

Da nun die Verbrennung noch eine gewisse Menge Wasser ergab und eine Rückverwandlung in das Oktahydrat durch Wasser, sowie durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen resp. acetonischen Lösung nicht erreichbar war, mußte mit einer wenigstens teilweisen Zersetzung zu Rhodizonsäure ($C_6O_4(OH)_2$) oder Krokonsäure ($C_5O_3(OH)_2$) gerechnet werden. Nun lieferte Henle (a. a. O.) in seiner Methode mit Bariumchlorid einen scharfen Nachweis für Trichinoyl. Wiederholungsversuche mit C_6O_6 , 8 H_2O ergaben zwar den für seine Formulierung: $7 C_6O_6 + 6 H_2O \rightarrow 6 C_6O_6H_2 + 6 CO_2$ geforderten Kohlensäure-Wert, die Ausbeute aber an Bariumrhodizonat-Chlorbarium (C_6O_6Ba , $BaCl_2$, 4 H_2O) blieb weit hinter der zu erwartenden zurück. (Wahrscheinlich verursacht durch teilweise $BaCl_2$ -Abspaltung aus dem Komplexsalz.) Henle selbst führt diesbezüglich keine zahlenmäßigen Mengen an.

0.1856 g Trichinoyl-Hydrat: 0.029 g CO_2 , 0.12 g rotes Ba-Salz; ber. 0.023 g CO_2 , 0.3 g rotes Ba-Salz.

0.3457 g Trichinoyl-Hydrat: 0.048 g CO_2 , 0.343 g rotes Ba-Salz; ber. 0.042 g CO_2 , 0.56 g rotes Ba-Salz.

Unterwarf man das getrocknete, braungelbe Produkt dieser Umsetzung, so bildeten sich Kohlensäure und rotes Ba-Salz in ähnlicher Weise.

0.206 g getrocknetes Trichinoyl: 0.044 g CO_2 , 0.31 g rotes Ba-Salz; ber. 0.046 g CO_2 , 0.61 g rotes Ba-Salz.

Das Gerüst des Trichinoyls muß daher noch vorliegen. Daß es nicht gelingt, wieder Wasser an das C_6O_6 anzulagern, muß damit zusammenhängen, daß die Zersetzung in Lösung in anderer Richtung (Rhodizonsäure, Krokonsäure), wie ja aus der Literatur des Trichinoyl-Oktahydrates bekannt, rascher verläuft als die Wiederwässerung. Höhere Polymerisationsprodukte haben sich nicht gebildet, da ein Dialysierversuch keinen Rückschluß darauf zuließ. Der Versuch einer Zersetzung durch Hitze bei 135° zeigte etwa das Bild einer Disproportionierung. Es entstehen Kohlensäure, Kohle und eine kleine Menge einer in Wasser und Alkohol löslichen Substanz.

Abschließend kann man sagen, daß es durch intensives Trocknen gelingt, dem Trichinoyl die 8 Mol. Wasser bis auf einen kleinen Rest zu entziehen. Die Konstitution des gelbbraunen Produktes als ein polymeres Kohlenoxyd scheint durch die nachherige Umsetzung mit Bariumchlorid gesichert. In das Oktahydrat ist diese beachtenswerte Verbindung jedoch nicht mehr direkt zurückzuverwandeln.

75. R. O. Herzog und B. Lange: Zur Charakterisierung kolloider Lösungen durch den Polarisationszustand des Tyndall-Lichtes.

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Es stehen wenige bequem zu handhabende Methoden zur Verfügung, um den Dispersitätsgrad kolloider Lösungen quantitativ zu charakterisieren. Im Nachstehenden wird gezeigt, daß die Beobachtung des Polarisationszustandes des Tyndall-Lichtes zu diesem Zweck recht geeignet ist. Die Untersuchung bezieht sich in erster Linie auf die kolloiden Lösungen der organischen hochmolekularen Verbindungen, und zwar in nicht-wässrigen Lösungen.

