Ueber die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine.

Von Henry R. Procter.

(Eingegangen am 29. Okt. u. 10. Dez. 1910)

Die Untersuchung, die den Gegenstand dieser Abhandlung bildet, wurde 1897 begonnen und ein großer Teil der Experimente wurde 1898 gemeinsam mit Herrn Richard Poget ausgeführt, der, wie wir hofften, an der Herausgabe der Arbeit teilnehmen sollte. Verschiedene Umstände verhinderten jedoch die gemeinsame Vollendung und so wurde die Arbeit unter verschiedener Assistenz mit Unterbrechungen bis heute weitergeführt; obwohl noch manche Fragen ungelöst bleiben müssen, scheint es im Hinblick auf das gegenwärtig herrschende Interesse für Fragen der Kolloidchemie wünschenswert, mit der Veröffentlichung des bis jetzt Vollendeten nicht länger zu zögern.

Die Untersuchung wurde in der Hoffnung unternommen, daß das Studium verhältnismäßig einfacher Fälle kolloider Quellung und Entquellung einiges Licht auf das komplizierte Phänomen des Gerbprozesses werfen würde; besonders aber sollten die sehr merkwürdigen Resultate der Behandlung der Häute mit Säuren und Salzen, die als „Pickeln“ bekannt ist, und die mineralischen Gerbprozesse, bei denen man Säuren und Salze verwendet, aufgeklärt werden; aber bei weiterem Fortschreiten unserer Versuche zeigte es sich, daß viel wichtige wissenschaftliche Gebiete berührt werden mußten, die in ihrer Gesamtheit die ganze Theorie der Quellung der Kolloide einschließen.

Der Prozeß des Pickelns besteht im wesentlichen in der Behandlung der Haut mit einem sehr verdünnten Bad von Schwefelsäure, in dem die Bindegewebsfasern stark anschwellen, und im darauffolgenden Eintauchen in eine konzentrierte Neutralsalzlösung, in der dann nicht nur die Schwellung verschwindet, sondern die Fasern auch stark entwässert werden, so daß sich die Haut in eine Art Leder verwandelt. Da ohne vorhergehende Säurebehandlung sogar gesättigte Kochsalzlösungen keine dehydratisierende Wirkung haben, erscheint der obige Befund auf den ersten Blick unverständlich.

Der Quellungsprozeß wird bei der Haut durch ihre anatomische Struktur kompliziert, die es gestattet, Flüssigkeiten nicht nur durch

kolloide Quellung, sondern auch kapillar in den Zwischenräumen zwischen den Fasern aufzunehmen, und es war klar, daß quantitative Untersuchungen erst dann gemacht werden konnten, wenn Mittel gefunden waren, diese beiden Vorgänge zu trennen. Glücklicherweise verhält sich Gelatine in bezug auf die Quellung zumindest qualitativ identisch mit Hautfasern, und die nahe chemische Verwandtschaft der beiden Stoffe rechtfertigt die Annahme, daß dabei die gleichen chemischen Affinitäten wirken, während durch die Abwesenheit einer Struktur kapillare Adsorption ausgeschlossen ist. Vergleichende Experimente bestätigten diese angenommene Gleichheit des Verhaltens; da die diesbezüglichen Versuche nur als vorbereitende Untersuchungen gedacht waren, wurde die gewöhnliche, im Handel erhältliche, dünnplattige Gelatine verwendet. Aus demselben Grunde und um eine Komplizierung der Arbeit zu vermeiden, wurden geringe Aenderungen der Laboratoriumstemperatur und andere sekundäre Störungen, wie anhaftende Feuchtigkeit, nicht berücksichtigt und es wurde eine Arbeitsmethode gewählt, die ein verhältnismäßig schnelles Arbeiten ermöglichte: Platten von dünner französischer Gelatine der reinsten Sorte wurden in lufttrockenem Zustande in Teile von etwa 1 g Gewicht geschnitten, in die betreffenden Lösungen gelegt und, nachdem sie soweit wie möglich von anhaftender Feuchtigkeit befreit worden waren, die Gewichtszunahme bestimmt; sodann wurde sowohl die Gelatine als die rückständigen Lösungen auf ihren Säure- und Salzgehalt analysiert und das Ganze auf aschenfreie, bei 110° getrocknete Gelatine und auf Milligramm-Moleküle Elektrolyte pro Gramm Gelatine bezogen. Die lufttrockene Gelatine enthielt bei den früheren Versuchen 16,07 Proz. Feuchtigkeit, die praktisch konstant blieb, da die Gelatine in verstopften Flaschen aufbewahrt wurde, und 1,19 Proz. Asche, die hauptsächlich aus Kalk und Spuren von Sulfiden und Phosphaten bestand. Es war also wohl eine Knochengelatine. Für alle früheren Versuche war dieselbe Gelatine verwendet worden, doch für einige der späteren Versuche gelangten andere Gelatinen derselben Art aber nicht von genau der gleichen Zusammensetzung zur Verwendung. Dies mag einige Variationen zwischen verschiedenen Versuchsserien erklären, während die einzelnen Versuchsreihen in der Regel sehr übereinstimmende Kurven ergeben.

Die Quellung von Gelatine in Wasser.

Wieweit eine Gelatine in kaltem Wasser bei einer gegebenen Temperatur quellen kann, ist zum großen Teil eine spezifische Eigen-

schaft der einzelnen Sorten, die beeinflußt wird durch den Gehalt an Produkten teilweise hydrolysierter Gelatine, wie sie in der käuflichen Gelatine immer vorhanden sind. Ihre Bildung läßt sich tatsächlich nicht vollkommen vermeiden, da sie immer in gewisser Menge entstehen, wenn die Gelatinegallerte bis zum Schmelzen erhitzt wird, und sie sind unzweifelhaft die Hauptursache der Variationen im Charakter der Gelatinereaktionen, die der sogenannten „Vorgeschichte“ der Gelatine zugeschrieben werden. Spuren löslicher Elektrolyte wirken übrigens gleichfalls, und zwar osmotisch, vielleicht aber auch chemisch auf sie ein. Daß Gelatine und andere gelatinöse Substanzen nicht bis zur Unendlichkeit quellen, sondern bloß kolloide Lösungen bilden, wie Gummi und Dextrin, ist auf die feste, aber elastische Struktur zurückzuführen, die sich beim Erstarren bildet und deren Kohäsion schließlich der Adhäsion zwischen Gelatine und Wasser das Gleichgewicht hält. Unter diesen Umständen war es nicht unwahrscheinlich, daß das Quellungsmaximum einer gegebenen Gelatine von dem Volumen des im Moment des Erstarrens entstandenen strukturierten Körpers abhängig sei; gewiß war dies bei folgendem Experiment der Fall.

Lösungen mit einem Gehalt von ungefähr 5, 10 und 20 Proz. lufttrockener Gelatine wurden in Glasröhren gebracht, der bequemerer Handhabung wegen auf Drahtspiralen, wurden dann einige Tage lang im trockenen Luftstrom getrocknet, dann gewogen, hernach bei Laboratoriumstemperatur in Wasser gebracht und in Intervallen immer wieder gewogen. Wenn man das Gewicht vollständig trockener Gelatine als Einheit nimmt, waren die absorbierten Wassermengen folgende:

Tabelle 1
Absorption von Wasser durch Gelatine

	5 proz. Gelatine	10 proz. Gelatine	20 proz. Gelatine
Lufttrockene Gelatine	0,1	0,1	0,2
Trockene Gelatine			
nach 24 stündigem Liegen im Wasser	8,4	4,3	3,7
„ 72 „ „ „	11,7	6,0	5,1
„ 96 „ „ „	12,6	6,5	5,4
„ 120 „ „ „	13,2	6,9	5,5
„ 144 „ „ „	13,6	7,2	5,7
„ 168 „ „ „	14,6	7,7	5,8
Ursprüngliche, nichtgetrocknete Gelatine	23,2	11,1	5,0

• Wie aus diesen Zahlen und noch deutlicher aus der graphischen Kurve ersichtlich ist, hat das ursprüngliche Erstarrungsvolumen bedeutenden Einfluß auf die maximale Quellung, ist aber sicher nicht die einzige entscheidende Ursache.

Wirkung von Alkohol auf Gelatinegallerte.

Es ist wohl bekannt, daß die Quellung von Gelatinegallerte durch Behandlung mit alkoholischen Lösungen reduziert werden kann; in absolutem Alkohol wird die Gallerte zu einer harten und trocken aussehenden Masse. Da kein Grund besteht, eine chemische Einwirkung von Alkohol auf Gelatine anzunehmen, die beim Einwirken von Wasser wieder ihre gewöhnliche gallertartige Konsistenz annimmt, so erscheint die Alkoholwirkung günstig für das Studium der Wirkung rein physikalischer Kräfte auf Gelatine. Gelatine ist praktisch vollständig unlöslich in absolutem oder verdünntem kalten Alkohol, und umgekehrt sind sogar ganz schwache Gallerten für alkoholische Lösungen semipermeabel. Wird Alkohol in eine poröse Zelle gebracht, die mit Gelatine belegt ist, so entwickelt er einen bedeutenden osmotischen Druck, und große Mengen von Gelatinegallerte, die durch Alkohol dehydratisiert werden, absorbieren kaum etwas von ihm.

Um einen Begriff von der Wirkung des Alkohols auf die Quellung zu bekommen, wurden gewogene Mengen von lufttrockener dünnplattiger Gelatine in eine Reihe von Mischungen von Wasser und Alkohol gebracht, 24 Stunden darin belassen, dann wieder für 24 Stunden in frisch hergestellte, gleichzusammengesetzte Lösungen gebracht. Diese Zeit hatte sich in vorausgegangenen Versuchen ausreichend zur Herstellung des praktischen Gleichgewichts erwiesen. Die Gelatine wurde dann getrocknet und gewogen, um die Quellung zu bestimmen; dann wurde das Gewicht des rückständigen Alkohols bestimmt und sein Prozentgehalt nach den gewöhnlichen Tabellen berechnet; die Gelatinestückchen wurden in heißem Wasser gelöst und diese Lösung destilliert, bis das Destillat 25 ccm betrug; aus dem Gewicht des Destillates wurde der Alkoholgehalt der Gelatine bestimmt. Nur bei Verwendung von 100 prozentigem Alkohol betrug das Gewicht des Destillates 0,999 oder gar nur 0,9979, so daß der hier nachgewiesene Alkohol sehr leicht nur der Oberfläche der Gelatine adhärirt haben kann; es müssen exaktere Arbeitsmethoden gefunden werden, damit eine Löslichkeit des Alkohols in Gelatine nachgewiesen werden könne, obwohl es möglich erscheint, daß von nahezu dehydratisierter Gelatine etwas Alkohol aufgenommen wird.

Es wurde noch eine zweite Serie dieser Versuche in gleicher Weise ausgeführt, bei der die Gelatine vor der Behandlung mit alkoholischen Lösungen 24 Stunden lang in Wasser quellen gelassen worden war. Die Resultate, die dann unten angeführt werden, sind nahezu vollständig mit denen der ersten Serie übereinstimmend, nur daß bei 90 und 100 Proz. Alkohol das Gleichgewicht nicht erreicht worden zu sein scheint. Es konnte kein Eindringen des Alkohols in die Gelatine nachgewiesen werden, das Gewicht des Destillates betrug zwischen 0,9996 und 1. Das Gleichgewicht scheint vollständig umkehrbar zu sein.

Tabelle 2 und Figur 1 zeigen das Gewicht der gequollenen Gelatine, bezogen auf 1 g Trockengewicht. Es ist zu bemerken, daß der Verlauf der Kurve ein vollständig regelmäßiger ist. Das Gewicht der Gelatine, die in absolutem Alkohol war, ist etwas geringer als das Gewicht der nicht vorbehandelten lufttrockenen.

Tabelle 2
Wirkung der Mischungen von Alkohol und Wasser

Urspr. Mischung von „absolutem“ Alkohol und Wasser		Lufttrockene Gelatine		Vorher gequollene Gelatine	
		Alkohol in der Lösung nach dem Versuch	Gewicht von 1 g Trocken- gelatine nach dem Versuch	Alkohol in der Lösung nach dem Versuch	Gewicht von 1 g Trocken- gelatine nach dem Versuch
		Prozent	g	Prozent	g
100	—	99,04	1,20	92,63	1,84
90	10	84,08	1,36	81,76	1,80
80	20	73,30	1,50	70,64	1,60
70	30	—	—	60,88	1,68
60	40	51,56	1,70	48,73	1,96
50	50	43,04	2,24	39,80	2,36
40	60	33,22	2,86	30,84	2,52
30	70	24,46	3,14	22,77	3,06
20	80	16,20	3,72	15,17	4,42
10	90	7,93	5,72	7,42	5,96
—	100	—	7,23	—	7,23

Es ist natürlich unmöglich, den osmotischen Druck von Alkohol in so konzentrierten Lösungen, wie sie hier verwendet wurden, theoretisch zu berechnen; die Kurve ist jedoch so, wie sie zu erwarten ist, wenn ein osmotischer Druck auf eine Materie wirkt, die selbst eine gewisse Elastizität hat, und es scheint also kein Grund vorhanden

Fig. 1 (zu Tab. 2)

Ordinate:

Gewicht von 1 g Trockengelatine nach dem Versuch.

