OH-Gruppen durch NO_2 , und zwar so, daß beim Ansteigen des N-Gehalts in den ersten fünf Minuten das Molekulargewicht der Zellulose für Kollodiumwollen schon um mehr als die Hälfte zugenommen hat. Darauf folgt ein Sturz in der Viskosität, vielleicht ein Zusammenbruch des Komplexes, durch den wohl der Nitrierung weitere OH-Gruppen erschlossen werden, was die Molekulargewichte wieder anwachsen lassen mag usw.

Die abbauende Wirkung des Bades könnte auch mit seinem Wassergehalt in Zusammenhang stehen. In diesem Fall müßte aber jedenfalls der Tatsache Rechnung getragen werden, daß je größer diese Hydratisierung wird, um so kleiner die Aufnahmefähigkeit für die NO_2 -Gruppen.

Wenn diese Schwankungen auf Polymerisation und Depolymerisation der Nitrozellulosemoleküle beruhen, so muß es unter den noch nicht zum Gleichgewicht gekommenen Nitro-

zellulosen solche geben, deren Moleküle die Tendenz zum Wachsen haben neben anderen, deren Moleküle zu einer Verkleinerung neigen. Wird die Nitrozellulose getrocknet, so werden solche Vorgänge wohl zum Stillstand kommen. Wenn aber die Nitrozellulose wieder aufgelöst wird, z. B. in Kampferalkohol, so beobachtet man häufig Lösungen, deren Viskosität beim Altern abnimmt, während andere Lösungen mit der Zeit dickflüssiger werden. Diese eigentümliche Tatsache ließe sich leicht dadurch erklären, daß man es im ersten Fall mit Nitrozellulosen zu tun hätte, deren Komplexe zu einer Vergrößerung neigen, während im zweiten Falle die Komplexe zu einer Verkleinerung tendieren, also offenbar mit Nitrozellulosen, die ihren Gleichgewichtszustand in bezug auf ihre Molekulargröße während der Nitrierung noch nicht erreicht hatten, die also sozusagen zu frühe dem Bad entnommen waren.

Davon nur ein Beispiel. Von zwei Nitrozellulosemustern, die zu gleicher Zeit in demselben Bad nitriert und in gleicher Konzentration in Kampferalkohol aufgelöst worden waren, erhielt ich die untenstehenden Resultate. Der einzige Unterschied war der, daß das eine Muster 30 Minuten, das andere 35 Minuten im Bad gelegen hatte.

	35 Minuten	30 Minuten
1. Tag	16 Sekunden	11 Sekunden
2. "	13 "	12 "
3. "	14 "	16 "
4. "	12 "	18 "
5. "	11 "	18 "

Die Versuche wurden zu gleicher Tagesstunde ausgeführt, mit jeweiliger Unterbrechung

von 24 Stunden. Die obigen Werte stellen die Durchschnittswerte dar von drei bis fünf Versuchen, die jeweilig gut miteinander übereinstimmen.

Die Viskosität ist also in einem Fall gestiegen, im anderen Fall gesunken!

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß die zahlreichen Viskositätsversuche, die ich an einstündig nitrierten Nitrozellulosen auszuführen Gelegenheit hatte, fast ausnahmslos wachsende Alterungswerte ergaben, während kurze Zeit nitrierte Zellulosen in ganz unregelmäßiger Weise bald steigende, bald fallende Werte zeigten.

Es wird natürlich noch vieler Experimente bedürfen, um Sicheres über diese Komplexbildungen in Lösungen zu erfahren. Ich bin mir der Unvollkommenheit dieser Untersuchungen vollkommen bewußt. Allein es ist mir nicht möglich, die Sache selbst weiter zu verfolgen. Das ist der Grund, warum ich meine Erfahrungen der Öffentlichkeit übergebe. Es geschieht in der Einsicht, daß eine Größe, die schon bei den unmerklichsten Aenderungen der Systembildungen meßbare Werte liefert, uns umgekehrt auch dazu wird dienen können, molekulare Veränderungen im Innern eines Mediums aufzuhellen, wo uns alle anderen Hilfsmittel im Stiche lassen. So erscheint uns die Viskosität gewissermaßen als ein Vergrößerungsglas, mit welchem wir es vielleicht einmal lernen werden, das geheimnisvolle Dunkel des kolloiden Zustandes zu einigem Licht zu bringen. Hat doch schon der Klassiker Th. Graham das Viskosimeter geradezu als ein „Kolloidoskop“ bezeichnet.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpke-Cramer.

(Eingegangen am 12. Dezember 1912)

(Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. C. Schleußner-A.-G. in Frankfurt a. M.)

XVIII. Ueber die quantitativen und topographischen Verhältnisse beim latenten Bilde und die Reaktionen der Keimbildung.

Der vom Verfasser vertretenen Auffassung der Photohaloide und des latenten Bildes als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber sind inzwischen bereits zahlreiche Forscher beigetreten. Außer R. Lorenz¹⁾, der schon vor mir

jene Annahme vermutungsweise aussprach, sind hier von neueren Autoren zu nennen: P. P. von Weimarn²⁾, W. Reinders³⁾, R. Ed. Liesegang⁴⁾, R. Zsigmondy⁵⁾, W. D. Bancroft⁶⁾. Auch eine Bemerkung von Wo. Ostwald⁷⁾ über

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 66 (1909).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 10 (1911).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 290 (1911).

⁴⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 202.

⁵⁾ VIII. Int. Congr. f. angew. Chemie. Original Communications 20, 51; auch Brit. Journ. of Phot. 1912, 51.

⁷⁾ Koll. Zeitschr. 11, 206 (1912).

¹⁾ R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, II. (Halle 1905), 16. R. Abegg's Silberkeimtheorie (Arch. wiss. Phot. 1, 16) kann nicht eigentlich als Adsorptionstheorie mitgezählt werden, da R. Abegg Adsorptionserscheinungen nicht in Betracht zog.