

Im großen und ganzen können wir also sagen, daß die hier mitgeteilten Meßergebnisse auf Grund der von Penney und Sutherland über die Konstitution des Hydrazins entwickelten Anschauungen nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ recht befriedigend erklärt werden können, und somit als eine Stütze für diese zu betrachten sind. Dieses Hydrazin-Modell führt noch zu weiteren experimentell prüfbareren Konsequenzen: 1) erscheint es möglich, daß es monosubstituierte Hydrazine gibt, bei denen keine der beiden Lagen (Innen- und Außenlage) sonderlich vor der anderen bevorzugt ist. Dann würden Moleküle von beiderlei Art in vergleichbarer Menge nebeneinander vorkommen und vermöge ihrer physikalischen Verschiedenheit nachgewiesen werden können. Auch das Auftreten von zwei verschiedenen kristallisierten Modifikationen wäre denkbar; 2) sollten bei substituierten Hydrazinen optische Isomere existieren. Für beide Folgerungen liegt unseres Wissens bisher noch kein experimentelles Beweismaterial vor. Bis hierüber Klarheit geschaffen ist, wird man also auch das Penney-Sutherland'sche Modell zwar als durch Dipol-Messungen gestützt, aber noch nicht als völlig gesichert betrachten dürfen.

333. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 117. Mitteil.¹⁾: Über die Einteilung der Kolloide²⁾.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 17. Juli 1935.)

I.

Die kolloiden Lösungen zeigen große Unterschiede in ihrer Viskosität: Die einen sind niederviscos, andere wieder können 100-mal viscoser als das Lösungsmittel sein. Die ersteren Kolloide quellen nicht, letztere zeigen auffallende Quellungs-Erscheinungen. Dieses unterschiedliche Verhalten hat zu einer Einteilung der kolloiden Lösungen in zwei Gruppen beigetragen: Einmal hat man die Kolloide in lyophobe und lyophile eingeteilt³⁾ von der Annahme ausgehend, daß die Quellung gewisser fester kolloid-löslicher Stoffe und die hohe Viskosität ihrer Lösungen mit einer besonderen Solvation ihrer Kolloidteilchen in Zusammenhang stände. Andere Kolloid-Forscher bevorzugen eine Einteilung in Suspensoide (Körnchen-Kolloide) und Emulsoide (Tröpfchen-Kolloide) in der Vorstellung, daß der Aggregatzustand der dispersen Phase bei beiden Gruppen ein verschiedener sei. Zu den lyophilen Kolloiden bzw. Emulsoiden zählt man dabei auch die hochmolekularen Stoffe.

Nach den neueren Erfahrungen über den Bau letzterer Stoffe, über die Natur ihrer kolloiden Lösungen und ihrer Quellungs-Erscheinungen²⁾ sind

¹⁾ 116. Mitteil.: B. 68, 1618 [1935].

²⁾ vergl. dazu die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand B. 59, 3019 [1926], 62, 2893 [1929]; ferner den Vortrag gelegentlich des Internationalen Chemiker-Kongresses Madrid 1934; ferner H. Staudinger: Die hochmolekularen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932; im folgenden als „Buch“ zitiert), S. 140.

³⁾ vergl. H. Freundlich, Capillarchemie, 4. Aufl., 2. Band, S. 2 u. 3 [1932].

viele der früheren Auffassungen nicht mehr haltbar⁴⁾. Wesentliche Eigenschaften der lyophilen Kolloide (Emulsoide) sind vielmehr durch die Größe und die Gestalt ihrer Teilchen bedingt⁵⁾. Diese neuen Erkenntnisse geben Anlaß, im folgenden auf neue Einteilungs-Möglichkeiten der Kolloide hinzuweisen.

Nachdem heute bekannt ist, worauf das verschiedene Verhalten der kolloiden Lösungen beruht, lassen sich die Kolloide in zwei Gruppen einteilen, die sich grundlegend in der Quellungsfähigkeit und der Viscosität ihrer Lösungen unterscheiden^{5a)}.

1) Kolloide mit kugel-förmigen Teilchen.