Abszisse:

Alkoholgehalt der Lösung nach dem Versuch in Prozenten, und zwar:

× = Lufttrockene Gelatine; ○ = Vorher gequollene Gelatine.

zu sein, andere Kräfte zur Erklärung heranzuziehen. Wahrscheinlich wäre durch unabhängige Bestimmung der osmotischen Drucke in alkoholischen Lösungen ein Mittel gegeben, um die Elastizität der Gelatine zu bestimmen. Wenn man die geringe Anziehung zwischen Alkohol und Gelatine vernachlässigt, so ist das Gleichgewicht wahrscheinlich

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kohäsive Affinität der Gelatine} \\ \text{Affinität des Alkohols für Wasser} \end{array} \right\} = \begin{array}{l} \text{Affinität der Gelatine} \\ \text{für Wasser.} \end{array}$$

Das ist natürlich nur ein umgekehrter Weg, um das Phänomen vom osmotischen Gesichtspunkt darzustellen, da ja osmotische Drucke kinetische „Partialdrucke“ sind und als „negative innere Drucke“ des Lösungsmittels bezeichnet werden können, geradeso wie in einer Mischung von Luft und Wasserdampf bei dem Druck einer Atmosphäre der Luftdruck in der Mischung durch den des Wasserdampfes herabgesetzt wird, der also einem Minus an atmosphärischem Druck äquivalent ist.

Obwohl Alkohol erwärmte Gelatinelösungen präzipitiert, wenn er ihnen in großer Menge beigelegt wird, kann er doch in geringeren

Mengen beigemischt werden, ohne eine solche Trennung hervorzurufen, und es setzt sich dann eine scheinbar homogene Gallerte ab, die, wenn Alkohol in Gelatine unlöslich ist, tatsächlich aus einer Alkohol-Wasserlösung bestehen muß, deren Konzentration dem eben besprochenen Gleichgewichtszustand entspricht, und die in Form einer Emulsion in einem Gelatine-Medium eingeschlossen ist. Eine derartige Emulsion müßte in Wasser stärker quellen, als eine reine Gelatine, da nicht nur die Gelatine so viel Wasser aufnehmen wird, daß sie ihr Quellungsmaximum erreicht, sondern auch die alkoholischen Emulsionspartikel verdünnt werden müssen und einen äußerlichen Druck auf die Gelatine-masse ausüben würden. Wäre die Wirkung des Alkohols auf die Gelatine, die Absorptionsfähigkeit der Gelatine zu vermindern, aber chemischer Natur, so würde die Quellung in jedem Fall verringert, ob nun der Alkohol von außen zugeführt würde, oder ob er schon in der Mischung gegenwärtig wäre. Diesbezüglich wurde nun experimentell gefunden, daß von zwei ziemlich konzentrierten Gelatinen gleicher Stärke, deren eine mit Wasser allein, die andere mit einer Mischung von Wasser und Alkohol bereitet war, die letztere viel stärker quoll, was den Emulsionscharakter alkoholischer Gelatine bestätigt. Es ist nahezu sicher, daß solche Gelatine die mikroskopisch zelluläre Struktur zeigen würde, die O. Bütschli und J. M. van Bemmelen den Gelatinen im allgemeinen zuschreiben.

Die Wirkung von Säuren auf Gelatine.

Es ist wohlbekannt, daß gelatinöse Fasern durch alle verdünnten Säuren, wenn sie genügend ionisiert sind, zum Quellen gebracht werden, obwohl sehr schwache Säuren, wie Borsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, nur eine geringe quellende Wirkung haben; dasselbe gilt für viele der schwächeren organischen Säuren.

Die Wirkung auf Gelatine ist die gleiche. Eine Gelatine, die das Sieben- oder Achtfache ihres eigenen Gewichtes an reinem Wasser aufnimmt, kann mehr als das 50 fache ihres Gewichtes aus einer stark verdünnten Salzsäure aufnehmen. Bei unseren sehr detaillierten Versuchen wurde Salzsäure verwendet, als eine hochionisierte und typisch einbasische Säure, die sich sowohl azidimetrisch als durch Silbernitrat leicht bestimmen ließ. Ein weiterer Grund für diese Wahl war, daß, obwohl beim gewöhnlich geübten Vorgang des Pickelns Schwefelsäure in Verbindung mit einem Ueberschuß an Kochsalz zur

Verwendung gelangt, die eigentlich wirksame Säure doch nur Salzsäure sein kann; und da sich durch diese und Salz allein ausreichendes Pickeln erreichen läßt, so war prinzipiell nichts dadurch zu gewinnen, daß man das Gleichgewicht durch Gegenwart von Schwefelsäure und Sulfaten gestört hätte.

Die allgemeine Versuchsmethode war der schon beschriebenen ähnlich. Stücke von lufttrockener Plattengelatine von ungefähr 1 g Gewicht, deren Gehalt an trockener aschenfreier Gelatine bekannt war, wurden für 48 Stunden in Säurelösungen gebracht, deren Menge und Konzentration bekannt war; diese Zeit erwies sich als ausreichend zur Erlangung eines konstanten Gleichgewichts. Menge und Stärke der rückständigen Lösung wurden azidimetrisch mittels gestellter KOH und Phenolphthalein kontrolliert; die Quellung der Gelatine wurde bestimmt, indem sie nach dem Trocknen gewogen und dann geschmolzen wurde; die absorbierte Säure wurde dann gleicherweise titriert, nachdem durch vorangegangene Experimente festgestellt worden war, daß sich derart die ganze vorhandene Säure bestimmen ließ und daß durch das Schmelzen der Gelatine das Resultat nicht verändert wurde. Geringe Aenderungen dieser Prozedur werden bei Anführung der einzelnen Versuchsserien vermerkt.

In einer der ersten Versuchsreihen war gefunden worden, daß bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die ganze Menge der in der Gelatine vorhandenen Säure, durch Methylorange aber nur ein Teil der Säure angezeigt wurde, obwohl beide Indikatoren für freie Salzsäure gleich empfindlich sind. Es ist daher klar, daß in der Gelatine ein Teil der Säure entweder chemisch oder durch Adsorption gebunden ist, derart, daß er weniger H-Ionen abdissoziiert als der Rest, der sich verhält, als ob er nur in der Gelatine gelöst wäre und natürlich mit dem Grad der Quellung variiert. Um die so eingeführte Komplikation ausschalten zu können, wurde vorerst angenommen, daß die aufgenommene Säure dieselbe Konzentration habe, wie die umgebende Säurelösung, und daß der Ueberschuß, der bei Titration mit Phenolphthalein immer gefunden wurde, an der Gelatine „fixiert“ oder jedenfalls enger mit dieser verbunden sei. Diese „fixierte Säure“ erwies sich gewöhnlich als etwas weniger konzentriert, aber an Menge ungefähr der entsprechend, die wohl durch Phenolphthalein, nicht aber durch Methylorange nachweisbar war und stellt offenbar den durch die Gelatine aufgenommenen Säureüberschuß dar, obwohl es sich nicht genau bestimmen läßt, welche Menge der Gelatine anhaftet und welche dem absorbierten Wasser; später wird noch gezeigt werden,

daß die tatsächlich durch die Gelatine absorbierte Säuremenge größer ist, als die so nachgewiesene. Dennoch bietet die Kenntnis der so bestimmten „fixierten Säure“ ein geeignetes Mittel, den Charakter der Absorptionen vergleichen zu können, und deshalb ist sie in den Tabellen angeführt.

Tabelle 3
Gelatine und Salzsäure

Versuchsreihe und Nr.	Milligramm-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthalein)	Gewicht der durch 1 g Trockengelatine absorbiert. Lösung	Milligramm-Mole HCl von 1 g Trockengelatine absorbiert (Phenolphthalein)	Milligramm-Mole HCl von 1 g Trockengelatine absorbiert (Methylorange)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure	Konzentration der von 1 g Trockengelatine adsorbierten, durch Methylorange nicht mehr angezeigten Säure
	a	b	c	d	c-a b	c-d
XXVI 1	0,2692	18,25	5,780	—	0,867	—
XXVI 2	0,2089	17,72	4,460	—	0,758	—
XXVI 3	0,1546	18,23	3,613	—	0,795	—
XX 1	0,1425	21,70	3,798	—	0,706	—
XX 2	0,1250	21,35	3,400	—	0,731	—
X 1	0,1066	23,87	3,291	2,413	0,746	0,878
XXVI 4	0,1009	21,84	3,060	—	0,856	—
X 2	0,0879	25,27	2,989	2,074	0,768	0,915
X 3	0,0655	26,98	2,527	1,680	0,759	0,847
X 4	0,0548	29,56	2,392	1,568	0,772	0,824
XXVI 5	0,0483	31,33	2,387	—	0,874	—
X 5	0,0331	34,80	1,937	1,126	0,778	0,811
X 6	0,0134	45,31	1,431	0,609	0,824	0,822
X 7	0,0096	50,43	1,319	—	0,835	—
X 8	0,0060	54,16	1,176	—	0,851	—
XX 3	0,0028	45,38	0,963	—	0,834	—
X 9	0,0024	54,67	0,954	—	0,823	—
X 10	0,0006	35,27	0,622	—	0,601	—

Tab. 3 (vgl. Fig. 2) faßt Resultate aus mehreren Versuchsreihen zusammen (die römischen Ziffern in der ersten Kolonne zeigen die Versuchsreihe an). Diese Experimente wurden größtenteils in den Jahren 1899 und 1900 an einem Muster französischer Gelatine ausgeführt, die meisten Titrationen machte damals Herr R. P o g e t. Tab. 4 (vgl. Fig. 2) bringt Versuche, die erst kürzlich ausgeführt wurden, mit geringen Aenderungen der Methode, wie sie die Erfahrung gelehrt hatte; die dabei verwendete Gelatine hatte mehr Säurecharakter und scheinbar eine stärkere Ko-

Fig. 2 (zu Tab. 3 und 4)

Abszisse: Mg-Mole HCl in 1 g Lösung.

Ordinate: + = Resultate aus Tab. 3; o = Resultate aus Tab. 4.

häsion, da die maximale Quellung in allen Fällen geringer ist, obwohl der Charakter der Kurven und die Lage der Maxima im allgemeinen gute Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten zeigt. Besonders bei den schwächeren Konzentrationen in Tabelle 4 wird durch die sauren Eigenschaften der Gelatine eine gewisse Zweideutigkeit ver-

Tabelle 4. Gelatine und Salzsäure

Versuchs- reihen und Nr.	Mg.-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der v. 1 g Trocken- gelatine adsor- bierten Lösung g	Mg.-Mole HCl v. 1 g Trocken- gelatine adsorbiert (Phenolphthal.)	Mg.-Mole HCl in 1 g Lösung (Methyl- orange)	Mg.-Mole HCl v. 1 g Trocken- gelatine adsorbiert (Methylorange)	c—e	Überschüssige v. 1 g Trocken- gelatine ad- sorbierte HCl in Mg.-Molen (Phenolphthal.)	Überschüssige v. 1 g Trocken- gelatine ad- sorbierte HCl in Mg.-Molen (Methylorange)
	a	b	c	d	e	c—e	c—ab	c—db
β 1	0,2217	17,63	4,790	0,2193	3,875	0,915	0,876	0,915
2	0,1982	18,12	4,332	0,1964	3,203	1,129	0,734	0,773
3	0,1755	18,74	4,089	0,1733	2,901	1,188	0,793	0,841
4	0,1533	19,92	3,875	0,1516	2,706	1,169	0,817	0,855
5	0,1306	20,74	3,485	0,1286	2,415	1,170	0,770	0,818
6	0,1018	22,75	3,252	0,1066	2,064	1,188	0,788	0,827
7	0,0861	25,13	2,901	0,0814	1,752	1,149	0,733	0,793
8	0,0644	28,23	2,414	0,0625	1,480	0,934	0,593	0,650
9	0,0403	31,65	2,045	0,0386	1,111	0,934	0,763	0,823
10	0,0171	40,81	1,519	0,0154	0,565	0,944	0,821	0,890
α 1	0,0152	30,10	1,315	0,0142	0,610	0,705	0,857	0,888
2	0,0129	32,28	1,298	0,0120	0,498	0,800	0,881	0,890
3	0,0107	37,79	1,268	0,0098	0,520	0,748	0,899	0,903
4	0,0084	38,37	1,196	0,0076	0,409	0,787	0,874	0,904
5	0,0060	36,12	1,096	0,0054	0,352	0,744	0,877	0,901
6	0,0041	37,94	1,016	0,0035	0,352	0,664	0,862	0,883
7	0,0023	33,49	0,860	0,0018	0,194	0,666	0,783	0,793
8	0,0015	31,15	0,751	0,0010	0,194	0,751	0,704	0,720
9	0,0012	26,54	0,685	0,0007	0,194	0,685	0,655	0,668
10	0,0006	18,36	0,467	0,0001	0,194	0,467	0,457	0,466
11	0,0004	9,17	0,304	0,0001	0,194	0,304	0,300	0,304

ursacht; diese Säuerung der Gelatine ist hauptsächlich auf die darin vorhandenen Bisulfate zurückzuführen, deren Menge bis zu 0,282 Milligrammole pro Gramm anstieg, und die durch Phenolphthalein, nicht aber durch Methylorange angezeigt wurden; von ihnen diffundierte zumindest ein Teil in die äußere Lösung und beeinflusste deren aus Phenolphthaleintitrationen berechneten molekularen Säuregehalt; aber auf die „fixierte“ Säure konnten sie wohl schwerlich großen Einfluß haben. Es wurden deshalb Bestimmungen der Konzentration der äußeren Lösung mittels Methylorange gemacht, die gewiß die ganze in Form von HCl vorhandene Säure angibt, und dann wurde mit Hilfe beider Indikatoren die „fixierte“ Säure und die durch die Gelatine absorbierte Säure berechnet.

