

Ein Gemisch der beiden durch Hydrolyse der Diäthylester (s. o.) dargestellten *racem.* Säuren wurde umkrystallisiert, bis keine Säure der A-Form mehr abgeschieden werden konnte. Die Krystallisationsrückstände wurden vereinigt und 39 g mit Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäure verestert. Es wurden 33 g eines Estergemisches, welches bei 118°/17 mm siedete, erhalten. Dieses wurde in Methylalkohol gelöst und mit Ammoniakgas gesättigt. Ausb. 8.7 g Amid (A-Form) vom Schmp. 159—160° und 8.4 g Amid (B-Form) vom Schmp. 203°.

Wir danken Fräulein Eileen Ann Kidney für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche. Wir sind auch dem Carnegie Trust für die Universitäten von Schottland für die Gewährung einer Scholarship an denen einen von uns (E. B. A.) zu Dank verpflichtet.

195. Luise Holzapfel und F. F. Nord: Über den Mechanismus der Aggregation und Desaggregation organischer Kolloide bei tiefen Temperaturen. VI. Mitteil. zur Anwendung der Kryolyse.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. April 1938.)

Die Aggregation bzw. Desaggregation lyophiler und lyophober Kolloide in Lösungen bei tiefen Temperaturen ist in zahlreichen Arbeiten mit Hilfe der verschiedensten Methoden von F. F. Nord und Mitarbeitern¹⁾ nachgewiesen worden. Die nachstehenden Ausführungen und experimentellen Befunde dienen im wesentlichen der Feststellung der Ursachen des Zustandekommens dieser eigenartigen Erscheinung, nämlich, daß Kolloide in wäßrigen bzw. alkalischen Lösungen unter der Einwirkung tiefer Temperaturen bei höheren Konzentrationen aggregieren und bei niedrigeren Konzentrationen desaggregieren.

Die bisherigen Messungen waren durchweg mit mehr oder weniger stark ionisierbaren hochpolymeren Verbindungen, insbesondere Eiweißkörpern bzw. sogen. Modellkolloiden (u. a. Eieralbumin²⁾, Casein, Myosin, Polyacrylsäure usw.) in stark polaren Lösungsmitteln (H₂O, NaOH, NH₄OH) ausgeführt worden. Es erwies sich daher als zweckmäßig, weitere Versuche mit Modellkörpern in polaren und nicht-polaren Lösungsmitteln vorzunehmen, um festzustellen, ob es sich bei diesen Erscheinungen um den Einfluß der Solvation der Kolloide, der Polarität des Lösungsmittels oder den p_H-Wert der Lösung bzw. der Ionenaufladung des einzelnen Kolloidteilchens handelt.

Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an Polyacrylsäure-Lösungen in Wasser und Natronlauge verschiedener Konzentrationen und von Polyacrylsäure-estern, insbesondere Äthylestern, in polaren und nicht-polaren Lösungsmitteln ausgeführt.

Die kürzlich in der Arbeit von F. F. Nord, Leichter und Umbach¹⁾ zuerst für diese Zwecke angewandte Methode der Aufnahme von Lösungsspektren erwies sich als besonders geeignet, da sie in verhältnismäßig kurzer Zeit die Sammlung größeren Materials gestattet.

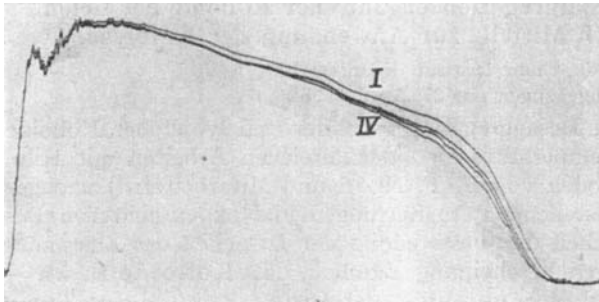
¹⁾ F. E. M. Lange u. F. F. Nord, *Biochem. Ztschr.* **278**, 173 [1935]; H. Leichter, G. Umbach u. F. F. Nord, *Biochem. Ztschr.* **291**, 191 [1937]; C. Endoh, F. E. M. Lange u. F. F. Nord, *B.* **68**, 2004 [1935]; F. F. Nord u. F. E. M. Lange, *Nature* **135**, 1001 [1935].