Derartige Kolloide sollen als Kugel-Kolloide (Sphäro-kolloide) bezeichnet werden. Lösungen dieser Kolloide gehorchen dem Einsteinschen Gesetz. Es ist danach die spez. Viscosität einer Lösung nur abhängig von dem Volumen der gelösten Phase, also von der Konzentration, unabhängig dagegen von der Größe der einzelnen Kolloidteilchen. Diese Kolloide können nur niederviscose Lösungen liefern; denn nach der Einsteinschen Formel:

$$\eta_{sp} = 2.5 \cdot \varphi,$$

wobei φ der Volumanteil der gelösten Phase ist, ergibt sich, daß 10-volumproz. Lösungen von Kolloiden mit kugel-förmigen Teilchen im idealen Fall die spez. Viscosität 0.25 besitzen⁶⁾. Demgegenüber können schon 1-proz. Lösungen lyophiler Kolloide 10—100-fach viscoser sein als das Lösungsmittel selbst. Bei den Kugel-Kolloiden ist η_{sp}/c in einem großen Konzentrations-Bereich konstant, und zwar so lange als sich die kugel-förmigen Teilchen nicht gegenseitig stören; es ist dies ungefähr bis zu 5-proz. Lösungen der Fall, und auch bei 10-proz. Lösungen steigen die η_{sp}/c -Werte nur relativ wenig an⁷⁾. Diese kolloiden Lösungen gehorchen ferner dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Die festen Kolloide lösen sich ohne Quellung.

In diese Gruppe gehören die meisten lyophoben Kolloide bzw. Suspensionen. Erstere Bezeichnung hat eine Berechtigung; denn eine kolloide Dispersion ist nur dann möglich, wenn sich die dispergierten Stoffe nicht normal lösen, wenn sie also lyophob sind.

2) Kolloide mit langgestreckten Teilchen.

Diese Kolloide sollen als Faden-Kolloide (Linear-kolloide) bezeichnet werden. Die Kolloide dieser Gruppe gehorchen nicht dem Einsteinschen Gesetz; in verd. Lösungen, in denen die Kolloidteilchen sich nicht gegenseitig stören, im Gebiet der Sol-Lösung⁸⁾, ist die spez. Viscosität zum Unterschied von der von Sphäro-kolloiden nicht unabhängig von der

⁴⁾ H. R. Kruyt, H. J. Bungenberg de Jong, *Kolloid-chem. Beih.* **28**, 11 [1929], ziehen für die besondere Steigerung der Viscosität von lyophilen Kolloiden zwei Möglichkeiten in Betracht: 1) die Hydratation der Teilchen, 2) ihren schwamm-artigen Bau.

⁵⁾ H. Staudinger, *B.* **65**, 267 [1932]; *Helv. chim. Acta* **15**, 213 [1932]. Buch S. 140.

^{5a)} Natürlich sind die beiden Gruppen durch Übergänge verbunden.

⁶⁾ Tatsächlich ist die spez. Viscosität etwas höher, da die η_{sp}/c -Werte bei dieser Konzentration nicht mehr ganz konstant sind; vergl. die auf S. 1691 folgende Arbeit.

⁷⁾ vergl. die auf S. 1691 folgende Arbeit.

⁸⁾ Buch, S. 53.

Größe der Teilchen, sondern sie nimmt in gleichkonzentrierten Lösungen von Stoffen gleichen Baues, aber unterschiedlicher Länge der Kolloidteilchen proportional mit ihrer Länge zu⁹⁾. Allerdings gilt diese Feststellung nur für den Fall, daß es sich um Lösungen von homöopolaren Faden-Molekülen¹⁰⁾ handelt, also um Kolloidteilchen, die in der einen Richtung kolloide, in den beiden anderen Richtungen aber molekulare Dimensionen besitzen. Über die Beziehungen zwischen der Viscosität von Lösungen mit stabförmigen Teilchen, die auch in den beiden anderen Dimensionen beträchtliche Ausdehnung haben, und deren Teilchengröße liegen noch keine Experimente vor¹¹⁾.

In Sol-Lösungen, also im Konzentrationsgebiet, in dem die Faden-Moleküle sich nicht gegenseitig stören, sind die η_{sp}/c -Werte annähernd konstant. Es ist dies das Gebiet der niederviscosen Lösungen, deren spez. Viscosität nicht höher als etwa 0.25 ist. Solche niederviscosen Lösungen der Faden-Kolloide verhalten sich also in bezug auf die Konstanz ihrer η_{sp}/c -Werte gleichartig wie die von Kugel-Kolloiden; nur besteht der große Unterschied, daß bei Sphäro-kolloiden eine Lösung von der spez. Viscosität 0.25 eine 10-proz. ist, während bei den Linear-kolloiden mit Teilchen von etwa 1 μ Länge, wie z. B. bei einem eukolloiden Poly-styrol, die Konzentration einer solchen Lösung nur 0.035% beträgt.