Bei Besprechung dieser Untersuchungen muß auch einer Arbeit von Wo. Ostwald¹⁾ über die Quellung der Gelatine Erwähnung getan werden, in der er die Quellung von Gelatineplatten in Säuren und Alkalien verschiedener Konzentrationen bestimmt. In beiden Fällen konnte er das Vorhandensein eines Maximums, wie es eben beschrieben wurde, nachweisen; er beobachtete aber bei Anwendung von sehr verdünnten Lösungen auch ein Minimum, von dem in diesen Untersuchungen keine Spur gefunden werden konnte. Wo. Ostwald selbst schreibt dies ebenfalls der ursprünglich sauren Reaktion der Gelatine zu, und das ist wahrscheinlich korrekt, da die sauren Eigenschaften gewöhnlich von Bisulfaten herrühren, die starken Basen gegenüber sauer, starken Säuren gegenüber alkalisch sind, und deren Neutralisation in beiden Fällen wahrscheinlich die ursprüngliche Quellung in Wasser vermindern würde. Die von ihm verwendeten Platten waren viel dicker (3-4 mm im Vergleich zu ungefähr 0,25 mm) als die in meinen Versuchen verwendeten, so daß es zweifelhaft ist, ob überhaupt ein vollkommenes Gleichgewicht in seinen Versuchen erreicht wurde.

In Tabelle 5 sind die Resultate einer Versuchsserie enthalten, die ausgeführt wurde, um die Umkehrbarkeit des Gleichgewichts Gelatine-Säure-Wasser zu prüfen. Die Gelatine wurde 48 Stunden lang in einer Lösung aufquellen gelassen, deren Konzentration, wenn das Gleichgewicht erreicht war, 0,2253 Millimole betrug, dann für 24 Stunden in Lösungen von verschiedener (geringerer) Konzentration gebracht. Diese zweite Zeit scheint nicht vollkommen ausreichend

¹⁾ Wo. Ostwald, „Ueber den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Quellung der Gelatine“. Archiv für die ges. Physiol. 108 (1905).

zur Wiedererlangung des Gleichgewichts gewesen zu sein, doch besteht kein Grund, anzunehmen, daß die Adsorption nicht vollkommen umkehrbar sei. Die geringe Konzentration der „fixierten Säure“, die berechnet wurde, indem man die als adsorbiert berechnete Säure von der absorbiert gefundenen abzieht, ist einigermaßen bemerkenswert, und es ist bedauerlich, daß in dieser Serie keine Parallelbestimmungen mit Methylorange gemacht wurden. Es wären ja verschiedene Erklärungen möglich, aber es wird wohl am besten sein, die Diskussion aufzuschieben, bis weitere Untersuchungen vorliegen. Die Proben, die nur 48 Stunden mit einer Lösung behandelt wurden, sind in bezug auf „fixierte“ Säure normal.

Tabelle 5

Gelatine, die 48 Stunden hindurch in HCl von ungefähr 0,275 Milligrammols pro Gramm quellen gelassen worden war; Nr. 4—16 kamen hierauf für 24 Stunden in schwächere Lösung.

Versuchsreihe Nr.	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der von 1 g Trockengelatine absorb. Lösung	Mg-Mole HCl von 1 g Trocken- gelatine absorb. (Phenolphthal.)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	$\pm a$	b	c	$c - a b = f$
1	0,2253	20,33	5,411	0,830
2	0,2253	20,14	5,411	0,873
3	0,2253	21,18	5,506	0,734

Darauf 24 Stunden in schwächeren Lösungen

4	0,2333	22,00	5,683	0,541
5	0,2146	21,61	5,125	0,488
6	0,1950	21,10	4,616	0,502
7	0,1754	22,77	4,567	0,573
8	0,1561	23,44	4,247	0,615
9	0,1383	25,04	4,039	0,576
10	0,1182	24,37	3,531	0,650
11	0,0984	26,89	3,218	0,571
12	0,0807	27,90	2,944	0,692
13	0,0629	28,94	2,465	0,644
14	0,0526	29,33	2,220	0,673
15	0,0476	32,87	2,230	0,667
16	0,0462	31,18	2,083	0,643

Obwohl von dieser etwas rohen Versuchsmethode keine exakten quantitativen Resultate zu erwarten waren, ist es klar, daß die graphischen Darstellungen der Versuche aus den Tabellen 3 und 4, in Fig. 2,

die Kurven eines regelmäßigen Gleichgewichts darstellen, das für die verschiedenen Serien der Untersuchung nahezu gleich bleibt; die experimentellen Fehler sind nicht größer, als es zu erwarten war, wenn man den Einfluß verschiedener nicht bestimmter Faktoren in Betracht zieht, wie die Kohäsionselastizität der Gelatine, und die außerordentlich geringen Kräfte, die in der Nähe des Quellungsmaximums bereits als bemerkenswerte Volumsänderungen zum Ausdruck kommen. Der nach einer bestimmten Konzentration annähernd horizontal verbleibende Verlauf der Kurve der „fixierten Säure“ legt den Gedanken sehr nahe, daß es sich eher um einen bestimmten, obwohl stets hydrolystierenden chemischen, als um einen wirklichen physikalischen Komplex handelt; ferner weisen die Bestimmungen der „fixierten Säure“ aus der Differenz der Reaktionsänderungen des Phenolphthaleins und Methylorange auf einen deutlichen Unterschied der H-Ionen-Konzentrationen in der Nähe des betreffenden Punktes hin. Dafür ist das sehr deutliche Maximum des Quellungsvolumens (S) beweisend, und dieses folgt natürlich aus der Kombination der zwei gewöhnlichen Kurven, der „Gesamtsäure“ pro Gramm Gelatine (a) und der „fixierten Säure“ (f) entsprechend der Formel $S = \frac{a - f}{x}$, wobei x die Konzentration der äußeren Lösung bedeutet, entsprechend der Kolumne a der Tabellen.

Ueber die anderen Säuren liegen nur wenige Versuche vor. Mit schwachen Säuren, z. B. Essig- und Milchsäure war kein distinktes Quellungsmaximum zu beobachten, die Adsorption der Flüssigkeit nahm eben mit der Konzentration zu, bis die Lösung der Gelatine begann. Die Ameisensäure zeigte ein Maximum bei einer Konzentration von zirka 0,07 Grammolen im Liter, aber es ist weniger deutlich, und der Anstieg zum Maximum ist vor allem viel allmählicher als bei der Salzsäure. Da schwächere Säuren also kein Zurückgehen der Quellung bewirken, kann man eine größere totale Quellung erreichen, wenn man die Lösung mit Essig- und vielleicht auch mit Milchsäure konzentriert, als wenn man es mit Salzsäure tut, obwohl in dem letzteren Fall ja ganz sicher eine stärkere Auflösung und vielleicht auch Strukturveränderungen der Gelatine eintreten.

Die Fixation der Säure kann man mittels der Methylorange-methode nur bei den stärksten Säuren untersuchen, wenn man aber die adsorbierte Lösung als gleich konzentriert mit der äußeren ansieht, dann erhält man für die Adsorption Figuren, die für Essigsäure von mittlerer Konzentration etwas niedriger und für Milch- und Ameisen-

säure ungefähr gleich oder eine Spur höher sind, als bei der Salzsäure. In höheren Konzentrationen ist die gesamte adsorbierte Säuremenge so groß, daß experimentelle Fehler die Bestimmung der fixierten Säure undeutlich und unregelmäßig machen, und die Werte steigen von den niedrigsten Konzentrationen zu einem bestimmten Mittelwert viel allmählicher als bei den starken Säuren.

Ueber die Schwefelsäure liegen nur wenige Bestimmungen vor, die alle darauf hinweisen, daß sie in einer niedrigen Konzentration ein Quellungsmaximum bildet, das noch nicht genau bestimmt wurde und die „fixierte Säuremenge“ ist gleichfalls etwas größer. Zur Bestimmung der „fixierten Säure“ sind Methylorangeversuche nicht gemacht worden; da der Farbwechsel bei diesem Indikator aber sehr allmählich ist, so sind wohl Untersuchungen durch bloße Titration ziemlich grob, und wir haben uns vorgenommen, dieser Frage mittels der Untersuchung der Ionisationskonstanten näher zu kommen.

Die folgenden Tabellen 6—9 enthalten die Resultate der Versuche mit den eben besprochenen Säuren.

Tabelle 6
Gelatine und Essigsäure

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	Mg-Mole HCl von 1 g Trocken- gelatine adsorb. (Phenolphthal.)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c—ab=f
XV 1	0,1050	46,97	5,570	0,638
2	0,0873	44,29	4,520	0,653
3	0,0693	43,90	3,747	0,705
4	0,0513	37,27	2,527	0,615
5	0,0340	32,98	1,679	0,558
6	0,0161	25,36	0,874	0,466

Andere Gelatinesorte:

A 1	1,0050	62,97	62,54	0,74
2	0,5083	57,28	32,05	2,93
3	0,2062	51,14	11,50	0,95
4	0,1011	44,68	5,127	0,61
5	0,0805	33,89	3,398	0,67
6	0,0512	28,81	2,042	0,395
7	0,0216	20,56	0,917	0,473
8	0,0110	17,35	0,954	0,407

Tabelle 7
Gelatine und Milchsäure

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	Mg-Mole HCl von 1 g Trocken- gelatine adsorb. (Phenolphthal.)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c—ab=f
XVII 1	0,1047	52,73	6,284	0,764
2	0,0684	48,63	4,124	0,798
3	0,0321	48,19	2,397	0,825
4	0,0048	26,98	0,673	0,543

Tabelle 8
Gelatine (andere Sorte) und Ameisensäure

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	Mg-Mole HCl von 1 g Trocken- gelatine adsorb. (Phenolphthal.)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c—ab=f
B 1	0,9918	47,90	48,01	0,48
2	0,5196	49,74	26,16	0,31
3	0,1910	53,95	11,33	0,97
4	0,0786	55,92	5,236	0,838
5	0,0511	55,47	3,669	0,834
6	0,0196	47,31	1,640	0,711
7	0,0146	41,40	1,064	0,464

Tabelle 9
Gelatine und Schwefelsäure

Versuchs- serie und Nr.	$\frac{1}{2}$ Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenolphthal.)	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	$\frac{1}{2}$ Mg-Mole HCl von 1 g Trocken- gelatine adsorb. (Phenolphthal.)	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c—ab=f
XVI 1	0,1055	20,17	3,178	1,050
2	0,0685	20,85	2,469	1,041
3	0,0303	25,27	1,855	1,089
4	0,0024	31,65	0,944	0,868

In Tabelle 10 (XXIX, 1—3) sind einige wenige Untersuchungen an der Schafhaut registriert, aus denen hervorgeht, daß auch hier ein Quellungsmaximum besteht, indem schwächere Lösungen mehr quellend wirken als stärkere und daß die Menge der „fixierten Säure“

ungefähr dieselbe ist wie bei der Gelatine. Die Haut war auf die gewöhnliche Weise enthaart worden, entkalkt, bei 80° getrocknet und ins Wasser getaucht, bis sie weich wurde.

Tabelle 10
Schaffell, bei 80° C getrocknet, und Salzsäure

Versuchs- serie u. Nr.	Originallösung		Mg-Mole HCl in der Lösung	Gewicht der von der Haut ad- sorbierten Lösung	Mg-Mole HCl von 1 g Haut adsorbiert	Konzentration der v. 1 g Haut „fixierten“ Säure
	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung	Mg-Mole NaCl in 1 g Lösung				
			a	b	c	c - a b = f
XXIX 1	0,1466	—	0,1386	10,38	2,176	0,737
2	0,0488	—	0,0466	10,76	1,236	0,735
3	0,0073	—	0,0024	19,31	0,467	0,421
XXX 1	0,1807	3,00	0,1665	5,95	2,389	1,399
2	0,0907	3,01	0,0798	5,70	1,499	1,044
3	0,0378	3,02	—	4,71	0,364	0,364
XXXI 1	0,0692	4,17	0,0580	4,11	1,455	1,217
2	0,0826	1,66	0,0700	4,27	1,315	1,016
3	0,0981	0,48	0,0775	3,93	1,227	0,922

Hier ist es am Platze, auf eine Untersuchung von E. Stiasny¹⁾ einzugehen, der mittels ganz anderer Methoden, als die hier von mir verwendeten, über die Adsorption von Wasser und Säuren durch Hautpulver und Blöße arbeitete. Aus den dort angeführten Daten ist es wohl sehr schwer oder ganz unmöglich, die Menge „fixierter Säure“ zu berechnen, aber in beiden Fällen tritt sehr deutlich ein Quellungsmaximum in schwächeren Konzentrationen auf. Die Resultate der Versuche mit Hautpulver und Blöße zeigen beträchtliche Unterschiede, die E. Stiasny auf den Unterschied im Gewebe zurückführt, deren Grund aber vielleicht zum Teil darin liegt, daß die Zeit zur Einstellung eines vollständigen Gleichgewichtes ungenügend war.

Eine der auffallendsten Tatsachen beim „Pickeln“, die ja auch den Anstoß zu diesen Untersuchungen gab, ist die außerordentliche Dehydratation, die stark konzentrierte Lösungen der gewöhnlichen Salze auf die angesäuerten Hautfasern ausüben ebenso wie auf die angesäuerte Gelatine; angesäuerte Gelatine wird aus ihren warmen Lösungen

¹⁾ E. Stiasny, Ueber negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blöße. Gerber 183 ff. (1909) und Collegium 302 ff. (1909).

durch sie sogar als zusammenhängende Masse gefällt. Durch die gewöhnlichen Salze allein, also an neutralen Hautfasern oder Gelatine, kommen solche Wirkungen nicht zustande, da ja auch gesättigte Salzlösungen die Quellung ein wenig erhöhen: Eine Gelatine, die ungefähr das Achtfache ihres Gewichtes an Wasser adsorbiert, nimmt ungefähr das Elffache aus einer gesättigten Salzlösung und eine noch größere Menge Wasser aus einer Salzlösung mittlerer Konzentration auf. Einige Reihen diesbezüglicher Experimente sind in Tabelle 11 verzeichnet. Einige andere Salze hingegen, besonders Ammoniumsulfat und andere Sulfate, üben, wie man ja längst weiß, eine mächtige dehydrierende Wirkung auf gequollene Gelatine oder auf Haut aus und vermögen sogar Gelatine aus ihren warmen Lösungen als kohärente Masse auszufällen. Mit einer Diskussion dieser Wirkungen der Neutralsalze muß man wohl warten, bis die Wirkungen der Salze in sauren Lösungen besser studiert sein werden; trotzdem aber muß ich darauf hinweisen, daß die Sulfate der schwachen Basen, besonders Ammonium und Zink, am stärksten wirken.