²⁾ F. F. Nord, *Naturwiss.* **24**, 481 [1936].

Versuche.

Die Spektralaufnahmen wurden mit Hilfe eines Hilger-Spektrographen gemacht. Es wurde eine Quarzcuvette mit planen Wänden benutzt, als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe. Es gelangten ausschließlich Agfa-Isochrom-Platten für die Spektralaufnahmen und Agfa-Mikro-Platten für die Photometrierung der Spektren zur Verwendung. Die Polyacrylsäure hatte den Polymerisationsgrad von 50. Die Polyacrylsäureester (Äthylester: K-Wert 93, Methylester: K-Wert 76) waren laut freundl. Mitteilung des Hauptlaborat. der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigs-hafen a. Rh., praktisch vollständig verestert.

Beim Vergleich gefroren gewesener und ungefrorener Lösungen war es wichtig, daß stets gleiche Flüssigkeitsmengen in gleichen Gefäßen der Frostwirkung ausgesetzt wurden. Die Beständigkeit der Lösungen war über größere Zeiträume zu kontrollieren, da es sich beispielsweise herausstellte, daß eine 0.5-proz. Lösung von Polyacrylsäure in 0.25-proz. NaOH, die aus



Abbild. 1. 0.5 % Polyacrylsäure in NaOH verschied. Konzentration,

I) 0.5-proz. NaOH, II) 1-proz. NaOH, III) 2-proz. NaOH, IV) 3-proz. NaOH.

einer 4-proz. Polyacrylsäurelösung in 2-proz. NaOH hergestellt war, ohne dem Einfluß des Frostes ausgesetzt gewesen zu sein, sich in zwei Tagen stark verändert hatte³⁾. Diese Lösungen waren selbstverständlich für unsere Zwecke unbrauchbar, da sie die Frostwirkung in unkontrollierbarer Weise überdeckt hätten.

Die Aufnahme der Lösungsspektren der gefroren gewesenen Lösungen erfolgte stets, wenn nicht anders angegeben, unmittelbar nach dem Auftauen bei der gleichen Temperatur wie die der ungefrorenen Lösungen. Es wurden nur Aufnahmen, die bei gleichen Belichtungszeiten auf derselben Platte aufgenommen waren, untereinander verglichen.

Die Lösungsspektren von Polyacrylsäure-äthylester in Benzol und Toluol in Konzentrationen von 2% bis 0.002% ergaben die überraschende Tatsache, daß die höheren Konzentrationen wohl eine starke Aggregation der Teilchen zeigen, die niederen Konzentrationen von 1% bis 0.5% ab jedoch überhaupt keinen Unterschied zwischen gefroren gewesenen und ungefrorenen Lösungen erkennen ließen. Die Photometerkurven der jeweils zugeordneten Lösungen kamen völlig zur Deckung. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß die Ionisationsstufe des einzelnen Kolloids oder die Polarität des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung für das Ausmaß des Kälteeffektes sein könnten.

³⁾ Auf die Empfindlichkeit der Polyacrylsäure in alkalischer Lösung ist bei H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen“, S. 355, nachdrücklichst hingewiesen, vgl. auch (4).

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorf, A. 502, 207, Anm. [1933].

Als nächster Schritt wurden daraufhin Lösungen von Polyacrylsäure in H₂O und NaOH verschiedener Konzentrationen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1.

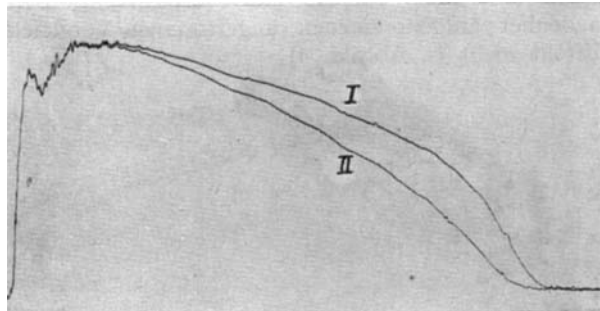
Polyacrylsäure in H ₂ O	Polyacrylsäure in 2-proz. NaOH	0.5% Polyacrylsäure in:
2% : aggregiert	2% : aggregiert	3 -proz. NaOH: aggregiert
1% : aggregiert	1% : aggregiert	2 - " " : nichts
0.5% : desaggregiert	0.2% : aggregiert	1 - " " : desaggregiert
0.1% : desaggregiert	0.002% : aggregiert	0.5- " " : desaggregiert

In diesem Zusammenhang sei auf die Ergebnisse früherer Arbeiten⁵⁾ hingewiesen, die für Polyacrylsäure in H₂O übereinstimmende Ergebnisse durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit und des Brechungsindex zeigen, so daß das Zustandekommen der Aggregation-Desaggregation unter dem Einfluß der Kälte als erneut bestätigt anzusehen ist (s. Abbild. 1—3).