Aus dieser Abhängigkeit der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von der Molekül-Länge läßt sich ableiten, daß der Wirkungsbereich von Faden-Molekülen, also das Volumen, das diese in Lösung beanspruchen, nicht proportional ihrem Eigenvolumen ist, sondern proportional mit dem Quadrat der Molekül-Länge ansteigt¹²⁾. Infolge dessen kann hier ein Lösungszustand erreicht werden¹³⁾, in dem die einzelnen Moleküle zwar vollständig solvatisiert sind, aber infolge ihres großen Wirkungsbereiches sich gegenseitig stören¹⁴⁾. In diesen Gel-Lösungen nimmt die spez. Viscosität weit stärker zu als die Konzentration und kann außerordentlich hohe Beträge erreichen. Die auffallend hochviscosen Lösungen der hochmolekularen Substanzen, die 100-fach viscoser als das Lösungsmittel sein können, stellen solche für Linear-kolloide charakteristischen Gel-Lösungen dar. Ein derartiger Gel-Zustand ist bei Sphäro-kolloiden gar nicht möglich.

Lösungen der Linear-kolloide zeigen weiter bei genügender Länge ihrer Teilchen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz¹⁵⁾, die sich um so stärker bemerkbar machen, je länger die Faden-Moleküle sind. Die festen Kolloide lösen sich endlich unter charakteristischen Quellungs-

⁹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; Buch S. 60.

¹⁰⁾ Bei heteropolaren Molekül-Kolloiden sind die Beziehungen zwischen spez. Viscosität und Länge der Teilchen viel komplizierter als bei homöopolaren infolge der Schwarm-Bildung zwischen den Faden-Ionen; vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch S. 333.

¹¹⁾ vergl. die Berechnungen von W. Kuhn für solche stabförmige Teilchen, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 1 [1932]; Kolloid-Ztschr. **68**, 2 [1934].

¹²⁾ Buch, S. 128.

¹³⁾ Buch, S. 131.

¹⁴⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 176 [1934].

¹⁵⁾ Kirchhof, Kolloid-Ztschr. **15**, 30 [1914]; H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2921 [1929]; Buch, S. 83; H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 170; R. Signer u. G. Boehm, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931].

Erscheinungen, die mit zunehmender Länge der Teilchen immer stärker hervortreten¹⁶⁾.

In diese Gruppe gehören die lyophilen Kolloide, die auch als Emulsoide bezeichnet werden. Der erstere Ausdruck hat wieder eine gewisse Berechtigung, vor allem bei den Molekül-Kolloiden; denn diese können nur dann in Lösung gehen, wenn eine Affinität zum Lösungsmittel vorhanden ist. Die früheren Vorstellungen über die Natur dieser kolloiden Lösungen sind aber insofern unrichtig, als man vielfach annahm, daß die Kolloidteilchen stark gequollene Micellen seien. Da man bei den begrenzt quellbaren Kolloiden Substanzen vor sich sah, die zwar quellen, aber nicht in Lösung gehen, so nahm man an, daß die Lösungen der unbegrenzt quellbaren Kolloide einen feinen Verteilungs-Zustand solcher gequollenen Massen darstellen. Damit wollte man die hohe Viscosität dieser Lösungen, die mit dem Einsteinschen Gesetze nicht in Übereinstimmung steht, erklären⁴⁾ Tatsächlich enthalten die lyophilen Kolloide Faden-Moleküle, deren Solvataion gleichartig ist, wie die von Molekülen niedermolekularer Substanzen gleicher Bauart; die Gestalt der Kolloidteilchen, und nicht eine besondere Solvataion derselben, ist also Ursache der hohen Viscosität dieser Lösungen.

Vergleicht man ein Sphäro-kolloid und ein Linear-kolloid von derselben Masse, so ist die Oberfläche des letzteren eine sehr viel größere¹⁷⁾ und seine Solvataion deshalb viel erheblicher, so daß auch in dieser Hinsicht der Ausdruck lyophile Kolloide eine Berechtigung hat. Bei den Seifen dagegen, die als typische lyophile Kolloide gelten, ist diese Bezeichnung nicht völlig zutreffend; denn die Bildung der Seifen-Micellen kommt gerade infolge des lyophoben Charakters der langen Fettsäure-Reste zustande, die sich infolgedessen zu Micellen zusammenlagern, die nur an ihrer Außenseite die lyophilen Ionen tragen. Die hohe Viscosität der Seifen-Lösungen ist nicht darauf zurückzuführen, daß darin stark solvatisierte Micellen vorliegen, sondern sie rührt von der langgestreckten Form ihrer Micellen her¹⁸⁾.