Tabelle 11

Gelatine und verschieden konzentrierte Salzlösungen

Ver- suchs- serie und Nr.	Mg-Mole NaCl in der Lösung	Gewicht der von 1 g trockener Gelatine adsor- bierten Lösung	Mg-Mole NaCl in 1 g vorher gequollener Trockengelatine	Ueberschuß an Salz in bezug auf den aus der adsorb. Lösung berechneten Salzgehalt
1 1	3,633	11,90	47,21	3,98
2	3,035	14,72	48,41	3,73
3	2,383	17,08	41,22	0,52
4	1,665	16,42	27,80	0,46
5	0,876	15,11	13,66	0,42
6	—	8,83	—	—

Es ist gleichgültig, ob die Gelatine oder die Hautfaser zuerst in der Säure quellen gelassen und dann der Salzwirkung ausgesetzt werden, oder ob der Vorgang umgekehrt stattfindet, denn man erhält die gleichen Resultate, wenn man Säure in entsprechender Konzentration zu der Salzgelatine hinzusetzt, und man kann auch pickeln, wenn man eine bestimmte Säuremenge zu den Häuten zusetzt, die in einem stark gesalzenen Wasser liegen, obwohl diese letztere Methode kostspieliger ist. Die wirksamste Säurekonzentration ist größer, als die zur Herbeiführung des Quellungsmaximums nötig ist, da die

Gegenwart von Salzen die Haut oder die Gelatine befähigt, eine größere Säuremenge zu „fixieren“, als sie es in der gleich starken Säurelösung ohne Salz imstande wäre. In Gegenwart von genügend Salz kann man aber auch — und in der Industrie geschieht das gewöhnlich so — einen großen Säureüberschuß verwenden, ohne daß die Resultate merklich beeinflußt werden; doch ist ein großer Ueberschuß unerwünscht, denn er vermindert in verdünnten Salzlösungen die Dehydratation. Einige Wirkungen von angesäuerten Salzlösungen auf Häute sind in Tabelle 10 zusammengefaßt und die Resultate einer großen Zahl von Experimenten über den Einfluß von Salzsäure und Salzen in verschiedenen Konzentrationen auf Gelatine in Tabelle 12 u. 13.

Wenn man diese Resultate mit denen der Tabellen 3—5 vergleicht, in welchen die Resultate mit Salzsäure allein verzeichnet sind, so fällt auf, daß die von 1 g Gelatine adsorbierte Gesamtsäure geringer ist, indem durch die Volumskontraktion, die durch das Salz verursacht wird, ebenso Säure wie Wasser herausgepreßt wird. Andererseits aber ist die „fixierte Säure“, die berechnet wurde, indem man von der gesamten adsorbierten Säure die in dem gleichen Volumen einer wässerigen Lösung enthaltene abzog, auf alle Fälle größer als bei der Salzsäure allein. Daraus kann man aber nicht unbedingt schließen, daß die von der Gelatine wirklich adsorbierte Säuremenge größer ist, wenn Salze zugegen sind, wohl aber, daß die Dissoziation oder Hydrolyse geringer ist. Andererseits kann man daraus aber auch nicht folgern, daß die jedenfalls unbewiesene Annahme unrichtig ist, die Säurekonzentration der adsorbierten Lösung sei der der äußeren gleich. Wenn aber, wie es wahrscheinlich ist, die Konzentration der adsorbierten Lösung wirklich geringer ist, dann wird die „fixierte Säure“ eben zunehmen, wenn die Menge der adsorbierten Lösung abnimmt.

Andererseits aber muß man auch hervorheben, daß die minder ionisierte Säure, wie aus ihrer Unwirksamkeit gegenüber dem Methylorange hervorgeht, relativ und sogar auch absolut weniger ionisiert ist in der salzhaltigen, als in der bloß sauren salzfreien Lösung. Es ist aber auch keineswegs wahrscheinlich, daß das Methylorange vollständig unempfindlich gegenüber der Azidität der Säuregelatine ist; wenn das aber nicht der Fall ist, dann wird die Wirkung der Säuregelatine um so größer sein, je größer die Säurekonzentration in der kontrahierten Gelatine ist, sowie ja das Methylorange durch viele organische Säuren gerötet wird, wenn sie in konzentrierten Lösungen vorhanden sind, aber nur sehr wenig in verdünnten. Jede direkte Einwirkung der Säuregelatine auf Methylorange wird die Menge

Tabelle 12. Gelatine, HCl und NaCl: Variierung der Salzkonzentration bei annähernd gleicher Säurekonzentration: die ursprüngliche Säurekonzentration betrug 0,0921 Mg-Mole pro Gramm Wasser; die Variationen im Säuregehalt sind bedingt durch den Zusatz des Salzes und durch die Adsorption der Säure an die Gelatine während der Versuche.

Ver- suchs- serie u. Nr.	Originallösung		Mg.-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenol- phthalin)	Gewicht der von 1 g Trocken- gelatine adsorbierten Lösung	Mg.-Mole HCl in 1 g vorher gequellener Trockengelate. (Phenolphthal.)	Mg.-Mole HCl in 1 g vorher gequellener Trockengelate. (Methylorange)	Mg.-Mole HCl in 1 g Gelatine (Differenz aus den Titrationen mit Phenolphth. u. Methylorange)	Konzentration der von 1 g Trocken- gelatine "fixierten" Säure	Konzentration des von 1 g Trocken- gelatine ad- sorbierten NaCl
	Mg.-Mole HCl in 1 g Lösung	Mg.-Mole NaCl in 1 g Lösung							
V	1 0,0694	4,127	0,0628	1,251	1,331	—	—	1,252	—0,488
	2 0,0723	3,624	0,0677	2,487	1,337	—	—	1,209	—0,362
	3 0,0757	3,027	0,0696	3,197	1,336	—	—	1,114	—0,561
	4 0,0790	2,376	0,0758	3,667	1,331	—	—	1,053	—0,298
	5 0,0829	1,661	0,0793	2,976	1,270	—	—	1,034	—0,127
	6 0,0871	0,873	0,0834	13,096	1,935	—	—	0,926	—1,104
VI	1 0,0667	4,676	0,0633	1,144	1,313	0,408	0,905	1,241	—1,258
	2 0,0694	4,172	0,0631	1,126	1,317	0,750	0,567	1,246	—0,607
	3 0,0723	3,624	0,0657	1,275	1,280	0,623	0,657	1,196	—0,325
	4 0,0755	3,027	0,0688	1,343	1,249	0,478	0,771	1,157	—0,472
	5 0,0790	2,376	0,0741	1,962	1,255	0,710	0,545	1,110	—0,344
	6 0,0829	1,661	0,0761	2,816	1,278	0,507	0,771	1,064	—0,670
	7 0,0871	0,873	0,0814	10,330	1,831	1,020	0,631	0,990	—0,218
	8 0,0894	0,455	0,0853	19,90	2,638	1,640	0,998	0,941	—0,314
	9 0,0921	—	0,0893	31,56	3,525	2,807	0,718	0,707	—

Anmerkung: Man sollte eigentlich die in dieser Tabelle registrierten Versuche unter Berücksichtigung der entsprechenden Kautelen wiederholen, um sich zu vergewissern, daß die Säure nach Einstellung des Gleichgewichtes wirklich konstant geblieben ist. Ein Vergleich mit Tabelle 13 zeigt jedoch, daß die Veränderungen der Säure nur gering sind, so daß sie auf die Resultate in dieser Tabelle nur einen geringen Einfluss haben dürften.

Tabelle 13. Gelatine, HCl und NaCl. Variation der Säurekonzentration bei annähernd gleichen Salzkonzentrationen; die Säurekonzentration wurde nach Einstellung des Gleichgewichts bestimmt, die Salzkonzentration als Verdünnung der Ausgangslösung berechnet, da ja ihre Adsorption negativ ist und die adsorbierte Menge im Vergleich zur Gesamtkonzentration vernachlässigt werden kann.

Ver- suchs- serie und Nr.	Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (Phenol- phthalein)	Oewicht der von 1 g Trocken- gelatine ad- sorbierten Lösung	Mg-Mole HCl in 1 g Trocken- gelatine (Phenol- phthalein)	Mg-Mole HCl in 1 g Trocken- gelatine (Methyl- orange)	Mg-Mole HCl in 1 g Trockengel. (Differenz aus den Titrationen mit Phenol- phthalein und Methylorange)	Konzen- tration der von 1 g Trocken- gelatine „fixierten“ Säure	Konzen- tration des von 1 g Trocken- gelatine „fixierten“ Salzes
	a	b	c	d	c-d	c-a b	
III 1	0,0832	1,57	1,239	0,229	1,108	1,108	+ 0,784
2	0,0702	1,52	1,228	0,567	0,661	1,121	- 0,064
3	0,0601	1,3	1,257	0,554	0,703	1,175	+ 0,354
4	0,0410	1,64	1,199	0,514	0,685	1,132	- 0,329
5	0,0251	2,05	1,138	0,438	0,700	1,087	- 0,545
6	0,0126	2,05	1,102	0,378	0,724	1,076	- 0,762
VII 1	0,1796	1,54	1,508	0,592	0,916	1,232	- 0,912
2	0,1429	1,58	1,434	0,548	0,886	1,198	- 0,853
3	0,1184	1,52	1,381	0,565	0,816	1,201	- 0,885
4	0,0872	1,60	1,303	0,665	0,638	1,163	- 0,620
5	0,0717	1,58	1,287	0,539	0,748	1,174	- 0,495
6	0,0564	1,58	1,248	0,414	0,861	1,159	- 0,731
7	0,0409	1,50	1,225	0,420	0,805	1,164	- 0,690
8	0,0262	1,50	1,179	0,288	0,891	1,140	- 0,629
9	0,0100	1,57	1,118	0,259	0,839	1,102	—
10	0,0021	1,62	1,095	0,209	0,886	1,091	- 0,735
11	0,0002	3,16	0,728	—	0,727	0,727	- 0,516
12	—	15,78	0,109 ¹⁾	—	0,109	0,109	+ 0,180

Ursprüngliche Konzentration der Salzlösung 3,02 Mole pro Gramm

VIII 1	0,1817	13,62	3,495	2,673	0,822	1,020	—
2	0,1465	12,98	3,028	1,977	1,051	1,127	—
3	0,1154	12,57	2,553	1,558	0,995	1,102	—
4	0,0861	11,63	2,088	1,093	0,995	1,087	—
5	0,0722	10,93	1,842	0,855	0,987	1,052	—
6	0,0570	11,73	1,698	0,871	0,827	1,029	—
7	0,0347	11,52	1,426	0,508	0,918	1,026	—
8	0,0247	10,99	1,295	0,465	0,830	1,024	—
9	0,0096	10,73	1,142	0,221	0,921	1,039	—
10	0,0023	9,81	1,010	0,147	0,863	0,987	—
11	0,0002	10,44	0,684	—	0,684	0,682	—
12	—	11,90	0,103	—	0,103	0,103	—

Ursprüngliche Konzentration der Salzlösungen 0,76 Mole pro Gramm

¹⁾ Diese Azidität ist die Eigenazidität der Gelatine; sie ist hauptsächlich auf Bisulfate zurückzuführen.

fixierter Säure, die auf die angegebene Weise berechnet wurde, vermindern.

Fig. 3 (zu Tab. 12)

Abszisse:
Mg-Mole NaCl in 1 g Lösung.

Ordinate:

× = Mg-Mole HCl in 1 g Trockengelatine; • = Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure; + = Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorbierten Lösung; . = „fixiertes“ Salz.

Fig. 4 (zu Tab. 13, Serie VII)

Abszisse: Mg-Mole HCl in 1 g Lösung (a).

Ordinate:

• = Mg-Mole HCl in 1 g Trockengelatine; + = Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorbierten Lösung (b); . = „fixierte“ Säure; × = „fixiertes“ Salz.

Interessant ist die Tatsache, die aus den Tabellen 12 und 13 hervorgeht, betreffs der Konzentration des „fixierten“ Salzes; dessen Adsorption erscheint nämlich in Gegenwart von Salzsäure immer negativ; die wenigen Ausnahmen sind wohl sicher auf experimentelle Fehler zurückzuführen. Aus den Versuchen in Tabelle 11 ersieht man aber auch, daß die Konzentration des an die Gelatine „fixierten“ Salzes in Abwesenheit von Säuren stets positiv ist. Die Mengen wurden auf folgende Weise berechnet: Man bestimmt den gesamten Chlorgehalt in der Gelatine mittels Silbernitrat und Kaliumchromat und subtrahiert davon die azidimetrisch bestimmte Salzsäuremenge und den gesamten berechneten Chlorgehalt der adsorbierten Lösung. Infolge der großen Gesamtkonzentration der anwesenden Chloride und der verhältnismäßig großen Wirkung des adsorbierten Teils der Lösung kann man für den Verlauf dieser Versuche keine sehr große quantitative Genauigkeit verlangen; immerhin legt er uns aber die Annahme sehr nahe, daß die durch die Gelatine als Salzsäure adsorbierten Chloride auf die Dissoziation der Chlorionen (der Säure und des Salzes) in der Lösung eine entsprechende vermindernde Wirkung ausüben. Es wurde im Zusammenhang mit den Experimenten erwähnt, daß in einzelnen Fällen, wo große Salzmenngen verwendet wurden, die Gelatinestückchen weiß und opak wurden anstatt homogen und transparent; das muß man wohl entweder der Kristallisation von Salz in der Gelatine zuschreiben oder aber der Bildung zellularer oder zumindest heterogener Strukturen, die Lösungen einschließen, die einen anderen Brechungsindex haben, als die umgebende Gelatine. Es ist überaus wahrscheinlich, daß dieser Umstand die Ursache der Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Fixation der Salze ist.