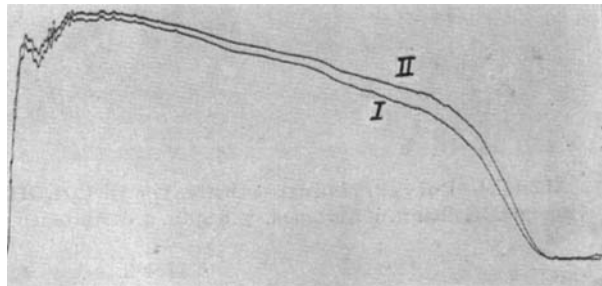
Die Versuche mit Polyacrylsäurelösungen ergaben nun insoweit neue Gesichtspunkte, als die Desaggregation der Teilchen nicht festzustellen war, wenn ein Laugenüberschuß vorhanden war (s. Tafel 1, Polyacrylsäure in 2-proz. NaOH).

In diesen Fällen verhalten sich aber nach Staudinger-Trommsdorf⁶⁾ die heteropolaren Molekülkolloide wie homöopolare Molekülkolloide in organischen Lösungsmitteln (Benzol oder Butylacetat), was in Übereinstimmung mit den Befunden an Polyacrylsäureester-Lösungen in Benzol und Toluol steht, deren Teilchen auch nur Aggregation zeigten.

Es schien nunmehr zweckmäßig, ein polares Lösungsmittel zu wählen, das sowohl Ester wie Säure zu lösen vermochte. Äthylalkohol erwies sich in diesem Falle am brauchbarsten. Die Veresterungsgeschwindigkeit der



Abbild. 2. 0.5 % Polyacrylsäure in 3-proz. NaOH, I) ungefroren, II) gefroren (Aggregation).



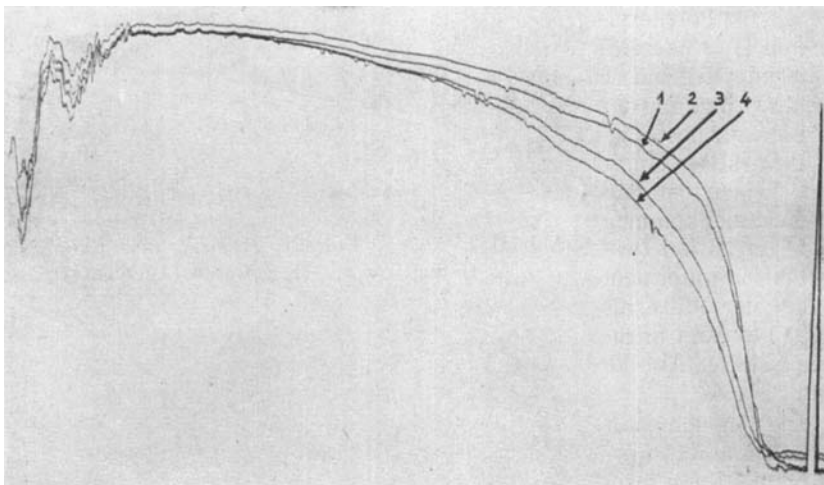
Abbild. 3. 0.5 % Polyacrylsäure in 0.5-proz. NaOH, I) ungefroren, II) gefroren (Desaggregation).

⁵⁾ I. c.

⁶⁾ I. c., S. 222.

Polyacrylsäure in Äthylalkohol war innerhalb der gewählten Versuchszeiten und Temperaturen spektralanalytisch nicht nachweisbar, so daß eine Überlagerung der Effekte ausgeschlossen erscheint.