II.

Es ist vorteilhaft, die Einteilung der Kolloide nicht nur nach der Gestalt ihrer Kolloidteilchen vorzunehmen, wenn auch dadurch wesentliche kolloide Phänomene bedingt sind; sondern es muß weiter ihr chemischer Aufbau berücksichtigt werden; denn damit hängen andere wichtige, chemische und physikalische Eigenschaften der Kolloide zusammen. Bei dem großen Unterschied im Aufbau der anorganischen und organischen Verbindungen wird man daher die Kolloide wie die gewöhnlichen chemischen Verbindungen in anorganische und organische Kolloide^{18a)} einteilen. Die wesentlichen anorganischen Stoffe sind entweder Elemente oder Verbindungen der Elemente von heteropolarem Charakter. Die Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen wird dagegen durch den homöopolaren Charakter der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen bedingt. Infolge dieses verschiedenen Baues zeigen auch anorganische und organische Kolloide wesentliche Unterschiede.

¹⁶⁾ H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **54**, 135 [1931]; Buch, S. 138.

¹⁷⁾ vergl. dazu die Berechnungen von Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **61**, 138 [1932].

¹⁸⁾ Buch, S. 143.

^{18a)} Wie in der *Kolloidchemie von Zsigmondy*, Leipzig 1929.

1) Anorganische Kolloide.

Auf die Einteilung der anorganischen Kolloide sei hier nicht eingegangen. Es sind Unter-einteilungen nach dem inneren Aufbau der Kolloidteilchen möglich, z. B. in die kolloiden Metalle, Oxyde und Salze. Weiter kann aber auch die Gestalt der Kolloidteilchen berücksichtigt werden. Sehr viele anorganische Kolloide sind lyophob, haben annähernd kugelförmige Teilchen und geben deshalb niederviscose Lösungen. Zu den Kolloiden mit stabförmigen Kolloidteilchen gehören die kolloiden Kieselsäuren, die hochviscose Lösungen liefern¹⁹⁾.

2) Organische Kolloide.

Über den Micellar-Begriff der organischen Kolloide.

Es ist für eine Einteilung vor allem wichtig, den inneren Aufbau der Kolloidteilchen zu beachten. Diese können makro-molekular aufgebaut sein; dann sind alle das Kolloidteilchen aufbauenden Atome untereinander durch normale Covalenzen gebunden, und das Kolloidteilchen ist mit einem Molekül identisch²⁰⁾. Weiter kann das Kolloidteilchen einen micellaren Aufbau besitzen; dann besteht es aus einer Anzahl von kleineren Molekülen, die unter sich durch van-der-Waalssche Kräfte zusammengehalten werden.

Da der Begriff „Micelle“ in verschiedener Weise gebraucht wird, soll hier nochmals kurz eine Definition gegeben werden, die die bisher eingebürgerte Vorstellung über Micellen eindeutig wiedergibt²¹⁾. Unter einer Micelle ist danach ein Kolloidteilchen zu verstehen, das aus zahlreichen kleineren Molekülen aufgebaut ist, die unter sich durch van-der-Waalssche Kräfte zusammengehalten werden²²⁾. Diese Definition des Micell-Begriffs deckt sich mit der von K. H. Meyer²³⁾ vertretenen, der annahm, daß die Kolloidteilchen von Kautschuk- und Cellulose-Lösungen micellar gebaut seien. Wenn sich auch diese Auffassung als unrichtig erwiesen hat²⁴⁾, so kann die in diesen Arbeiten benutzte Definition der Micelle für andere Stoffe beibehalten werden.

Eine scharfe Unterscheidung zwischen makro-molekular und micellar gebauten Kolloiden ist von großer Tragweite, wie schon oft gezeigt werden konnte. Kolloide Stoffe, die solch einen verschiedenen Aufbau der Kolloidteilchen zeigen, können trotzdem ähnliche kolloide Phänomene aufweisen, geben also hoch-viscose Lösungen, die

¹⁹⁾ E. Konrad, O. Bächle u. R. Signer, A. **474**, 276 [1929]; R. Signer u. H. Groß, A. **488**, 56 [1931].

²⁰⁾ Über Makro-moleküle vergl. H. Staudinger u. J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1921]; ferner H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 37—67 [1929].

²¹⁾ vergl. auch die früheren Ausführungen über den Micell-Begriff, H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 70 [1929]. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Micellen Nägels identisch mit den kleinen Krystalliten in organisierten Stoffen sind; gerade auf dem Gebiet der Hochmolekularen trat dadurch Verwirrung ein, daß man die Micellen Nägels mit den Kolloidteilchen identifizierte.