Aus den Kurven in Figur 4 geht hervor, daß der Verlauf der Quellungsabnahme einer Hyperbel entspricht, die mit zunehmender Salzkonzentration sich asymptotisch einem Werte nähert, der etwas über Null liegt.

Es ist ganz klar, daß jede Säure mit ihren entsprechenden Neutralsalzen auf die gequollene Gelatine eine dehydrierende Wirkung ausübt, deren Intensität mit der elektrolytischen Dissoziationskonstante der Säure variiert und mit der Salzkonzentration zunimmt. Die Wirkung von Natriumsulfat in Verbindung mit Schwefelsäure ist allem Anscheine nach ebenso groß, wie die des Natriumchlorids mit Salzsäure in äquivalenten Konzentrationen, während schwache Säuren mit ihren Neutralsalzen viel weniger wirksam sind, obwohl der Effekt auch da sehr deutlich ist, wenn man ihn mit der quellenden Wirkung der

reinen Säuren vergleicht, wie sie in Tabelle 15 und 16 resp. 6 und 8 verzeichnet sind.

Tabelle 14
Schwefelsäure und Natriumsulfat

Versuchs- serie und Nr.	$\frac{1}{2}$ Mg-Mole H_2SO_4 in 1 g Lösung (Phenolphth.)	$\frac{1}{2}$ Mg-Mole Na_2SO_4 in der Aus- gangslösung	Gewicht der von 1 g Trockengelät. adsorbierten Lösung	$\frac{1}{2}$ Mg-Mole H_2SO_4 v. 1 g Trockengelät. adsorbiert (Phenolphth.)	Konzen- tration d. v. 1 g Trockengelät. „fixierten“ Säure
	a		b	c	c - a b
XVIII 1	0,05342	0,8173	7,072	1,573	1,195
2	0,05446	0,6963	9,840	1,629	1,093
3	0,05668	0,5698	12,75	1,872	1,149
4	0,05773	0,4374	14,42	1,901	1,068
5	0,05883	0,2986	15,44	1,992	1,084
6	0,06053	0,1530	35,18	3,033	0,903

Bei den schwächeren Säuren ist der Ueberschuß von adsorbierter Säure gegenüber der aus der Menge der adsorbierten Lösung berechneten, also die „wirklich fixierte Säure“, viel geringer als bei den stärkeren und sehr unregelmäßig; dies gilt vor allem für die schwach ionisierte Essigsäure, deren Ionisation durch die gleichzeitige Anwesenheit der Azetate noch reduziert wird.

Tabelle 15
Gelatine, Ameisensäure und Natriumformiat
(1,33 n Natriumformiatlösung)

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole Säure in 1 g Lösung	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	Mg-Mole Säure von 1 g Trockengelatine adsorbiert	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c - a b
D 1	0,9008	19,45	18,39	0,87
2	0,4955	17,14	9,41	0,62
3	0,2049	15,53	3,79	0,61
4	0,1053	16,04	2,15	0,46
5	0,0824	16,99	1,71	0,31
6	0,0574	15,57	1,23	0,34
7	0,0265	17,07	0,70	0,25
8	0,0172	15,93	0,44	0,17

Tabelle 16 Gelatine, Essigsäure und Natriumazetat
(1,33 n Natriumazetat)

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole Säure in 1 g Lösung	Gewicht der von 1 g Trockengelatine adsorb. Lösung	Mg-Mole Säure von 1 g Trockengelatine adsorbiert	Konzentration der von 1 g Trockengelatine „fixierten“ Säure
	a	b	c	c—ab
B 1	0,9656	20,83	20,64	0,50
2	0,5018	17,64	9,74	0,89
3	0,1991	15,89	3,32	0,16
4	0,1007	14,38	1,56	0,11
5	0,0788	14,20	1,26	0,14
6	0,0526	13,20	0,79	0,10
7	0,0242	12,26	0,39	0,09
8	0,0143	11,05	0,18	0,02

Tabelle 17 Gelatine, Salzsäure und Natriumsulfat

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mol. Säure in 1 g Aus- gangs- lösung	1/2 Mg-Mole Na ₂ SO ₄ in 1 g Aus- gangs- lösung	Mg-Mole Säure in 1 g Lösung (Phenol- phthalein)	Gewicht der von 1 g Trockengel. adsorbierten Lösung	Mg-Mole Säure von 1 g Trockengel. adsorbiert (Phenolphth.)	Konzentration der von 1 g Trockengel. „fixierten“ Säure
			a	b	c	c—ab
XII 1	0,0574	0,8172	0,0560	7,41	1,492	1,067
2	0,0587	0,6963	0,0524	8,79	1,457	0,941
3	0,0601	0,5698	0,0533	8,07	1,513	1,028
4	0,0615	0,4374	0,0558	9,24	1,603	1,035
5	0,0630	0,2986	0,0555	10,03	1,682	1,050
6	0,0645	0,1530	0,0565	11,85	1,766	0,937

Die Konzentration der Ausgangslösung der Säure in Wasser
betrug nur 0,0663 Mole.

Tabelle 18 Gelatine, Essigsäure und Kochsalz

Versuchs- serie und Nr.	Mg-Mole Säure in 1 g Aus- gangs- lösung	Mg-Mole NaCl in 1 g Aus- gangs- lösung	Mg-Mole Säure in 1 g Lösung (Phenol- phthalein)	Gewicht der von 1 g Trockengel. adsorbierten Lösung	Mg-Mole Säure von 1 g Trockengel. adsorbiert (Phenolphth.)	Konzentration der von 1 g Trockengel. „fixierten“ Säure
			a	b	c	c—ab
IX 1	0,0696	4,373	0,0665	1,37	1,166	1,078
2	0,0793	2,371	0,0739	2,65	1,217	1,021
3	0,0874	0,871	0,0839	10,49	1,798	0,918

Die Konzentration der Ausgangslösung der Säure in Wasser
betrug nur 0,0926 Mole.

Tabelle 19
Gelatine, Salzsäure und Kaliumchlorid

Ver- suchs- serie und Nr.	Mg-Mole Säure in 1 g Aus- gangs- lösung	Mg-Mole KCl in 1 g Aus- gangs- lösung	Mg-Mole Säure in 1 g Lösung (Phenol- phthalein)	Gewicht der von 1 g Trockengel. adsorbierten Lösung	Mg-Mole Säure von 1 g Trockengel. adsorbiert (Phenolphth.)	Konzentration der von 1 g Trockengel. „fixierten“ Säure
			a	b	c	c-a b
XIII 1	0,0551	2,233	0,0524	2,130	1,186	1,069
2	0,0567	1,914	0,0477	2,677	1,207	1,080
3	0,0584	1,576	0,0539	3,732	1,263	1,063
4	0,0601	1,218	0,0555	5,685	1,360	1,044
5	0,0620	0,837	0,0572	11,19	1,664	1,024
6	0,0640	0,432	0,0592	12,26	1,746	1,020

Die Konzentration der Ausgangslösung der Säure in Wasser
betrug nur 0,0663 Mole.

Um eine derartige Entquellung durch Salze hervorzurufen, müßte das Salz keineswegs das gleiche Anion haben wie die Säure, und wenn das Salz einer starken Säure und in genügender Konzentration vorhanden ist, kann man eine gute Entquellung auch durch Ansäuerung mit sehr schwachen Säuren erhalten. So kann man auch mit Ameisen- oder Essigsäure in Gegenwart von Neutralsalzen gut pickeln, und wenn ich mich recht erinnere, ist auch in der Industrie Ameisensäure in gewissem Ausmaß zum Pickeln der Schafhäute verwendet worden, zumal die antiseptische Wirkung der Ameisensäure größer ist, als die der gewöhnlich verwendeten Schwefelsäure, und auch einige schädigende Wirkungen der letzteren auf das Endprodukt so vermieden werden. Gewöhnlich wird in der Industrie die Schwefelsäure mit Neutralsalzen verwendet, aber sofern man auf die Kosten keine Rücksicht nehmen will, könnte man ebensogut Salzsäure und Natriumsulfat verwenden, wie aus Tabelle 17 hervorgeht. In Tabelle 18 sind Versuche mit Essigsäure und Neutralsalzen registriert. Auch hier ist die Dehydratation und die Menge der fixierten Säure praktisch gleich wie bei Verwendung der Salzsäure.

In Tabelle 19 sind Versuche verzeichnet, in denen Kaliumchlorid an Stelle von Natriumchlorid, und zwar mit Salzsäure, verwendet wurde. Die Resultate sind in beiden Fällen fast identisch.

Zusammenfassung: Gelatine adsorbiert Wasser unter Wärmeentwicklung und vermag dabei anfangs einen großen Druck auszuüben; je größer aber das Quantum des aufgenommenen Wassers wird, um

so mehr nimmt die Affinität der Gelatine für das Wasser ab; man merkt dann keine Wärmeentwicklung mehr, und die wirksame mechanische Kraft ist überaus klein und beträgt nur einige Dynen pro Sekundenzentimeter. Der Prozeß ist vollständig reversibel, und das Wasser kann ebenso leicht aus der vollständig gequollenen Gelatine durch mechanischen Druck herausgepreßt und durch Verdampfen im Vakuum vollständig entfernt werden; zum größten Teil vermögen dies auch dehydrierende Agenzien; die letzten Wasserreste lassen sich aber nur mit größter Schwierigkeit entfernen. In kaltem Wasser geht die Quellung nicht ad infinitum vor sich, sondern bis zu einem Maximum, das den Gleichgewichtszustand zwischen der Affinität der Gelatine für das Wasser und den elastischen Kohäsionskräften der Gelatine darstellt; dieses Maximum hängt nicht nur vom chemischen Charakter, sondern auch vom ursprünglichen Erstarrungsvolumen der Gelatine ab. In heißem Wasser kommt es schließlich zu einer vollständigen Auflösung.

In Alkohol ist die Gelatine unlöslich und die in Wasser gequollene Gelatine ist für konzentrierten Alkohol undurchlässig, der sie dehydriert. Wenn man Alkohol in die flüssige Gelatine bringt und diese dann sich absetzen läßt, so liegt das Quellungsmaximum dieser von Alkohol gefällten Gelatine in Wasser höher als das der gewöhnlichen.

Gelatine quillt schon in sehr verdünnten Säuren viel stärker als in Wasser. In schwachen Säuren nimmt diese Quellung mit zunehmender Säurekonzentration stetig zu, bis schließlich eine vollständige Auflösung stattfindet; in starken Säuren aber kommt es zu einem Quellungsmaximum in sehr verdünnten Konzentrationen, darauf nimmt dann die Quellung — und zwar in Form einer Hyperbel — wieder ab, bis sich schließlich die Gelatine auflöst, ohne weiter zu quellen, wodurch das Bereich des Experiments abgegrenzt ist. Fügt man jedoch zu dieser Säure noch ein Neutralsalz zu, dann vermag die Dehydratation — wenn die Säure stark ist — so weit getrieben zu werden, daß die Gelatine das Aussehen von festen hornartigen Massen annimmt. Mit schwachen Säuren und ihren Salzen ist die Wirkung geringer, aber immerhin sehr deutlich wahrnehmbar. Kombiniert man eine schwache Säure mit einem Ueberschuß eines Salzes einer starken Säure, dann verhält sich die Gelatine so, als hätte man eine starke Säure angewendet; läßt man die Gelatine aber in einer starken Säure quellen, und behandelt sie dann mit dem Salz einer schwachen Säure, dann verhält sie sich so, als wäre nur eine schwache Säure wirksam.

Die von der gequollenen Gelatine adsorbierte Säuremenge ist immer größer, als die in der Gelatine befindliche adsorbierte wässrige Lösung, und dieser Ueberschuß ist in sämtlichen Experimenten annähernd konstant innerhalb weiter Grenzen der Konzentration von Säuren und Säure-Salzkombinationen, nie aber ist er größer als 1,25 Milligrammole Säure pro 1 g trockener Gelatine. Bei starken Säuren, die Methylorange schon in ganz geringen Konzentrationen umfärben, wird die Ionisation eines Teiles der von der Gelatine adsorbierten Säure — dieser wechselt mit den Versuchsbedingungen, aber immer innerhalb der angegebenen Grenzen — so beträchtlich herabgesetzt gegenüber der freien Säure, daß er die Färbung des Methylorange nicht mehr beeinflussen kann; durch Phenolphthalein kann man ihn noch nachweisen.

In neutraler Lösung steigern Neutralsalze die Quellung der Gelatine, und die adsorbierte Salzmenge ist dann größer, als die normalerweise in der adsorbierten Lösung vorhandene; in saurer Lösung aber, und wenn auch nur eine Spur Salzsäure gegenwärtig ist, bewirken die Neutralsalze eine beträchtliche Entquellung der Gelatine, und die Adsorption des Salzes an die Gelatine wird negativ.

Theoretischer Teil.