Es wurden 2-proz. bis 0.02-proz. Lösungen von Polyacrylsäure bzw. Polyacrylsäure-äthylestern in Äthanol geprüft. Die Teilchen der ersteren zeigten in allen Fällen Aggregation, die letzteren in allen Konzentrationen Desaggregation, sofern sie unmittelbar nach dem Auftauen und völligen Wiederinlösengehen der ausgeflockten Kolloide untersucht wurden. Nach einiger Zeit änderte sich jedoch das Bild für die Polyacrylsäure-äthylester insofern, als die Desaggregation sich nicht nur als reversibel erwies, sondern die gefrorenen gewesenen Lösungen gegenüber den ungefrorenen Lösungen einen mehr oder weniger starken Aggregationseffekt zeigten. Die jeweils nebenher aufgenommenen ungefrorenen Vergleichslösungen zeigten diesen Effekt nicht (s. Abbild. 4).



Abbild. 4. Polyacrylsäure-äthylester in C_2H_5OH : 1) ungefroren, 2) gefroren unmittelbar n. d. Auftauen, 3) 8 Stdn. n. d. Auftauen, 4) 24 Stdn. n. d. Auftauen.

Tafel 2.

Polyacrylsäure-äthylester in C_2H_5OH .

Konzentration	Unmittelbar nach dem Auftauen	20 Stdn. nach dem Auftauen
2 %	desaggregiert	reversibel
1 %	desaggregiert	reversibel
0.5 %	desaggregiert	
0.2 %	desaggregiert	reversibel
0.1 %	desaggregiert	
0.02 %		reversibel

Eine Lösung von Polyacrylsäure-äthylester in Benzylalkohol (Schmp. —15.3°) in Konzentrationen von 1 % bis 0.01 % ergab dasselbe wie die Lösung von Polyacrylsäure-äthylester in Äthanol (Schmp. —114.1°): in allen Fällen Desaggregation der Teilchen unmittelbar nach dem Auftauen. Diese Ver-

gleichsversuche waren ebenso wichtig wie jene in Benzol (Schmp. +5.48°) und Toluol (Schmp. —95.1°), um festzustellen, ob der besonders tiefe Gefrierpunkt des Lösungsmittels (Äthanol bzw. Toluol) die Erscheinung der Desaggregation-Aggregation beeinflußt haben könnte. Nach der Übereinstimmung der entsprechenden Versuche ist dies jedoch nicht der Fall.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Erfahrungen beim Casein in alkalischer Lösung in der bereits früher erwähnten Arbeit von Leichter-Umbach-Nord⁷⁾, wo gleichfalls eine anfängliche Desaggregation der Teilchen in Aggregation übergeht.

Ergänzend ist noch mitzuteilen, daß die Polyacrylsäure-methylester (2- bis 0.2-proz. Lösungen in Benzol) sich qualitativ ebenso verhalten wie die Äthylester. Die Äthylester scheinen lediglich stärkere Aggregationseffekte zu zeigen als die Methylester. Einzelheiten könnten jedoch erst quantitative Versuche ergeben.

Zusammenfassend läßt sich demnach auf Grund der vorstehenden Versuchsergebnisse folgendes sagen:

Homöopolare Kolloide in apolaren Lösungsmitteln zeigen unter der Einwirkung des Frostes nur Aggregation; homöopolare Kolloide in polaren Lösungsmitteln zeigen nur Desaggregation, die nicht nur reversibel zurückgeht, sondern zum Teil darüber hinaus in höhere Aggregation übergeht; heteropolare Kolloide in polaren Lösungsmitteln ergeben sowohl Aggregation wie Desaggregation der Teilchen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der Betrachtung der vorstehenden Versuchsergebnisse erhebt sich erneut die Frage nach dem Mechanismus der Entstehung der Aggregation-Desaggregation.