²²⁾ Dabei soll hier nicht in Betracht gezogen werden, daß Micellen sehr häufig elektrisch geladen sind, wie es z. B. bei den Seifen-Micellen der Fall ist. Im „Buch“ S. 25 wurde der Micell-Begriff nur auf geladene Teilchen beschränkt.

²³⁾ K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928].

²⁴⁾ H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 37, 67 [1929]; und folgende Arbeiten.

dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nicht gehorchen, und zeigen im festen Zustand Quellungs-Erscheinungen. Dies ist z. B. bei Lösungen von polyacrylsaurem Natrium²⁵⁾, von Kautschuk und von Seifen der Fall. Daß die Lösungen dieser grundverschieden gebauten Stoffe ähnliche Kolloidphänomene zeigen, ist dadurch bedingt, daß in allen Fällen die Kolloidteilchen stäbchen-förmige Gestalt haben. In den Seifen-Lösungen liegen Stab-Micellen vor, in den Lösungen des Kautschuks Stab-Moleküle und in denen der Poly-acrylsäure Stab-Ionen. Der große Unterschied im inneren Aufbau dieser Kolloide bedingt aber in anderer Hinsicht ein grundverschiedenes Verhalten ihrer Lösungen, z. B. in Bezug auf ihre Beständigkeit beim Erwärmen. Ferner unterscheiden sich die festen Stoffe in der Festigkeit und Elastizität: die micellar gebauten Stoffe sind weich, da hier kleine Moleküle durch van-der-Waals'sche Kräfte zusammengehalten werden; die makro-molekular gebauten Verbindungen sind dagegen zäh und elastisch.

Die organischen Kolloide sind danach einzuteilen in:

A) Micell-Kolloide.

Die Micell-Kolloide lassen sich in zwei Untergruppen scheiden.

I) Micell-Kolloide mit kugel-förmigen Teilchen.

Hierher gehören Suspensoide und Emulsoide von organischen Substanzen in geeigneten Suspensionsmitteln. Bei einer Suspension ist die disperse Phase fest; als Beispiel sei eine kolloide Lösung von Zucker in Benzol angeführt. Bei der Emulsion ist die disperse Phase flüssig, wie z. B. bei Öl-Emulsionen in Wasser. Kautschuk-Latex kann nach obiger Definition ebenfalls als Micell-Kolloid bezeichnet werden.

II) Micell-Kolloide mit stabförmigen Teilchen.

Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Seifen-Lösungen in Wasser und Lösungen vieler organischer Farbstoffe. Die Stabform dieser Kolloidteilchen kommt so zustande, daß die Teilchen nur in einer Richtung anwachsen, und zwar bildet sich die Seifen-Micelle²⁶⁾ durch seitliches Aneinanderlagern der langgestreckten Seifen-Moleküle, wobei sich im Innern der Micelle die lyophoben Fettsäure-Reste befinden, während an der Außenseite, die mit Wasser in Berührung kommt, die lyophilen ionogenen Gruppen der Moleküle vorhanden sind. Da die Seifen-Micellen nur durch schwache van-der-Waals'sche Kräfte zusammengehalten werden, die von derselben Größenordnung sind wie die Krystallgitter-Kräfte in den festen Fettsäuren, so ist der Schmelzpunkt der Seifen-Micelle derselbe wie der der Fettsäuren, worauf vor allem Krafft²⁷⁾ hingewiesen hat. Einfache Zusammenhänge zwischen der Viscosität der Lösung und der Länge der Seifen-Micellen werden sich nicht ergeben, da die spez. Viscosität einer Seifen-Lösung nicht nur durch die Micell-Länge bedingt ist, sondern auch durch die Schwarm-Bildung zwischen den Micellen,

²⁵⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333.

²⁶⁾ Über den Bau der Seifen-Micelle vergl. P. A. Thiessen und Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 309, 435 [1931], A. S. C. Lawrence, Kolloid-Ztschr. **50**, 12 [1930].

²⁷⁾ Krafft, B. **32**, 1596 [1899]; F. Goldschmidt, C. **1903**, I. 273.

die infolge der Ionen-Ladung eintritt. Die Größe der Schwarm-Bildung hängt dabei wie bei den heteropolaren Molekül-Kolloiden von dem Elektrolyt-Gehalt der Lösung ab²⁸⁾.

B) Molekül-Kolloide.