Die Lösungen der hochmolekularen Verbindungen sind entweder homodispers, was z. B. weitgehend bei den wäßrigen Auflösungen im Organismus gelöst vorhandener Proteine (Albumine) der Fall ist (S. P. L. Sörensen und The Svedberg). Oder sie sind heterodispers, was entweder, zumal in wäßriger Lösung, auf den Einfluß elektrischer Ladungen (Seifen) oder auch auf Assoziations- und Dissoziationsvorgänge — deren Ursachen hier nicht erörtert werden sollen — zurückzuführen ist. Beispiele der letzteren Gruppe bilden die meisten Lösungen der hochmolekularen Verbindungen. Man nimmt häufig an — und wir sind auf Grund von Diffusionsversuchen zu demselben Schluß gekommen —, daß diese kolloiden Systeme aus Teilchen verschiedener Größe bestehen. Die Verteilung der Teilchengrößen und die Teilchenzahl wird durch echte Gleichgewichte beherrscht; beim Verdünnen verschiebt sich das Maximum der Verteilungskurve (Anzahl der häufigsten Teilchengröße) im Sinne einer Teilchenverkleinerung¹⁾. Der Dispersitätszustand hängt von der Konzentration, Temperatur, dem Lösungsmittel und endlich häufig von der Vorgeschichte ab, ein Moment, dem bisher bei präparativen Arbeiten zu wenig Rechnung getragen worden sein dürfte. Mindestens für ein und dasselbe Präparat ist der Dispersitätsgrad bzw. die Verteilung der Teilchengrößen in ihrer Abhängigkeit von den oben genannten Faktoren charakteristisch. Somit lassen sich zur Charakterisierung eines solchen Systems benutzen: 1. das Gleichgewicht bei bestimmter Konzentration, Temperatur und in einem Lösungsmittel; 2. die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht — bei Verdünnung bzw. Konzentrierung — einstellt; 3. die Abhängigkeit des Gleichgewichts von den in 1 genannten Faktoren. Für das chemische Problem kommt es dagegen auf die Feststellung an, bei welcher Teilchengröße die Dissoziation Halt macht. Für die Untersuchung dieser Grenze ist die hier benutzte Methodik nicht besonders, oder auch gar nicht, geeignet (je nach Größe der Teilchen und dem Verhältnis des Brechungskoeffizienten von Teilchen und Lösungsmittel). Gelingt es also, eine Eigenschaft zu finden, die ein Maß für die Verteilung der Teilchengrößen darstellt, so ist auch eine solche kolloide Lösung damit charakterisiert. Als wegen der bequemen Methodik recht geeignet erweist sich der Polarisationszustand des Tyndall-Lichtes. Die Versuche zeigen, daß, jedenfalls in gewissen Fällen, die erwarteten Gleichgewichte sich in der Tat einstellen.

Auf die theoretische Grundlage der Methode sei hier nur ganz kurz eingegangen, wegen der Einzelheiten auf die Arbeit von B. Lange²⁾ verwiesen. Fällt in eine kolloide Lösung ein paralleles Strahlenbündel von natürlichem (unpolarisiertem) Licht, so ist das senkrecht zur Einfallrichtung ausgestrahlte Tyndall-Licht polarisiert und zwar senkrecht zu der Ebene, die durch Einfall- und Beobachtungsrichtung gegeben ist. Aus neueren Arbeiten von Rayleigh³⁾, Debye⁴⁾, Mie⁵⁾, Gans⁶⁾ und Blumer⁷⁾, die mit Hilfe der exakten elektromagnetischen Lichttheorie durchgeführt

¹⁾ Ein sehr übersichtliches Schema für eine solche Gleichgewichts-Verteilung hat M. Volmer in der Ztschr. physikal. Chem. **125**, 151 [1927], angegeben.