Auch der Enzymforschung ist bekannt, daß die Wirksamkeit gefroren gewesener Zymase⁸⁾-, Peroxydase-, Tyrosinase⁹⁾- und Katalase¹⁰⁾-Lösungen gegenüber einer nicht der Kälte ausgesetzt gewesenen sich steigert. Wenn die Wirksamkeit der betreffenden Enzyme im Sinne der dualistischen Erklärung des Mechanismus der Enzymwirkung nach A. P. Mathews und T. H. Glenn¹¹⁾ durch das Zusammenwirken von Trägersubstanz und aktiver Gruppe bedingt ist, so muß man im Zusammenhang mit den Aggregations-Desaggregations-Erscheinungen annehmen, daß im Falle einer Desaggregation ein größeres Kolloidteilchen in zwei oder mehrere Teilchen zerfällt, die aber unter allen Umständen jedes wieder aus Trägersubstanz und Wirkgruppe bestehen müssen; das heißt aber mit anderen Worten: das zerkleinerte, ursprüngliche Kolloidteilchen setzte sich aus mehreren gleichartig gebauten Teilchen zusammen. Eine entsprechende Schlußfolgerung ergäbe sich aus dem Aggregationsvorgang und im Zusammenhang damit aus den oben angeführten Versuchsergebnissen mit sogen. Eiweiß-Modellkörpern.

An Virus-Solen ist in allerneuester Zeit von I. Remesov und Mitarbeitern¹²⁾ nachgewiesen worden, daß die Aktivität dieser Lösungen durch Anwendung

⁷⁾ l. c. ⁸⁾ F. F. Nord, *Nature (London)* **120**, 82 [1927].

⁹⁾ M. Gard, *Compt. rend. Acad. Sciences* **194**, 1184 [1932].

¹⁰⁾ J. Lehmann u. E. Martensson, *Skand. Arch. Physiol.* **75**, 86 [1936].

¹¹⁾ *Journ. biol. Chem.* **9**, 51 [1911].

¹²⁾ *Bull. Biol. Méd. exper. URSS* **3**, 606 [1937].

der Kryolyse bis 50% gesteigert wird. Da auch Virusproteine als Molekülaggregate auf Grund der Untersuchungen und Beobachtungen von Bawden und Pirie¹³⁾ aufgefaßt werden können, so dürften hier ähnliche Verhältnisse vorliegen¹⁴⁾ wie bei den vorerwähnten Enzymen und Eiweißkörpern.

Mit Rücksicht auf die Untersuchungen der Oberflächenspannung¹⁵⁾, die für verdünnte Lösungen eine Erhöhung derselben ergab, muß durch Teilchenzerkleinerung die größere wirksame Oberfläche geschaffen worden sein.

Im Sinne von Staudinger müßte man nun, um die Monomolekularität zu wahren, Polymerisation bzw. Depolymerisation annehmen. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme ist ins Auge fallend, wenn man bedenkt, daß die Frostwirkung je nach dem Lösungsmittel Aggregation und Desaggregation der Teilchen verursacht, denn, wenn man die Aggregation als exothermen Vorgang durch den Einfluß der Kälte vielleicht noch als möglich in Betracht zieht, so fällt die Berechtigung für jede diesbezügliche Erklärung hinsichtlich der Desaggregation fort.

Die von G. Scheibe und Mitarbeitern¹⁶⁾ beobachtete reversible Polymerisation von Farbstoffkolloiden bei Temperaturänderungen wurde von den Autoren durch den Nachweis einer Leitfähigkeitsänderung und das Auftreten neuartiger Absorptionsbanden begründet. Sowohl Endoh, Lange und Nord¹⁾ als auch in neuerer Zeit W. Kern¹⁷⁾ konnten jedoch bei Polyacrylsäurelösungen keine Unterschiede der Leitfähigkeit feststellen bei ungefrorenen und gefrorenen Lösungen, während eine Desaggregation bzw. Aggregation mit Sicherheit beobachtet werden konnte. Die Spektren zeigen auch keine neu auftretenden Banden, sondern lediglich eine stärkere bzw. geringere Schwärzung, die auf Grund der Untersuchungen von Svedberg¹⁸⁾ als Verkleinerung oder Vergrößerung der Teilchen angesehen werden muß, da die Verringerung der Absorption der Abnahme der Teilchengröße parallel geht. Es muß sich also bei der Desaggregation-Aggregation um andere Ursachen als einen einfachen Polymerisationsvorgang handeln.

Erheblich weniger Schwierigkeiten macht die Erklärung der Entstehung der Frostwirkung, wenn man die Eiweißkörper im Sinne zahlreicher Forscher¹⁹⁾ als Micell- oder Assoziationskolloide wie die Seifenmicellen auffaßt.