Dieses ist die wichtigste Gruppe der organischen Kolloide, denn hierher gehören die hochmolekularen organischen Naturstoffe. Die Molekül-Kolloide werden wieder nach der Gestalt der Teilchen in Kolloide mit kugel-förmigen und solche mit stab-förmigen Molekülen eingeteilt. Wie bei gewöhnlichen organischen Substanzen lassen sich auch bei den Molekül-Kolloiden homöopolare und heteropolare Verbindungen unterscheiden^{28a)}. Beide Gruppen zeigen verschiedene Löslichkeits-Verhältnisse und wesentliche Unterschiede im kolloiden Verhalten.

I) Molekül-Kolloide mit kugel-förmigen Molekülen.

Hierher gehören nach Svedbergs Untersuchungen eine Reihe Eiweißstoffe²⁹⁾. Diese geben niederviscose Lösungen, bei denen die η_{sp}/c -Werte in einem großen Bereich konstant sind³⁰⁾. Die $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Werte^{30a)} einer Ovalbumin-Lösung sind nach den Messungen von Jaques Loeb³¹⁾ im Durchschnitt 0.025, haben also den für kugel-förmige Kolloidteilchen berechneten Wert.

Tabelle.

Spez. Viscosität von Ovalbumin-Lösungen ($s = 1.36$):

c	η_r	η_{sp}	$\eta_{sp} \cdot s/c$
2	1.042	0.021	0.028
4	1.074	0.0185	0.025
6	1.100	0.0166	0.023
8	1.132	0.0165	0.023
10	1.185	0.0185	0.025
12	1.240	0.020	0.027
14	1.290	0.021	0.028

Synthetisch ließen sich Kolloide mit kugel-förmigen Makro-molekülen bisher nicht gewinnen, doch liegen hierüber wenig Untersuchungen vor^{31a)}.

II) Molekül-Kolloide mit faden-förmigen Molekülen.

Dieser Gruppe gehören die typischen „lyophilen“ Kolloide an, wie Kautschuk, Cellulose und viele Eiweißkörper, ferner sehr viele synthetische

²⁸⁾ Buch, S. 96.

^{28a)} Organische Kolloide mit Hydroxylgruppen werden hier nicht gesondert behandelt, obwohl ihr Verhalten in vieler Hinsicht von dem der rein homöopolaren abweicht.

²⁹⁾ The Svedberg u. N. B. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 25 [1928], und weitere Arbeiten; Kolloid-Ztschr. **51**, 10 [1930]; G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931].

³⁰⁾ Über die Konstanz der η_{sp}/c -Werte bei einer Gelatine-Lösung vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 81 [1930]; ferner G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931].

^{30a)} Über die $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Werte vergl. die auf S. 1691 folgende 118. Mitteilung.

³¹⁾ Jaques Loeb, Die Eiweißkörper, Berlin 1924, S. 214.

^{31a)} Kapitel 3 der auf S. 1691 folgenden 118. Mitteilung.

hochmolekulare Produkte; die Bildung von Kolloiden mit Faden-Molekülen ist also in der organischen Natur begünstigt. Die beiden Untergruppen, die homöopolaren und heteropolaren Molekül-Kolloide mit Faden-Molekülen, zeigen wesentliche Unterschiede im kolloiden Verhalten.

a) Die homöopolaren Molekül-Kolloide.

Beispiele: Lösungen von Kautschuk, Cellulose-estern und -äthern, Polystyrolen und Poly-vinylacetaten in organischen Lösungsmitteln. Von allen diesen Stoffen sind polymer-homologe Reihen bekannt von Stoffen mit niedrigem Molekulargewicht bis zu außerordentlich hochmolekularen Verbindungen. Die kolloiden Phänomene ändern sich mit der Länge der Faden-Moleküle; deshalb werden alle diese Kolloide nach ihrer Länge in folgende Gruppen eingeteilt³²⁾:

1) Hemi-kolloide: Es sind dies Produkte bis zu einem Molekulargewicht von etwa 10000, die eine Kettenlänge von etwa 50—250 Å besitzen. Der für die Hemi-kolloide charakteristische Lösungs-Zustand ist der der Sol-Lösung. Der Zustand der Gel-Lösung tritt erst in hochkonzentrierten Lösungen auf, häufig erst in einem Konzentrations-Gebiet, in dem die Menge des Lösungsmittels nicht mehr ausreicht, um die gelösten Moleküle vollständig zu solvatisieren, in dem also schon Assoziationen eintreten. Die Lösungen gehorchen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Die festen Hemi-kolloide sind pulverige oder klebrige Substanzen; die daraus hergestellten Filme und Fäden zeigen keine besondere Festigkeit, sind brüchig, nicht elastisch und lösen sich ohne Quellungs-Erscheinungen.