²⁾ B. Lange, Ztschr. physikal. Chem. **132**, 1 [1928].

³⁾ Phil. Mag. [4] **41**, 112, 274, 450 [1871], [5] **12**, 81 [1881], **47**, 375 [1899]; Proceed. Roy. Soc. London **84**, 25 [1910].

⁴⁾ Dissertat., München 1908.

⁵⁾ Ann. Physik **25**, 377 [1910].

⁶⁾ Ann. Physik **37**, 881 [1912], **47**, 270 [1915], **62**, 331 [1920], **65**, 97 [1921]; Ztschr. Physik **17**, 353 [1923], **29**, 231 [1924].

⁷⁾ Ztschr. Physik **32**, 119 [1925], **38**, 304 [1926].

wurden, ergab sich jedoch, daß dieser Polarisationszustand des Tyndall-Lichtes kein vollkommener ist, sondern daß das Tyndall-Licht aus polarisiertem und natürlichem Licht besteht. Der Polarisationszustand ist in erster Linie eine Funktion der Teilchengröße, hängt aber nicht nur von der Teilchengröße ab, sondern auch von der Teilchenform und Konzentration, doch werden diese Faktoren bei unserer Problemstellung nicht weiter berücksichtigt werden.

Man kann sich das einfallende natürliche Licht in zwei zueinander senkrecht stehenden Schwingungsrichtungen zerlegt denken, deren Intensitäten gleich groß sind. Beim abgelenkten Tyndall-Licht läßt sich der Polarisationszustand als Verhältnis der Intensitäten $I_1 : I_2$ beschreiben, wobei sich I_1 auf die zum einfallenden Licht parallele und I_2 auf die darauf senkrechte Schwingungsrichtung des Tyndall-Lichtes bezieht. Der Quotient dieser beiden Intensitäten wird als „Depolarisationsgrad“ Δ bezeichnet. Für die Bestimmung des Polarisationszustandes läßt sich eine im Prinzip sehr einfache Apparatur anwenden, wie sie in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist.

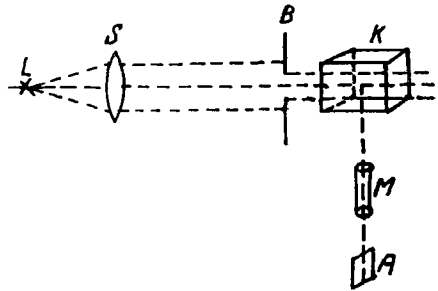


Fig. 1.
Apparat zur Bestimmung des Depolarisationsgrades.

Der Krater L einer Bogenlampe wird durch ein Linsensystem S im Unendlichen abgebildet. Die durch eine Blende B begrenzten parallelen Lichtstrahlen gehen durch eine Cuvette K, in der sich die zu untersuchende Lösung befindet. Senkrecht zum einfallenden Strahl wird das durch einen Monochromator M spektral zerlegte Tyndall-Licht beobachtet, nachdem es durch ein doppelbrechendes Wollaston-Prisma in seine beiden senkrecht zueinander stehenden Schwingungskomponenten zerlegt wird. Die Intensität dieser beiden Anteile wird durch Einstellen eines Halbschatten-Apparates mit Nicolischem Prisma bestimmt. Aus dem Einstellwinkel α (Depolarisationswinkel) ergibt sich die Depolarisation als Intensitätsverhältnis der horizontalen zur vertikalen Schwingungskomponente zu $\Delta = \text{tg}^2 \alpha$.

Bei gegen die Wellenlänge des Lichtes kleinen, kugelförmigen Teilchen ist das Tyndall-Licht vollkommen polarisiert, der Depolarisationswinkel und ebenso die Depolarisation $\Delta = 0$. Mit zunehmender Teilchengröße wächst α , so daß einem größeren α -Wert größere Teilchen entsprechen. Abnahme des Depolarisationswinkels beruht umgekehrt auf Teilchenverkleinerung.