Was nun zur Erklärung der vorausgehenden Befunde gesagt werden kann, muß wohl bloß als Arbeitshypothese betrachtet werden, da ja die Untersuchungen noch keinesfalls abgeschlossen und auch die Arbeitsmethoden ziemlich roh sind. Zu allererst wird es wohl nötig sein, sich irgendeinen bestimmten Begriff von der Struktur einer Gallerte zu machen. Wir schließen uns dabei der Ansicht jener an, die ein Netzwerk von Gelatinemolekülen annehmen, die miteinander zusammenhängen, jedoch Zwischenräume von molekularer Dimension zwischeneinander freilassen, die mit Wasser oder wässrigen Lösungen ausgefüllt sind; da sich diese im Bereiche molekularer Anziehungskräfte befinden, sind sie als halbfeste Lösungen in der Gelatine aufzufassen und haben mit dieser einen gemeinsamen Binnendruck. Das Gelatinemolekül, das ja aus einer komplizierten Kette von Amidosäuren besteht, ist besonders dazu geeignet, solche Strukturen zu bilden. Der Bereich der molekularen Anziehungskräfte ist keineswegs größer als $10\ \mu\mu$, und sehr oft sogar wesentlich geringer¹⁾; aber da ungefähr eine zweiprozentige Gelatinelösung nötig ist, um eine zu-

¹⁾ Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 277.

sammenhängende Gallerte zu bilden, so müßte eine Gelatine vom Volumen $(10 \mu\mu)^3$ dreizehn Millionen mal schwerer sein, als ein Wassermolekül; das sind Moleküle, groß genug für ein Netz von molekularen Dimensionen. Die Feststellung, daß die Konzentration der Gelatine im Augenblick des Erstarrens auf die Größe der darauffolgenden Quellung von Einfluß ist, gibt der Anschauung von der Entstehung eines molekularen Netzwerkes eine bedeutende Stütze.

Diese unsere Auffassung unterscheidet sich wesentlich von denen J. M. van Bemmelen's und O. Bütschli's, obwohl sie scheinbar viele Ähnlichkeit mit ihnen aufweist; denn diese Forscher nehmen eine zelluläre Struktur von mikroskopischen Dimensionen an, die also weit außer dem Bereich molekularer Kräfte liegen muß. Daß eine solche zellige oder Pseudo-Gelatine existiert und dargestellt werden kann, ist nicht zu leugnen, aber meiner Meinung nach ist es vollkommen unbewiesen, daß eine derartige Struktur von Natur aus in wässrigen Gelatinegallerten besteht, denn alle mikroskopischen Beobachtungen wurden an gehärteten und durch Wasserentziehung geschrumpften Gelatinen gemacht, während ungehärtete Gelatinen, in denen die Elemente ja viel größer sein müßten, eine Struktur überhaupt nicht nachweisen ließen. Eine verdünnte Gelatinelösung, die genügend erhitzt worden ist, um sich ganz zu lösen, zeigt nur vereinzelte und wahrscheinlich zufällige Submikronen und nur eine schwache Tyndallwirkung unter dem Ultramikroskop, so daß sich meistens eine echte molekulare Lösung annehmen läßt, bei der die Gelatine gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt ist. Beim Abkühlen findet keine Ausflockung oder sichtbare Kontraktion der Gelatine statt, sondern das Ganze wird zu einer transparenten und offenbar homogenen Gallerte, und man kann sich schwer vorstellen, wie unter diesen Umständen eine zellige Struktur entstanden sein könnte. In einigen anderen Fällen, wie z. B. bei der Hitzegerinnung von Albuminlösungen, wo das Gel offenkundig weniger hydrophil ist als das Sol, muß sich das Netzwerk, selbst wenn es zu Anfang gleichförmig und molekular gewesen ist, notwendig zusammenziehen und es muß sich eine Netzwerkstruktur bilden; trennt sich jedoch ein Flüssigkeitsgemisch in zwei teilweise unmischbare Flüssigkeiten, dann entsteht eine Emulsion, die eine Pseudo-Emulsion sein kann; aber keine dieser Bedingungen scheint bei der Gelatine zuzutreffen, und die Annahme einer zelligen Struktur vermag keineswegs die beobachteten Tatsachen zu erklären, sondern im Gegenteil, sie erschwert ihr Verständnis bedeutend.

Akzeptieren wir die Erklärung, daß eine Gelatine die Lösung einer Flüssigkeit in einem elastischen festen Körper ist, so spitzt sich natürlich das Problem auf die Frage des osmotischen Druckes zu, oder genauer gesagt, auf die Frage einer Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. In diesem letzten Falle nimmt die gemeinsame Oberfläche die Stelle einer semipermeablen Membran ein, und da die Lösungsmittel nicht mehr identisch sind, spielt auch der Teilungskoeffizient und manchmal auch eine verschiedene molekulare Komplexität eine Rolle. Noch ein wichtiger Unterschied, der leicht übersehen werden könnte, besteht jedoch zwischen beiden Fällen: Bei der gewöhnlichen Osmose dienen die molekularen Anziehungskräfte des gemeinsamen Lösungsmittels nur dazu, die des gelösten Stoffes zu überwinden und in ein Gleichgewicht zu bringen, so daß in der Lösung schließlich ein gleicher und gemeinsamer innerer Druck herrscht, dessen kinetische Energie sich gegen eine semipermeable Membran richtet; d. h. in den Ausdrücken der Gasgleichung, daß V konstant bleibt und P variiert. Bei dem Gleichgewichte unmischbarer Flüssigkeiten hingegen ist die kinetische Energie konstant, und es ist die wechselnde innere Anziehung der beiden Lösungsmittel für ihre Moleküle, die den Teilungskoeffizienten bestimmt, und da die Diffusionsoberfläche frei beweglich ist, so ist hier P konstant, während V variiert. Diese letztere Feststellung wird bei den Gallerten noch etwas modifiziert durch die Kohäsionskräfte der festen Bestandteile, die einer Volumsänderung entgegenarbeiten. Es läßt sich jedoch zeigen, daß diese Kräfte in der Nähe der Region der stärksten Quellung besonders klein sind. P. von Schroeder¹⁾ zeigte, daß eine Gallerte, die in Wasser gequollen war, in einer Atmosphäre von gesättigtem Wasserdampf einen großen Teil ihres Gewichtes und Volumens verliert (bis 73 Proz.); daß dies, wenn die Gallerte mit einer $n \cdot 10^{-5}$ Alkalisulfatlösung getränkt worden ist, sich jedoch vollständig vermeiden, und mit einer $10^{-6}n$ Lösung erheblich vermindern ließ. Ich²⁾ habe ferner gezeigt, daß die Energie, die nötig ist, um 1 g Wasser gegen den osmotischen Druck einer $n \cdot 10^{-5}$ Sulfatlösung zu bewegen (350 Erg), sich ganz gut mit der vergleichen läßt, die bei der Bildung einer Kugel von 1 g Gewicht gegen die Oberflächenspannung zur Geltung kommt; ohne Zweifel läßt sich auch die Schrumpfung auf diese Weise erklären. Daraus folgt, daß in den meisten Fällen, wo eine starke

¹⁾ Coll. 1903, 204.

²⁾ Brit. Assoc. Rep. 1908, 216.

Quellung auftritt, die Kohäsion im Vergleich zu den osmotischen Kräften verschwindend gering ist. Andererseits sind auch in den ersten Stadien der Wasseradsorption durch trockene organische Kolloide, einschließlich der Gelatine, die wirksamen Kräfte sehr groß, wie aus der deutlichen Wärmeentwicklung, aus der Volumskontraktion und aus den sehr beträchtlichen Drucken hervorgeht, die entstehen, wenn der Quellung mechanische Hindernisse entgegenreten.

Nimmt man an, daß die Quellung von Gelatine in reinem Wasser auf Grund osmotischer Wirkungen geschehe, so gilt dies noch sicherer für die dehydrierende Wirkung von Alkohol auf die gequollene Gelatine, da diese für Wasser zwar leicht durchlässig, für Alkohol dagegen praktisch undurchlässig ist, so daß die Gelatinemasse wie eine einfache osmotische Zelle wirkt. Die Quellungskurven in Mischungen von Wasser und Alkohol (Tab. 2, Fig. 1) stellen einen einfachen Typus dar; in ihrem mittleren Teile entsprechen sie nahezu einer gleichseitigen Hyperbel, an den beiden Enden weichen sie davon ab, wahrscheinlich infolge der Starrheit der Gallerte; es ist kein Grund vorhanden, an der vollständigen Reversibilität dieses Vorganges zu zweifeln. Alkohol ruft in einem Osmometer mit einer Gelatinemembran einen beträchtlichen osmotischen Druck hervor, und es wurde auch nachgewiesen, daß Alkohol, der in Gelatine eingeschlossen ist, in ihr eine zellige Struktur erzeugen muß, wobei die Gallerte als semipermeable Membran fungiert. Es ist möglich, daß ausführlichere Untersuchungen über die dehydrierende Wirkung von Alkohol auf Gallerten einen genaueren Begriff von deren Kohäsions- und osmotischen Kräften geben könnte, da es sich ja hier um rein physikalische Wirkungen handelt.

Viel komplizierter wird es für die Säurequellung und für das spezifische Maximum der Säurequellungskurve, ferner für die Dehydratation der sauren Gelatine durch Neutralsalze eine Erklärung zu geben; wir müssen hier sowohl chemische, als auch rein osmotische Prinzipien heranziehen. Im folgenden wird eine sehr ausführliche Darstellung der Wirkung von Salzsäure und Kochsalz gegeben werden, da diese beiden am gründlichsten untersucht worden sind, und wohl kaum angenommen werden kann, daß diese Resultate von denen für andere Säuren und ihre korrespondierenden Salze im Prinzip abweichen.

Die Gelatinegallerte ist bekanntlich für Säuren, Salze und für deren Ionen sehr durchlässig, so daß es nicht leicht einzusehen ist, wieso einer dieser Stoffe einen direkten osmotischen Druck auf die Gelatine ausüben vermag. Trotzdem ist aber gezeigt worden, daß sogar sehr verdünnte Salzsäure von der Gallerte heftig adsorbiert wird, so

daß diese die Säure immer in einem beträchtlichen Ueberschuß enthält im Vergleich zum gleichen Volumen umgebender Lösung, mit der sie sich im Gleichgewicht befindet. Dieser Ueberschuß nimmt anfangs schnell zu, erreicht aber bald einen Punkt, wo er konstant wird (siehe die Kurve der „fixierten Säure“ in Fig. 2); dieser Verlauf legt nun die Idee sehr nahe, daß es sich um einen hydrolysierenden chemischen Komplex mit den Eigenschaften eines Salzes handelt, wobei die amphotere Gelatine als Base wirkt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß eine annähernd entsprechende Menge Säuregelatine gegenüber Methylorange neutral reagiert, obwohl sie bei genügendem Ueberschuß von Wasser noch weiter zu hydrolysieren vermag und obwohl diese durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator gegen kaustisches Alkali bestimmt werden kann. Existiert ein solches Gelatinechlorid, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es für Salzsäure und andere Chloride viel weniger durchlässig sein wird, als die neutrale Gelatine, oder aber, wenn wir die Gallerte als Lösung betrachten, daß die Löslichkeit von Salzen mit dem gleichen Anion in saurer Gelatine viel geringer sein wird als in neutraler, während ihre Affinität für Wasser — vielleicht wegen der stärkeren Ionisation — größer sein wird. Die Gallerte muß sich natürlich in jeder Beziehung mit der umgebenden Lösung im Gleichgewicht befinden, vor allem in bezug auf die Hydrolyse, wobei sie dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetze folgen wird. In bezug auf das Volumen haben wir es hier mit denselben Erscheinungen zu tun, wie wenn Lösungen einer Säure und deren Salze durch eine bewegliche Membran voneinander getrennt sind, die wohl für die Säure und das Wasser, nicht aber für das Salz durchlässig ist und die in unserem Falle durch die keine Diffusion gestattende Kolloidgallerte dargestellt wird. Die beiden Lösungen müssen sich in vollständigem Gleichgewicht befinden, und da das Salz nicht diffundieren kann, müssen Wasser und Säure so lange die Membran passieren, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Dann müßte sich aber vor allem das gemeinsame Anion in beiden Lösungen in der gleichen Konzentration befinden, und wegen der Salzanionen muß die freie Säure in der salzhaltigen Lösung notwendig weniger konzentriert sein, als in der salzfreien. Es müssen aber auch die Säureanionen in der Salzlösung sich mit den Anionen des Salzes selbst im Gleichgewicht befinden, und das kann nur dann geschehen, wenn Wasser und Säure so lange adsorbiert oder abgestoßen werden, bis der Ionisationsdruck des Salzes dem der Säure, die in der Salzlösung enthalten ist, gleichkommt. Auf diese Weise sind die nötigen

Daten gegeben, um das Volumen der Salzgallerte genau zu bestimmen; es ist von der Konzentration der Säureionen und von der Ionisation und der Quantität des Salzes abhängig. Die Menge des nicht hydrolytisch gespaltenen, aber ionisierbaren Gelatinesalzes hingegen hängt für eine bestimmte Menge der Base von der H-Ionenkonzentration der Säure und von der Hydrolysenkonstante des Salzes ab; derart können Säuren mit verschiedenen Konstanten sehr mannigfache Quellungseffekte hervorbringen.

Eine Konsequenz der obigen Auseinandersetzungen muß noch berücksichtigt werden. Es ist nämlich leicht einzusehen, daß die „fixierte Säure“, die unter der Annahme berechnet wurde, daß die adsorbierte Lösung die gleiche Säurekonzentration habe, wie die umgebende Säure, nicht dem gesamten unhydrolysierten Gelatinesalz entspricht, sondern daß sie um so viel geringer ist, als die Säuremenge betrug, die durch das Salz aus ihrer Lösung verdrängt wurde. Ob nun die ganze Säure durch das ionisierte, oder auch ein Teil durch das nicht ionisierte Salz verdrängt wird, das zu seiner Auflösung Wasser braucht, ist nicht leicht zu entscheiden, aber wohl auch für die allgemeine Gleichgewichtstheorie nicht von Bedeutung.