2) Meso-kolloide: Die Faden-Moleküle dieser Gruppe haben eine Länge von etwa 250—2500 Å. Ihr Verhalten steht in der Mitte zwischen dem der Hemi- und Eu-kolloide.

3) Eu-kolloide: Die Molekül-Länge dieser Produkte ist über 2500 Å. Für diese Kolloide ist der Zustand der Gel-Lösung charakteristisch. Sol-Lösungen liegen nur bei großer Verdünnung vor. Assoziationen treten in verd. Lösungen dieser Kolloide nicht auf³³⁾; konzentriertere Lösungen, bei denen das Lösungsmittel nicht ausreicht, um sämtliche Moleküle völlig zu solvatisieren, in denen also Assoziationen möglich wären³⁴⁾, sind nicht herstellbar, da sie feste Gele sind. Diese Kolloide zeigen hauptsächlich im Gebiet der Gel-Lösungen starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (makro-molekulare Viscositäts-Erscheinungen^{34a)}); sie lösen sich nur sehr langsam unter starken Quellungs-Erscheinungen auf. Die festen Stoffe sind zäh und zeigen großes Filmbildungs-Vermögen, ferner haben viele dieser eu-kolloiden Produkte elastische Eigenschaften³⁵⁾.

b) Heteropolare Molekül-Kolloide³⁶⁾.

Als Beispiele seien genannt Lösungen von poly-acrylsaurem Natrium oder von Cellulose in Schweizers Reagens, weiter Cellulose-xanthogenat-Lösungen.

³²⁾ Buch, S. 82.

³³⁾ Dies gilt nur für Lösungen der Eu-kolloide in guten Lösungsmitteln.

³⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **171**, 176 [1934].

^{34a)} H. Staudinger und H. Machemer, *B.* **62**, 2924 [1929]; Buch S. 92 u. 191.

³⁵⁾ Buch, S. 121; *Kolloid-Ztschr.* **54**, 135 [1931].

³⁶⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333; *A.* **502**, 201 [1933].

Auch diese Kolloide lassen sich je nach der Länge der Faden-Ionen in die gleichen drei Gruppen wie die homöopolaren einteilen. Infolge der Schwarm-Bildung zwischen den Faden-Ionen sind die kolloiden Phänomene bei diesen heteropolaren Molekül-Kolloiden weit komplizierter als bei den homöopolaren; denn die spez. Viscosität verdünnter Lösungen hängt nicht nur von der Länge der Faden-Ionen ab, sondern vor allem auch von der Schwarm-Bildung zwischen ihnen. Da diese durch Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration oder durch Zusatz von Elektrolyten stark beeinflußt werden kann, so schwankt die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen ein und desselben heteropolaren Molekül-Kolloids in weiten Grenzen mit wechselndem Wasserstoff-Ionen- oder Elektrolyt-Gehalt. Diese Schwarm-Bildung macht sich bei eu-kolloiden Produkten dieser Reihe weit stärker bemerkbar als bei den hemi-kolloiden. Darum können eu-kolloide Lösungen eines heteropolaren Molekül-Kolloids außerordentlich hohe Viscosität aufweisen. Infolge der Schwarm-Bildung zeigen diese Lösungen besonders starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (poly-ionische Viscositäts-Erscheinungen^{36a)}) und endlich auch besonders starke Quellungs-Erscheinungen. Die Festigkeit der festen Substanzen nimmt auch hier wieder wie bei den homöopolaren Molekül-Kolloiden mit wachsender Länge der Faden-Moleküle zu.

c) Unbegrenzt und begrenzt quellbare Kolloide.

Eine letzte Untergruppierung der Molekül-Kolloide, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, ist die in unbegrenzt und begrenzt quellbare Kolloide.

Die unbegrenzt quellbaren Molekül-Kolloide sind die oben genannten, die aus isolierbaren Faden-Molekülen bestehen. Bei diesen gehen die Faden-Moleküle nach dem Quellen in geeigneten Lösungsmitteln in Lösung. Die Quellungs-Erscheinungen nehmen dabei mit wachsender Länge der Faden-Moleküle zu.