In Tabelle I ist die Änderung der Depolarisation mit der Zeit an einer Lösung von technischer Acetyl-cellulose in Methylacetat für verschiedene Konzentrationen wiedergegeben:

Zerfalls-Geschwindigkeit.

Tabelle I.

| Zeit in Stdn. | Konzentrat. $2\frac{1}{2}\%$ | Konzentrat. 0.45% | Konzentrat. 0.08% |
|------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 32.2 | 31.1 | 31.0 |
| 24 | 31.2 | 27.5 | 25.5 |
| 72 | 30.0 | 22.7 | 22.5 |

In der ersten vertikalen Spalte ist die Zeit nach dem Verdünnen in Stunden angegeben, in den weiteren Spalten der Depolarisationswinkel α , wie er für die verschiedenen Konzentrationen sofort nach dem Verdünnen (Zeit 0) und im weiteren Verlauf bestimmt wurde. Bei der größten Verdünnung (Konzentration 0.08 %) ist die Änderung der Depolarisation nicht nur am größten, sondern erfolgt auch am schnellsten. Teilchenzerfall und Zerfallsgeschwindigkeit erreichen hier ihr Maximum. Die Intensität des von den Teilchen abgeugten Tyndall-Lichtes ist nahezu Null geworden, und die noch vorhandene Depolarisation rührt nur vom Lösungsmittel her. Es handelt sich um eine kolloide Lösung der zweiten Gruppe.

Daß es sich um ein Gleichgewicht handelt, ließ sich durch Konzentrieren verdünnter Lösungen nachweisen. Es wurde schließlich wieder der Ausgangswert erreicht. Außerdem ließen sich Konzentrieren und Verdünnen beliebig oft wiederholen und führten stets zu demselben Wert. Da sich beim Konzentrieren durch allmähliches Verdampfen leicht an der Oberfläche und an den Rändern des Gefäßes eine Haut bildet, wurde die Lösung in einem Schüttelapparat evakuiert und durch Oberflächen-Verdampfung konzentriert.

In der gleichen Weise wurde auch an Lösungen anderer hochmolekularer Substanzen der Depolarisationswinkel α bestimmt. Das Ergebnis, und zwar nur der schließlich erreichte Endwert, ist in Tabelle II zusammengestellt. Bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen ist der Verdünnungs-Effekt deutlich.

Endwerte.

Tabelle II.

| Substanz | Lösungsmittel | Konzentrat. | Anfangswert | Endwert |
|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|---------|
| Trinitro-cellulose | Methylacetat | 1 % | 20.8 | 16.0 |
| Trinitro-cellulose | Aceton | 0.45 % | 19.0 | 14.0 |
| Acetyl-cellulose | Methylacetat | 0.45 % | 31.1 | 22.7 |
| Acetyl-cellulose | Aceton | 0.45 % | 17.8 | 13.0 |
| Glykogen | Wasser | 0.20 % | 9.2 | 8.5 |
| Inulin | Wasser | 0.20 % | 32.0 | 31.3 |
| „Totalkautschuk“ ⁸⁾ | Benzol | 0.04 % | 26.5 | 26.8 |
| Polystyrol | Benzol | 0.04 % | 23.5 | 23.5 |
| Gelatine | Wasser | 1.00 % | 16.8 | 14.7 |
| Gelatine | Kresol | 0.4 % | 20.6 | 20.5 |
| Kongorot | Wasser | 0.33 % | 27.7 | 23.0 |
| Vanadinpentoxyd | Wasser | 0.1 % | 20.2 | 17.6 |

Die in der Tabelle mit angeführten Messungen an wäßrigem Vanadin-pentoxyd-Sol und Kongorot zeigen, wie zu erwarten, in den hier besprochenen Lösungen äußerlich durchaus gleichartiges Verhalten.