Es ist natürlich unmöglich, das Problem schon jetzt streng mathematisch zu behandeln, wo ja noch so viele Faktoren unbekannt sind, vor allem die Gesetzmäßigkeiten der Kohäsionselastizität der Gallerte; aber es ist doch wohl interessant, zu untersuchen, inwieweit sich die Versuchsergebnisse mit den theorethischen Annahmen in Uebereinstimmung befinden.

Wir haben angenommen, daß die Verbindung von Gelatine mit Salzsäure den Charakter eines Salzes einer schwachen Base mit einer starken Säure hat, deren Hydrolyse sich nach Wilh. Ostwald durch die Gleichung $\frac{hB}{b} = \frac{K_w}{K_g} = k$ ausdrücken läßt, wobei h die H-Ionenkonzentration, b die Konzentration der kolloiden Gelatineionen und B die durch Hydrolyse entstandene, aber nicht elektrolitisch zerfallene Gelatinebase bedeutet. K_w ist die Dissoziationskonstante des Wassers, K_g die der Gelatine als Base. Man kann nun ohne beträchtliche Fehler annehmen, daß die Salzsäure in den Verdünnungen, um die es sich hier handelt, vollkommen ionisiert ist und daß daher die Säurekonzentration x in der Lösung den H-Ionenkonzentrationen h proportional ist. b ist die Konzentration des Kations des ionisierten, aber nicht hydrolysierten Salzes, und da die Menge der Gelatine in dem Experiment konstant ist, so ist B offen-

bar gleich $1-b$. Die obige Gleichung nimmt daher folgende Form an:

$$\frac{(1-b)x}{b} = k; \text{ und wenn wir diese Gleichung nun nach } b \text{ auflösen,}$$

so erhalten wir $b = \frac{x}{x+k}$ als das Maß des nicht hydrolysierten Anteils des Salzes¹⁾. Den gleichen Ausdruck kann man aber auch aus dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetz $\frac{a^2}{(1-a)v} = k$ ableiten, das sich, wenn

man die Dissoziationskonstanten durch die hydrolytischen ersetzt, auf mäßige Hydrolyse gerade anwenden läßt. In dieser Formel entspricht a dem hydrolysierten Anteil, den wir oben $1-b$ genannt haben. $1-a$ ist dann das nicht hydrolysierte Salz b , während die Konzentration der hydrolysierten Säure gleich x ist, also gleich der der äußeren Lösung. Setzen wir diese Werte ein und lösen wir wieder nach b auf, dann erhalten wir wieder die Formel $b = \frac{x}{x+k}$. Man kann sehen,

daß in dieser Formel v nicht vorkommt, da die Konzentration durch x ausgedrückt wird und daher kann man schließen, daß die Hydrolyse durch das Volumen der Gallerte nicht beeinflußt wird. Der Wert für b steigt anfangs rapid an und strebt dann einem einheitlichen Werte zu; das Steigen geschieht um so schneller und der spätere Teil verläuft um so mehr horizontal, je geringer der Wert von k ist. Man darf auch nicht vergessen, daß die Ostwald'sche Gleichung nur eine approximative ist und besonders bei Annäherung an eine vollständige Hydrolyse ungenau wird.

Der einheitliche Wert, dem unsere Formel zustrebt, ist der eines Moleküls oder Äquivalents eines Salzes. In den vorliegenden Experimenten wurde 1 g Gelatine verwendet, von der man ja weder das Molekulargewicht noch die Valenz kennt, und es ist ganz leicht möglich, daß die Wertigkeit sich ändert, sobald die Säure stärker konzentriert wird und dann wahrscheinlich neue Aminogruppen angreift²⁾. Es ist unmöglich, aus den Versuchen mit Salzsäure direkt die Äqui-

¹⁾ Der hydrolysierte Anteil ist offenbar $\frac{k}{x+k}$.

²⁾ Es muß noch bemerkt werden, daß die Zahlen in Tab. 3 und 4 ein plötzliches und erhebliches Ansteigen sowohl der gesamten Säure als auch der „fixierten Säure“ (wie sich aus dem Volumen der adsorbierten Lösung berechnen ließ) bei Konzentrationen von mehr als 0,2 n zeigt; obwohl man dies ja auch auf einen Versuchsfehler zurückführen könnte, ist es doch wahrscheinlicher, daß dadurch angezeigt wird, daß in diesen Konzentrationen weitere Aminogruppen der Gelatine angegriffen werden, entsprechend ihrer erhöhten Löslichkeit in der Säure.

valentgewichte zu berechnen, da bei der Quellung ein großer Teil der freien Säure adsorbiert wird und diese, wie oben gezeigt wurde, nicht die gleiche Konzentration hat, wie die Außenflüssigkeit. Bei sehr verdünnten Säuren ist der Fehler nicht bedeutend, da ja die gesamte Säuremenge in der adsorbierten Lösung klein ist, im Vergleich zu der, die durch die Gelatine fixiert wurde, aber in diesem Falle ist die Hydrolyse auch sehr groß. Es wurde jedoch gezeigt, daß sogar bei Verwendung von Säuren in stärksten Konzentrationen die Quellung beträchtlich vermindert werden kann, wenn man einen ausreichenden Ueberschuß eines Salzes mit gemeinsamem Anion zufügt (z. B. Natriumchlorid), und da das gleiche Anion die Hydrolyse nicht vermehrt, sondern herabsetzt, indem ja die Ionisation des Salzes vermindert wird, so können wir wohl annehmen, daß die Hydrolyse in diesem Fall nahezu gleich Null ist. Wir finden, daß unter diesen Umständen die Gesamtmenge der durch 1 g Gelatine adsorbierten Säure ungefähr 1,3 mg Mole beträgt, während sie in der adsorbierten Lösung 0,05 mg Mole meistens nicht übersteigt. Wir können also ungefähr annehmen, daß unter diesen Bedingungen 1000 mg Gelatine sich mit 1,28 mg Molen Säure verbinden, oder, mit anderen Worten, daß das Aequivalent- (wenn auch nicht gerade das wirkliche Molekular)gewicht der Gelatine, wenn wir sie als einwertig auffassen, ungefähr 780 beträgt.

Wir können uns jetzt der weiteren Frage zuwenden, inwieweit das Quellungsvolumen der Gelatine mit der Säureadsorption zusammenhängt. Die experimentelle Kurve ist sehr eigenartig, sie weist ein deutliches Maximum auf, aus-dem sich ersehen läßt, daß die Quellung bei zunehmender Konzentration zuerst stetig ansteigt, hernach aber — und zwar etwas langsamer — wieder abfällt. Nach der Theorie, die wir hier auseinandergesetzt haben, ist die Quellung auf die größere Löslichkeit oder Wasseraffinität des ionisierenden Gelatinechlorids im Vergleiche mit der nicht ionisierenden neutralen Gelatine zurückzuführen, und sie muß daher zugleich mit der vermehrten Entstehung des Chlorids anwachsen. Andererseits wird sie auch durch die Anionen der Säurelösung gehemmt, die nicht nur durch Verdrängung von Wasser die Konzentration der Gelatine vermehren, bis ihr gesamter Ionendruck dem der Säure gleichkommt, sondern auch die Verdrängung freier Säure aus der Gelatine gegen denselben Druck x bewirken, so daß der gesamte Anionendruck der Gallertmasse gleich x bleibt. Daher verändert sich die Kraft, die nötig ist, um die Gallerte zu komprimieren, nicht mit x , sondern mit x^2 , und

die Quellung müßte daher bei einer gegebenen Vermehrung von x abnehmen wie $\sqrt{x}$. Es wäre daher zu erwarten, daß sich die Quellung etwa durch eine Formel wie $\beta \frac{x}{x+k} \sqrt{x}$ oder $\beta \frac{\sqrt{x}}{x+k}$ ausdrücken läßt, wobei x und k dasselbe wie oben bedeuten, und wo β eine empirische Konstante darstellt, die die Beziehung des Volumens der Gelatine zu ihrem Druck zum Ausdruck bringt. Eine solche Formel wird offenbar bei irgendeinem kleinen Wert von x ein deutliches Maximum erreichen, und durch Differenzieren kann man zeigen, daß dieses Maximum dann eintritt, wenn x gleich k ist. Wir haben so ein Mittel, zu einem Werte für k zu gelangen, da ja das experimentelle Maximum deutlich bei $x = 0,005$ n liegt, und so ist die Quellungskurve in Fig. 2 als $7,8 \frac{\sqrt{x}}{x+k}$ berechnet. Es ist möglich, daß der wirkliche Wert für k etwas kleiner ist als $0,005$ n und daß das höhere Maximum, das so hervorgerufen werden müßte, durch die Kohäsion der Gallerte verhindert wird; und da die Kurve viel plötzlicher ansteigt, als sie abfällt, so würde die Wirkung dieser Abrundung des Kurvengipfels darin bestehen, daß das deutliche Maximum auf eine höhere Konzentration verschoben wird; wenn aber die Hypothese korrekt ist, so kann es auf keinen Fall viel niedriger als bei $0,005$ n liegen, jedenfalls wird die betreffende Konzentration von dieser Größenordnung sein.

Da ja $k = \frac{K_w}{K_g}$ ist und wir K_w kennen, können wir für die Dissoziationskonstante der neutralen Gelatine einen annähernden Wert berechnen, er betrüge $\frac{0,6 \times 10^{-14}}{0,5 \times 10^{-2}}$, wäre also von der Größenordnung 1×10^{-12} . Es wäre interessant, dies durch direkte Messungen zu bestätigen.

Von den direkten Versuchsergebnissen bleibt jetzt nur noch der Wert für die Gesamtmenge der adsorbierten Säure zu berechnen. Diese erhält man (auf die Art wie die „fixierte Säure“ bestimmt wurde) offenbar dann, wenn man die Summe aus dieser und der Menge der in der Gallerte adsorbierten Flüssigkeit mit der Konzentration der äußeren Lösung multipliziert. Da die erstere ungefähr $0,8$ Mole beträgt — im Momente der maximalen Quellung — und die letztere $x \frac{7,8 \sqrt{x}}{x+k}$, so wurde die Kurve in Fig. 2 als Summe dieser beiden entworfen; sie stimmt mit den experimentellen Werten recht gut überein, gibt jedoch keine Erklärung für die Menge und Konstanz der „fixierten Säure“. Die Frage wird im nächsten Abschnitt

besprochen werden. Immerhin ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß die Kurve der adsorbierten Säure ebenso durch die Gleichung $\eta = 87 \cdot x^{0,41}$ ausgedrückt wird; die logarithmische Darstellung dieser Kurve ist nur leicht konvex und zeigt so, daß Kurven, deren Anstieg die Funktion rein chemischer Vorgänge ist, ganz nach dem Typus von Adsorptionskurven verlaufen.

Es ist angenommen worden, daß der Widerstand, den die Gallerten einer Kompression durch die Säure der äußeren Lösung entgegensetzen, das Produkt aus dem direkten Ionendruck des Gelatinesalzes und dem des Anions der Säure ist, die mit dem Wasser zugleich verdrängt wird, um das Gleichgewicht zu erhalten, die jedoch ihre korrespondierenden H-Ionen mit sich führen muß. Der Quellungsdruck im Innern der Gelatine ist somit aus drei Partialdrücken zusammengesetzt, von denen nur einer von dem Anion selbst ausgeübt wird; die verdrängte Säure bildet daher nur ein Drittel des gesamten ionisierten Gelatinesalzes. Da zwischen $x = 0,5$ und $x = 0,3$ die Menge und Ionisation des Gelatinechlorids, soweit man es beobachten kann, vollständig und konstant bleibt, und da jeder Wechsel, der in einem Teile stattfindet, durch einen entsprechenden Wechsel im andern teilweise kompensiert wird, so wird die „fixierte“ und die verdrängte Säure ebenfalls konstant bleiben: die Konzentration der einen liegt bei 0,8, die der andern bei 0,4 Molen. Wir wissen bis jetzt noch nichts Bestimmtes über die Ionisation des Gelatinesalzes, deren Zurückdrängung in den hier angeführten Grenzen wohl vernachlässigt werden kann, bei Gegenwart von NaCl oder einem andern Salze mit gemeinsamem Anion jedoch recht bedeutend werden muß. In diesem Falle wird die Menge der „fixierten Säure“ als unionisiertes Gelatinesalz anwachsen und die der verdrängten Säure wird geringer werden, so daß die Kurve der „fixierten Säure“ sich immer mehr der der Konzentration des unionisierten Gelatinesalzes nähert, was ja unter diesen Umständen auch experimentell nachgewiesen wurde.

Ein Punkt, dessen Erklärung viel mehr Schwierigkeiten macht, ist der nahezu vertikale Anstieg der Kurve der „fixierten Säure“ in der Nähe des Anfangs und das leichte Maximum derselben entsprechend dem Maximum der Quellungskurve. Es ist klar, daß die wirklich mit der Gelatine in Verbindung getretene Säuremenge nicht größer sein kann, als es nach der Hydrolysgleichung möglich ist, und daß für den vermehrten Anstieg der Hydrolyse keine Konstanten oder Modifikationen gefunden werden können, die die daraus abgeleiteten Quellungskurven nicht vollkommen außer Einklang mit dem Experiment

brächten. Es ist eine vielleicht etwas forcierte, aber wohl nicht vollkommen unwahrscheinliche Erklärung, daß die unkombinierte Gelatine zuerst Säure adsorbiert, ohne sie jedoch innerlich zu binden, und daß diese Adsorption durch das große Volumen der Gallerte in dem Stadium der maximalen Quellung begünstigt wird, wo ja auch die Kurve der „fixierten Säure“ ein niedriges Maximum aufweist. Diese Adsorption würde natürlich dahin zielen, die Fixation von Säuren zu vermehren und einheitlicher zu gestalten und würde zugleich mit der freien Base verschwinden, da es unwahrscheinlich ist, daß das Chlorid noch Salzsäure adsorbiert. Es wären wohl noch einige andere Erklärungen diskutabel; aber es wird besser sein, die Ergebnisse weiterer Experimente abzuwarten.