Die begrenzt quellbaren Molekül-Kolloide³⁷⁾ sind ebenfalls aus Faden-Molekülen aufgebaut, die aber an einigen Stellen durch Brücken untereinander verknüpft sind³⁸⁾. Deshalb werden bei Lösungsmittel-Zusatz diese Faden-Moleküle nur solvatisiert, können aber infolge der gegenseitigen Verknüpfung nicht mehr in Lösung gehen. Da die Anzahl der Brücken-Bindungen bei der Länge der Faden-Moleküle außerordentlich gering sein kann, so haben die begrenzt und unbegrenzt quellbaren Kolloide scheinbar die gleiche Zusammensetzung. Tatsächlich sind sie aber in ihrem inneren Aufbau verschieden. Nur durch eine genaue Untersuchung im Sinne der organischen Chemie lassen sich diese Unterschiede im Aufbau aufklären.

Die begrenzt quellbaren Kolloide können wieder homöopolare und heteropolare Molekül-Kolloide sein. Bei letzteren sind die Quellungs-Er-

^{36a)} Buch S. 95 u. 357.

³⁷⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934]; ferner H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1618 [1935].

³⁸⁾ Begrenzte Quellungs-Erscheinungen treten auch bei hochmolekularen Stoffen, die aus isolierten Faden-Molekülen bestehen, auf, und zwar mit solchen Lösungsmitteln, die die Faden-Moleküle teilweise solvatisieren, aber so wenig, daß keine Lösung erfolgen kann.

scheinungen besonders groß und lassen sich durch Änderungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, wie durch Elektrolyt-Zusatz beeinflussen, wie es bei Eiweißstoffen an zahlreichen Beispielen bekannt ist.

Schlußbemerkung.

Das Verhalten einer Leim-Lösung, das sich von dem der Lösungen niedermolekularer Stoffe wesentlich unterscheidet, hat bekanntlich Graham dazu geführt, diese und ähnliche Stoffe von den niedermolekularen abzutrennen und als Kolloide zu bezeichnen. Dabei wurde in den letzten Jahrzehnten meist versucht, die kolloiden Phänomene dieser Lösungen durch physikalische Untersuchungen an denselben aufzuklären, ohne dabei den inneren Aufbau der organischen Kolloidteilchen zu ergründen. Das physikalische Verhalten dieser organischen Molekül-Kolloide kann aber nur dann völlig verstanden werden, wenn die Konstitution ihrer Makro-moleküle nach den Methoden der organischen Chemie aufgeklärt ist. Dann ergeben sich bei diesen hochmolekularen Stoffen Beziehungen zwischen ihren physikalischen Eigenschaften und der Größe und Gestalt ihrer Makro-moleküle. Zur Aufklärung der kolloiden Phänomene wird also hier genau so verfahren, wie beim Studium der physikalischen Eigenschaften niedermolekularer Verbindungen. Wie in den homologen Reihen letzterer einfache Zusammenhänge zwischen der Flüchtigkeit und Löslichkeit der Stoffe, der Viscosität ihrer Lösungen und dem Bau und der Größe ihrer Moleküle bestehen, so finden wir auch bei den polymer-homologen Reihen der Hochmolekularen einfache Beziehungen zwischen dem physikalischen Verhalten der festen Stoffe, den kolloiden Eigenschaften ihrer Lösungen und der Größe ihrer Makro-moleküle. So wird das Gebiet der organischen Molekül-Kolloide ein Teilgebiet der organischen Chemie, das nach deren Methoden erforscht werden muß.

334. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 118. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-Untersuchungen an organischen Sphäro- und Linear-kolloiden²⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 17. Juli 1935.)

I) Über die Gültigkeit des Einsteinschen Viscositäts-Gesetzes.

Nach Einstein³⁾ hängt bekanntlich die relative Viscosität η_r einer Lösung mit kugel-förmigen Teilchen lediglich vom Volum-Anteil φ der dispersen Phase im System ab:

$$\eta_r = 1 + 2.5 \eta \dots \dots \dots (1)$$

Rechnen wir die Konzentration c der Lösung in Prozenten und berücksichtigen die Dichte s des Gelösten, so geht Gleichung 1 über in:

$$\eta_{sp} = 0.025 c/s$$

wobei η_{sp} ⁴⁾ = $\eta_r - 1$, und schließlich:

$$\eta_{sp} \cdot s/c = 0.025 \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ 117. Mitteilung voranstehend. ²⁾ Zur Nomenklatur vergl. voranstehende Arbeit.

³⁾ A. Einstein, Ann. Physik **19**, 289 [1906], **34**, 591 [1911].

⁴⁾ η_{sp} = spezifische Viscosität; vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 75 [1930].