Bei Totalkautschuk in Benzol, bei Polystyrol in Benzol und bei Gelatine in Kresol ließ sich keine merkliche Änderung der Polarisation mit der Zeit nachweisen; vermutlich liegt der Effekt wegen der Kleinheit der

⁸⁾ Für die Überlassung von Präparaten sind wir hier den HHrn. Prof. R. Pummerer und Prof. E. A. Hauser zu großem Dank verpflichtet.

Kolloidteilchen oder der Ähnlichkeit der Brechungskoeffizienten von Teilchen und Dispersionsmittel unter der mit unserem Apparat beobachteten Grenze, die wir durch eine empfindlichere Einrichtung zu verschieben hoffen. Auch bei konzentrierteren Lösungen mancher Kolloide, z. B. der Cellulose-ester, ist zur Zeit die Ablesung noch unscharf. Eine ausführlichere Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

76. R. O. Herzog und W. Reich: Das Verhalten von Polysacchariden in Lösungen, I.: Die Lösung von Glykogen in Resorcin.

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Es wurde gefunden, daß einige Polysaccharide, wie Glykogen, Amylose, Lichenin, Inulin, in manchen Phenolen, z. B. in Resorcin, löslich sind und zwar je nach Art der Substanz und des Phenols kolloid oder kristalloid. Wir beabsichtigen, die Natur dieser und einiger anderer Lösungen und die Einwirkung des Auflösungs Vorganges auf das Polysaccharid zu untersuchen. Die vorliegende Studie betrifft Beobachtungen an Glykogen.

Glykogen, in Wasser gelöst, liefert bekanntlich opalescente Lösungen, die einen kräftigen Tyndall-Kegel zeigen. In Resorcin von 120° eingebracht, löst es sich sehr schnell. Diese Lösung zeigt keinen Tyndall-Effekt. Auch mit Hilfe der Halbschatten-Apparatur von B. Lange¹⁾, die den Depolarisationsgrad des Tyndall-Lichtes zu ermitteln gestattet, wurde ein negatives Ergebnis erhalten. Dies führt zu dem Schluß, daß Glykogen in Resorcin nicht kolloid, sondern molekular gelöst ist. Dem entspricht auch das Resultat der Teilchengröße-(T.-G.-)Bestimmung²⁾ in diesem Medium, es wurde eine T.-G. von ca. $[C_6H_{10}O_5]_4$ ermittelt³⁾.

Wird aus der Lösung des Glykogens in Resorcin das letztere mit Alkohol herausgelöst, das zurückgebliebene Glykogen durch mehrfaches Umlösen und Fällern mit Alkohol, hierauf durch Elektrodialyse gereinigt und im Vakuum (0.1 mm Hg) bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet, so findet man 95% des angewandten Glykogens wieder. Dieses — aus der Resorcin-Lösung regenerierte — Glykogen läßt sich in keiner Weise von dem ursprünglichen Produkt unterscheiden.

In Wasser gelöst, zeigt es den Tyndall-Kegel wie die Lösung des ursprünglichen Polysaccharides. Der Depolarisationsgrad⁴⁾ des Tyndalls ist bei beiden kolloiden Lösungen der gleiche. Ebenso wenig unterscheiden sich die beiden Präparate chemisch. Beide reduzieren Fehlingsche Lösung nicht, sie geben die typische Braunfärbung mit Jod, die beim Erwärmen verschwindet, beim Abkühlen wiederkehrt. Durch Diastase wird das ursprüngliche und das regenerierte Präparat mit der gleichen Geschwindigkeit gespalten.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **132**, 1 [1928].

²⁾ Unter T.-G. bezeichnen wir das Ergebnis der kryoskopischen Bestimmung, ohne uns, jedenfalls zunächst, auf die Nomenklatur-Frage einzulassen.

³⁾ Wir möchten uns vorerst auf den Absolutwert (4) nicht festlegen. Mit der Nachprüfung auf anderem Wege sind wir beschäftigt.

⁴⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.