Man muß, wie ich glaube, zugeben, daß das komplizierte System, das aus der Theorie der wirklichen chemischen Verbindungen der Gelatine abgeleitet wurde, mit den experimentellen Befunden eine weitgehende Uebereinstimmung zeigt, die mehr als zufällig ist und die in gewisser Hinsicht wirkliche Tatsachen darstellt, mögen diese nun im strengsten Sinne chemische Vorgänge sein oder nicht. Es läßt sich nicht ohne weiteres leugnen, daß eine ebenso plausible Hypothese sich auch auf die physikalische Adsorption stützen ließe; aber um befriedigend zu sein, müßte sie einen zumindest ebenso vollständigen Zusammenhang mit den Versuchsbefunden aufweisen wie die hier ausgeführten Gedanken. Wir müssen zugeben, daß noch viele unklare Abweichungen erklärt werden müssen, indem weitere Beispiele beigebracht werden, und indem an Stelle unserer empirischen Konstanten solche gesetzt werden, die mit unseren sonstigen Kenntnissen in Zusammenhang gebracht werden können; immerhin aber ist durch die vorliegende Untersuchung wenigstens eine Arbeitshypothese gegeben. Die wesentlichste Abweichung der Tatsachen von unserer Theorie besteht im rapiden Anstieg der Menge der „fixierten Säure“ zu einem kleinen Maximum, das höher liegt, als es nach der Konzentration des hydrolysierten Salzes anzunehmen wäre; wenn man die wahrscheinlichen Fehler des Verdünnungsgesetzes in einem so extremen Falle vernachlässigt, so ist es naheliegend, daß das obige Phänomen durch physikalische Adsorption erklärt werden kann, die der chemischen Bindung vorausgeht.

Man sieht, daß uns die Theorie eine vollständige qualitative Erklärung für die dehydrierende Wirkung von Kochsalzlösungen und anderen Chloriden auf Gelatine (und ebenso auf die Haut und Bindegewebe) liefert, die mit Salzsäure quellen gelassen wurde, obwohl

ja unsere Kenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten in konzentrierten Lösungen nicht dazu ausreichen, daß wir dieselbe Gleichung auch quantitativ verwenden könnten. Durch die Theorie ist sichergestellt, daß die Abnahme der Quellung durch den Druck der Chlorionen hervorgerufen wird, wobei es gleichgültig ist, ob diese durch Säuren oder durch ein anderes Chlorid geliefert werden. Daß Salze nicht nur einen Kompressionsdruck auf die Chloridgallerte ausüben, sondern auch durch diese aus der adsorbierten Lösung ausgetrieben werden, beweisen die Experimente in der letzten Kolonne in Tab. 7 und 8, aus denen hervorgeht, daß die Fixation des Salzes negativ ist, obwohl ja bei Anwesenheit von soviel Salz die Schätzung der Chlorionen nicht so genau vorgenommen werden kann wie die der Säure. Daß Salze auf neutrale Gelatine keine kontrahierende, sondern eher eine quellende Wirkung ausüben, geht aus Tabelle 11 hervor, wo ja auch die Salzadsorption positiv ist. Die Salzwirkung, die darin besteht, die Menge der „fixierten Säure“ zu vermehren, ist auch leicht zu erklären: die Gegenwart von Chlorionen beschränkt die Hydrolyse, indem sie die Ionisation herabdrückt und so die Menge des nicht ionisierten Chlorides vergrößert und die Verdrängung der Säure aus der adsorbierten Lösung dadurch vermindert, daß es selbst ausgetrieben wird. Es entsteht immerhin noch die Frage, ob die Entquellung der Gallerte unter diesen Umständen bloß als ein Fall ionischen Gleichgewichtes zu behandeln ist oder nicht eher als ein „Aussalzungsprozeß“, bei dem die Avidität der verschiedenen Bestandteile für Wasser mehr ins Gewicht fällt, als ihr Ionendruck, und bei dem das unionisierte NaCl ebensogut eine Rolle spielt wie das ionisierte. In unseren Gleichungen haben wir durchweg angenommen, daß die Gesamtmenge des Gelatinechlorids und nicht nur sein ionisierter oder nichtionisierter Anteil bei der Quellung wirksam ist; wenn aber die Ionisation der Gelatinesalze mit der der meisten Salze vergleichbar ist, so muß sie offenbar praktisch vollkommen sein, wenigstens bis zu jenen Konzentrationen, wie sie in unseren Säureversuchen verwendet wurden.

Jetzt erübrigt es uns noch, zu überlegen, ob die Theorie, die wir aus dem Studium der Wirkung der Salzsäure abgeleitet haben, für alle Arten der Säurequellung von Gelatine oder gelatinösen Geweben anwendbar ist, oder ob sie nur einen Ausnahmefall darstellen, der vielleicht nur für wenige stärkere Säuren gilt, wie ja auch Schwefelsäure und Sulfate eine den entsprechenden Chloriden vollkommen analoge Wirkung aufweisen (siehe Tab. 14).

Es ist oft festgestellt worden, daß, da alle Säuren von einer genügenden H-Ionenkonzentration den gleichen Quellungsseffekt aufweisen, die H-Ionen als das wirksame quellende Moment angesehen werden müssen. In dem Lichte unserer Theorie betrachtet, kann dies jedoch nur indirekt der Fall sein, insofern die H-Ionenkonzentration das Maß für die Avidität der Gelatine ist und daher auch für deren Fähigkeit, Salze zu bilden; so ist es ganz leicht möglich, daß, wie dies ja bei Ammoniumsalzen und den Salzen vieler anderer organischer Basen der Fall ist, nicht nur das Anion, sondern auch das H-Ion in das Salz eintritt. In allen Fällen ist das Anion das komprimierende und dehydrierende Agens, so daß bei Abwesenheit eines neutralen Salzes die Säure selbst ein Maximum und darauffolgend eine Kontraktion hervorruft. Deutlich ist das nur bei den stärkeren Säuren, da eine schwache Säure, obwohl sie ja imstande ist, ein Gelatinesalz hervorzubringen, doch so wenig ionisiert ist, daß ihre Anionen keine genügende Konzentration erreichen, um den Druck des stärker ionisierten Gelatinesalzes zu überwinden. So bringt Schwefelsäure ein deutliches Maximum hervor; das der Ameisensäure ist zwar noch erkennbar, aber viel weniger deutlich, bei Essig- und Milchsäure ist überhaupt kein Maximum mehr vorhanden, die Quellung nimmt mit wachsender Konzentration zu, wird gegen den Schluß stärker als selbst bei starken Säuren und geht ohne Unterbrechung bis zur schließlichen Lösung der Gelatine weiter. In diesen Fällen ist die Menge der fixierten Säure ein wenig veränderlich, manchmal etwas größer, manchmal auch etwas geringer als bei starken Säuren, je nachdem, ob die Ionenkonzentration ausreicht, um die Hydrolyse zu verhindern, oder um neue Aminogruppen anzugreifen.

Man könnte entgegenen, daß Natrium- oder Kaliumchlorid nicht nur auf Salzsäuregelatine heftig dehydrierend wirken, sondern auch auf jede andere in einer Säure gequollene Gelatine, deren H-Ionenkonzentration ausreicht, um überhaupt eine Quellung zu verursachen; aber bei geringer Ueberlegung merken wir, daß eine jede solche Kombination eben zu einem vierfachen Gleichgewicht führt, indem jede Säure mit ihren eigenen Neutralsalzen im Gleichgewicht ist. So haben wir bei Essigsäure und NaCl Gelatineionen, Azetationen und einen enormen Ueberschuß an Na- und Cl-Ionen; stellen wir uns nun vor, daß es hier zu Verbindungen kommt, so müssen sich nach dem Massenwirkungsgesetz viel Gelatinechlorid in einem Gleichgewichte befinden mit dem Natriumchlorid und wenig Gelatineazetat im Gleichgewichte mit Natriumazetat. Wir können daraus als Regel ableiten,

daß, da das Salz sich immer im Ueberschuß befindet, die dehydrierende Wirkung eines Salzes einer starken Säure die gleiche ist, ob nun die Säuerung durch eine schwache oder eine starke Säure zustande gekommen ist und vice versa. Mit Essig- oder Ameisensäure kann man daher ebensogut pickeln, wenn man Kochsalz, wie wenn man irgend ein Sulfat oder Chlorid verwendet.

Für andere Säuren und ihre Salze ist gezeigt worden, daß die Quellung in allen Fällen durch genügenden Zusatz des neutralen Salzes vermindert wird, aber am deutlichsten ist der Prozeß bei den Salzen der starken Säuren, vielleicht deshalb, weil bei den schwachen Säuren die Ionisation des zugesetzten Salzes nicht ausreicht, um die der Gelatineverbindung selbst herabzusetzen.

Es ist mir in dieser Arbeit keineswegs darum zu tun, die komplizierte Wirkung von Salzen auf die Quellung neutraler Gelatine zu diskutieren, die besonders von Wo. Pauli, F. Hofmeister, P. von Schroeder u. a.¹⁾ untersucht worden sind; jedenfalls aber ist die Erklärung ziemlich überzeugend, daß in vielen Fällen ein Teil des Salzes elektrolytisch oder hydrolytisch gespalten wird, daß sowohl die Säure als auch die Base sich mit der Gelatine verbinden, und daß die derart entstandenen Verbindungen durch die übrig bleibenden Salzlösungen je nach der Konzentration gequollen oder entquollen werden. J. Päßler²⁾ hat gezeigt, daß Natriumbisulfat durch Haut gespalten wird, und daß nur das neutrale Salz in der Lösung bleibt; auch für die Chrom-, Eisen- und Aluminiumsalze ist ein ähnlicher Vorgang nachgewiesen, daß nämlich sowohl die Säure als auch die Base (oder ein basisches Salz) adsorbiert werden. Die Adsorption der Base kann entweder als Kombination mit offenen COOH-Gruppen aufgefaßt werden, oder aber als Bildung eines komplexen Salzes, wie sie durch Ammoniak mit anderen Basen häufig gebildet werden; einige von ihnen mögen auch komplexe Ionen bilden, deren Zahl durch die des einfachen Salzes in der Lösung nicht vermindert wird.

Auch die Frage der Alkaliquellung soll hier nicht berührt werden, doch möchte ich darauf hinweisen, daß sie sich, wie aus einigen vorläufigen Experimenten hervorgeht, in gewisser Hinsicht wesentlich von der Säurequellung unterscheidet. So wird z. B. eine Quellung, die

¹⁾ Wo. Pauli (Wo. Pascheles), Pflüger's Arch. 71, 336 u. 399 (1898); Wo. Pauli und P. Rona, Hofmeister's Beitr. 2, 25 u. 26 (1902); F. Hofmeister, Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 24, 424 (1888); P. von Schroeder Collegium 1902, 306.

²⁾ J. Päßler, Wissenschaftliche Beilage des Ledermarkt, Heft 11, 106 (1901).

durch Natriumhydrat hervorgerufen worden ist, durch Kochsalz keineswegs vermindert, wohl aber durch höhere Konzentrationen des Hydrats; daraus kann man schließen, daß in diesen Fällen die Hydroxylionen und nicht das Kation Na bei der Quellung und deren Rückbildung wirksam sind. Ich hoffe, die Frage der Alkaliquellung noch weiterhin verfolgen zu können.

Es ist wohl einleuchtend, daß die in dieser Arbeit diskutierten Tatsachen auch für viele physiologische Fragen von Wichtigkeit sind; in dieser Verbindung möchte ich einen rohen Versuch erwähnen, der in den ersten Stadien der Untersuchung gemacht wurde und der als ein Abbild der Vorgänge bei der Muskelkontraktion hingestellt werden soll. Eine schwache spiralförmige Platinelektrode wurde in einen Gallertzylinder eingebettet, dieser dann in eine Salzlösung getaucht, in die die zweite Elektrode gebracht wurde. Machte man nun die Gelatineelektrode zur Anode eines elektrischen Stroms, der genügend stark war, um das Salz elektrolytisch zu spalten, dann wies die Gelatine eine wunderbare Kontraktion auf; ihre Lösung jedoch durch den entgegengesetzten Strom war, infolge der Entwicklung von Wasserstoff, der die Gelatine sprengte, minder befriedigend. Ohne Zweifel müßte man aber mit einer geeigneten Depolarisationsvorrichtung bessere Resultate erzielen und es ist ganz leicht möglich, daß schon die Kondensation des Anions durch eine bloße Oberflächen-Potentialdifferenz ausreicht, um diese Wirkung hervorzubringen.

Wo. Pauli¹⁾ hat vor kurzem eine Arbeit über die Eiweißkörper publiziert, in der er ähnliche Ansichten aussprach, wie ich hier, nur legte er ein größeres Gewicht auf die Hydratation der kolloiden Ionen. Im besonderen betont auch er sehr stark eine molekulare Struktur der Gelatine im Gegensatz zu der von O. Bütschli angenommenen zellularen oder Netzstruktur. Er erwähnt ferner auch die Tatsache, daß saure Gallerten nicht durch reinen Alkohol dehydriert werden können, was ja auch ich in diesen Untersuchungen fand, obwohl ich beobachten konnte, daß man mit angesäuertem Alkohol beträchtliche Entquellungen erzielen kann.

¹⁾ Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 7, 241 (1910).