Die Ähnlichkeit mit dem Verhalten von Seifenlösungen ist stark hervortretend. Nach P. A. Thiessen²⁰⁾ besteht in einer derartigen kolloiden Lösung ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht, dessen Einstellung den Änderungen der äußeren Bedingungen nur langsam folgt. Eine Erhöhung der Konzentration und Abkühlung steigert auch in diesem Falle den kolloiden Anteil, Verdünnung und Erwärmung den dispersen. Stark gestützt wird diese Annahme noch durch die bei Caseinlösungen und den vorstehenden Untersuchungen gefundene Reversibilität des Desaggregation-

¹³⁾ Proceed. Roy. Soc. London (B) **123**, 274 [1937].

¹⁴⁾ Vergl. dazu jedoch W. M. Stanley, Journ. physic. Chem. **42**, 64 u. 57 [1938].

¹⁵⁾ F. F. Nord, O. v. Ranke-Abonyi u. G. Weiss, B. **65**, 1148 [1932].

¹⁶⁾ Kolloid-Ztschr. **82** [1938].

¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **181**, 249 [1938].

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. **67**, 249 [1909].

¹⁹⁾ Graham, A. **121**, 68 u. 71 [1862]; R. Pummerer, H. Nielsen u. W. Gündel, B. **60**, 2167 [1927]; P. Karrer, „Die polymeren Kohlehydrate“ (Leipzig 1925); K. Hess, „Chemie der Zellulose“ (Leipzig 1928); K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928].

²⁰⁾ Fette u. Seifen **43**, 149 [1936].

Aggregationsvorganges, wenn man die Untersuchungen über größere Zeiträume hinwegführt.

So ergab beispielsweise eine ungefrorene 0.5-proz. Polyacrylsäurelösung in 2-proz. NaOH eine völlig identische Schwärzungskurve der photometrierten Aufnahme des Lösungsspektrums mit einer 24 Stdn. vorher gefroren gewesenen höher konzentrierten und auf 0.5% verdünnten Lösung. Die Reversibilität der Desaggregation geht aus den in Tafel 2 angeführten Versuchen hervor.

Wahrscheinlich handelt es sich hierbei also um reversibel dissoziierende Komponentensysteme im Sinne von S. P. L. Sørensen²¹⁾, der verschiedene Eiweißkörper, u. a. auch Casein, untersuchte, so daß die Aggregation-Desaggregation der Teilchen unter dem Einfluß des Frostes als eine Verzögerung der Einstellung des Gleichgewichtes zu verstehen ist, die den äußeren Bedingungen zum Teil nur sehr langsam folgt. Zwar sind die Untersuchungen von Sørensen von anderen Gesichtspunkten aus unternommen, doch scheinen sie auch für die Vorgänge bei der Kryolyse zuzutreffen, wobei man unter Komponenten in diesem Falle größere oder kleinere Molekülkomplexe zu verstehen hat. Dies ist vielleicht auch die Ursache, warum W. Kern¹⁷⁾ keine Kältewirkung feststellen konnte, abgesehen davon, daß aus dem Hinweis auf seine Versuchsergebnisse nicht zu ersehen ist, unter welchen Bedingungen die Viscositätsmessungen ausgeführt worden sind, und keinerlei Zahlen über die Viscositätsmessungen an Polyacrylsäurelösungen in diesem Zusammenhang veröffentlicht wurden. Auch I. W. McBain und D. A. Scott²²⁾ nehmen im Gegensatz zu Staudinger an, daß z. B. Cellulose-derivate als Assoziationsmoleküle ähnlich den Seifenmicellen aufzufassen sind, was durch die neuen Untersuchungen von O. Kratky und F. Schoszberger²³⁾ experimentell bestätigt wird.

Sehr erhärtet wird die Annahme des Micellcharakters der Eiweiß-Kolloide auch durch das Verhalten der Polyacrylsäureester in Äthanol. Hierbei läßt sich der Gefriervorgang deutlich verfolgen, und es lassen sich daraus vielleicht gewisse Schlüsse ziehen: es erfolgt bei der Einwirkung tiefer Temperaturen auf die Lösung von Polyacrylsäure-äthylester in C_2H_5OH erst Koagulation der Kolloide, bei höheren Konzentrationen in dicken Flocken, bei geringen Konzentrationen entsteht eine milchig-trübe Lösung, bis schließlich alles erstarrt. Beim Auftauen geht die milchige Gallerte mit darüberstehendem klaren Lösungsmittel zuerst in eine glasklare Gallerte über, die dann nach einiger Zeit völlig verschwindet. Erst wenn dies eingetreten war, wurde die erste Spektralaufnahme nach dem Gefrieren gemacht, wobei dann eine Desaggregation festgestellt wurde (s. Abbild. 4, Kurve 4). Nach 20 Stdn. jedoch ergab dieselbe Lösung, wie bereits erwähnt, eine verringerte Schwärzung, was auf eine nunmehr eingetretene Aggregation schließen läßt. Es scheint sich hierbei also wesentlich um Lösungsvorgänge zu handeln, wobei man annehmen muß, daß im Falle der Polyacrylsäure-ester-Lösungen in Alkohol nach erfolgter Koagulation eine Auflösung der Gallerte in kleinste Teilchen erfolgt, die dann in der Lösung unter Einstellung eines Gleichgewichtes zu Micellen aggregieren. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist nun von den jeweiligen Konzentrationen und der Temperatur abhängig und erfolgt mehr oder minder schnell je nach Beschaffenheit der Kolloide und Art des Lösungs-

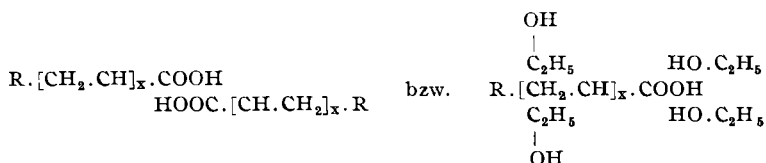
²¹⁾ Kolloid-Ztschr. 53, 4, 110, 102, 170, 306 [1930].

²²⁾ Ind. engin. Chem. 28, 470 [1936].

²³⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) 181, 249 [1938].

mittels. Endgültige Aufklärung hierüber können jedoch erst quantitative Versuche ergeben.

Es erhebt sich nun die Frage nach der spezifischen Abhängigkeit der Tieftemperaturwirkung auf Kolloide von dem jeweiligen Lösungsmittel. Eine Aggregation der Teilchen scheint immer dann begünstigt zu werden, wenn die polaren Gruppen OH bzw. COOH weitgehend durch das Lösungsmittel desaktiviert werden bzw. überhaupt nicht vorhanden sind. Bei den Estern sind bei vollständiger Veresterung der Moleküle in apolaren Lösungsmitteln freie OH-Gruppen nicht vorhanden, ebenso fehlt jede durch Ionen hervorgerufene Aufladung der Kolloide. Die Wechselwirkung zwischen den nichtgeladenen Kolloiden besteht hierbei im wesentlichen aus van der Waalschen Kräften, im besonderen dem Dispersionseffekt. Diese Lösungen zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich auch nur Aggregationserscheinungen, ebenso wie die Polyacrylsäurelösungen in C_2H_5OH , bei denen man eine weitgehende Inaktivierung der COOH-Gruppe durch Assoziation zu Doppelmolekülen oder koordinative Bindung mit den OH-Gruppen des Äthylalkohols, etwa in dem Sinne



annehmen kann.

Im Gegensatz hierzu stehen die Lösungen, bei denen unter dem Einfluß tiefer Temperaturen Desaggregation auftritt. Bei hochverdünnten wäßrigen Kolloiden ist die Erscheinung an die Gegenwart mehr oder weniger stark geladener Ionen geknüpft. Bei den Lösungen von Polyacrylsäure-estern in Alkohol muß man nun folgendes annehmen: aus den Arbeiten von H. Meerwein²⁴⁾ ergibt sich, daß die OH-Bindung in den Alkoholen bei Anlagerung an Moleküle unter Bildung von Ansolvosäuren stark saure Eigenschaften annimmt. Daß sich Solvatmoleküle der Polyacrylsäure-ester in alkoholischer Lösung bilden, kann man bei dem Gefriervorgang leicht beobachten, ebenso muß man hierbei annehmen, daß die Anlagerung der Alkoholmoleküle an die großen Molekülkomplexe mit van der Waalsschen Kräften beim Äthanol durch die C_2H_5 -Gruppen (bzw. die entsprechenden Gruppen bei anderen Alkoholen) erfolgt, so daß gewissermaßen eine Ansolvosäure mit zahlreichen OH'-Gruppen resultiert, die mit Rücksicht auf die leichte Deformation der OH-Bindung bei zwischenmolekularer Wechselwirkung eine Ionisierung und damit den sauren Charakter solcher Kolloidlösungen bedingt. Der Desaggregationseffekt unter der Einwirkung tiefer Temperaturen wäre also hier in Analogie zu den hochverdünnten wäßrigen Kolloidlösungen ein Ioneneffekt und so zu erklären, daß auf Grund der interionischen Schwarmbildung eine weitgehende Ordnung der polaren Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Umgebung der einzelnen Kolloide erfolgt. J. J. Trillat²⁵⁾ hat

²⁴⁾ H. Meerwein u. W. Burneleit, B. **61**, 1840 [1928]; vergl. auch G. Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“ Stuttgart, 1937.

²⁵⁾ Ztschr. Physik **64**, 191 [1930]. Für den Hinweis auf diese Arbeiten u. ihre Erörterung sind wir Hrn. Prof. P. Günther zu Dank verpflichtet.

für Fettsäuren und andere Substanzen Orientierungseffekte an Grenzschichten festgestellt und auf die Möglichkeit einer erzwungenen Krystallisation hingewiesen dergestalt, daß man für die Desaggregation einen Einbau der entsprechenden Gruppen in die Lösungsmittelkrystalle annehmen darf, wobei dann u. U. eine Zerstörung der kolloiden Molekülaggregate an den durch Assoziation mit van der Waalsschen Kräften aneinanderhaftenden Stellen erfolgt.

Der Aggregationseffekt wäre demnach auf die van der Waalsschen-, insbesondere Dispersions-Kräfte zurückzuführen, der Desaggregationseffekt auf die elektrostatischen und Dipolkräfte der Ionen.

Für Förderung dieser Untersuchungen sei dem Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft aufrichtig gedankt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werke Ludwigshafen und AGFA, danken wir für die großzügige Bereitstellung des Platten- und Untersuchungsmaterials.

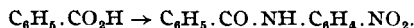
196. Hanns Lettré und Hermann Barnbeck: Zur Isomorphie organischer Verbindungen (IV. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1938.)

In unseren bisherigen Untersuchungen über die Mischkrystallbildung organischer Verbindungen haben wir in erster Linie den Einfluß der Art des Substituenten auf die isomorphe Vertretbarkeit untersucht und weiterhin unsere Aufmerksamkeit auf den Einfluß der Struktur-Isomerie (z. B. in den Kombinationen stellungsisomerer Benzoesäuren) und der räumlichen Anordnung²⁾ gerichtet. Wir haben uns weiter die Frage vorgelegt, welche Rolle die Größe des Moleküls für die Fähigkeit zur Mischkrystallbildung spielt, ob also die bei den Benzoesäuren erhobenen Befunde über die Abhängigkeit von Substitution und Struktur sich in gleicher Weise bei anderen Stoffklassen und vor allem bei Stoffen von größerem Molekulargewicht wiederfinden, da man vielleicht annehmen kann, daß mit wachsender Molekülgröße der Einfluß eines Substituenten auf das gesamte Molekül immer kleiner wird, so daß als Grenzfall eine Art Massen-Isomorphie auftreten könnte.

Einen Schritt in dieser Richtung haben wir getan, indem wir an Stelle der Benzoesäure und der *o*-, *m*- und *p*-Methyl-, Chlor- und Brombenzoesäuren die analogen Kondensationsprodukte mit *p*-Nitroanilin untersuchten:



Wir substituierten also in der Benzoesäure und ihren Derivaten die Gruppierung —COOH durch —CO.NH.C₆H₄.NO₂. Dieser Ersatz der OH-Gruppe vom Gewicht 17 durch die —NH.C₆H₄.NO₂-Gruppe vom Gewicht 137 bedeutet im Durchschnitt annähernd eine Verdoppelung des Molekulargewichtes und der Länge der Benzoesäure-Moleküle. In Tafel 1 sind unsere früheren Befunde an den Benzoesäuren schematisch dargestellt. Die Untersuchung der 10 substituierten Benzoyl-*p*-nitraniline untereinander ergab ein ganz gleichartiges

¹⁾ III. Mittel.: B. 71, 416 [1938].

²⁾ B. 69, 1594 [1936]; Angew. Chem. 50, 581 [1937].