erscheinungen ausübt, so lassen sich hieraus Unterschiede in der Wirkungsweise beider genannter Reaktionsarten aufbauen. Dieselben müssen je nach Konzentration, Temperatur, Zeitdauer, und je nach der chemischen, nicht zuletzt aber auch der physikalischen Art des Reaktionsobjekts und des

Dispersitätsgrades seiner Komponenten verschiedenartig ausfallen; besondere Beachtung verdient hierbei die Rolle des Magnesiumkarbonats als dauernder Träger mäßiger Alkalität, besonders in der Hitze.

München.

Betriebslaboratorium der Spatenbrauerei.

Studien über Schutzkolloide. Vierte Reihe: Samen Lini als Schutzkolloid.

I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Leinsamenschleim.

Von A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn †. (Eingeg. am 24. März 1916.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Die Leinpflanze, aus deren Samen wir ebenfalls einen für kolloidchemische Zwecke brauchbaren Schleim gewonnen haben, ist vielleicht in den Kaukasusländern einheimisch¹⁾, ihre Kultur ist aber schon seit langer Zeit weit verbreitet. Der Samen ist eiförmig, flach und scharfrandig, an einem Pole gerundet, am anderen, dem Mikropylarende, etwas eingedrückt und benabelt. Die Samenschale ist braun oder gelblich, glatt, spröde, umschließt in einem dünnen Endosperm den Embryo mit zwei dicken, flachen Kotyledonen und dem dicken Würzelchen, und weist folgende Schichten auf: a) die schleimgebende Epidermis mit Kutikula, gebildet aus großen, nahezu würfeligen oder radial verlängerten, kurz prismatischen Zellen von eckigem Umriss des Querschnitts; an der inneren Außenwand sind dicke Schleimlamellen als Membranverdickung aufgelagert; b) eine einfache oder doppelte Lage dünnwandiger, polyedrischer Zellen; c) eine Lage stark verdickter, poröser, kurzer Fasern; d) eine Nährschicht, deren Zellen mit den Fasern der vorigen Schicht gekreuzt sind; e) die, aus im Längsschnitte fast isodiametrischen oder quadratischen Zellen bestehende Pigmentschicht, die der Schale des sogenannten „hellen indischen Leinsamens“ bekanntlich fehlt, und bei der die Zellwände sehr fein getüpfelt sind, während die Zellen selbst einen braunen Inhalt haben; f) eine dünne Zone obliterierten Gewebes.

Die Literatur über Leinsamen ist verhältnismäßig umfangreich, doch beschäftigen sich die meisten Arbeiten mit dem Gehalte der Samen an Öl, der für unsere Betrachtungen nicht

weiter zu berücksichtigen ist. Von den anderen Untersuchungen, soweit sie nicht noch im experimentellen Teile zu besprechen sind, halten wir die folgenden für erwähnenswert²⁾.

Aus den von Guérin-Varry³⁾, J. Mulder⁴⁾, C. Schmidt⁵⁾, Cramer⁶⁾ und W. Kirchner und B. Tollens⁷⁾ mitgeteilten Analysen ist abzuleiten und heute auch wohl allgemein⁸⁾ anerkannt, daß gereinigter Leinsamenschleim nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitzt. A. Hilger und S. Rothenfusser⁹⁾ haben sich dem allerdings nicht angeschlossen, sondern angegeben, daß ihre „Arbeiten berechtigen, für die Elementarzusammensetzung des Leinsamenschleims die Formel aufzustellen:

²⁾ Vgl. auch B. Tollens, „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“, 3. Aufl. (Leipzig 1914), 488. Von sonstigen Untersuchungen siehe auch noch S. H. Vines, Proc. Roy. Soc. 28, 218 (1878); A. Jorissen, Bull. Acad. Belgique [3] 5, 751 (1883); F. Stohmann, C. von Rechenberg, H. Wilsing und P. Rodatz, Landw. Jahrb. 1884, 549; R. W. Bauer, Journ. prakt. Chem. [2] 30, 367 (1884) und J. Wiesner, Wiener Monatshefte 6, 592 (1885).

³⁾ Guérin-Varry, Ann. Chim. Phys. 49, 283 (1832).

⁴⁾ J. Mulder, Journ. prakt. Chem. 15, 293 (1838).

⁵⁾ C. Schmidt, Liebig's Ann. d. Chemie 51, 29 (1844).

⁶⁾ Cramer, Pflanzenphysiologische Untersuchungen 3, 6.

⁷⁾ W. Kirchner und B. Tollens, Liebig's Ann. d. Chemie 175, 215 (1875).

⁸⁾ Vgl. B. Tollens, loc. cit.

⁹⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 3198 (1903).

¹⁰⁾ Analysenzahlen finden sich allerdings in dieser Abhandlung nicht. Uebrigens hat B. Tollens, loc. cit., in seinem Handbuche von dieser Mitteilung gar keine Notiz genommen.

¹⁾ Vgl. Hager's „Handbuch der Pharmazeutischen Praxis“, 3. Aufl. 2, 297 (1903).

Die eingehenden Untersuchungen von Kirchner und Tollens¹¹⁾ lehrten, daß der gereinigte Leinsamenschleim durch 1¼prozentige Schwefelsäure nur ziemlich schwierig hydrolysiert wird und dabei unter Abscheidung von nicht mehr als ungefähr 4 Proz. Zellulose in rechtsdrehende Gemenge von Glykose und Gummi zerfällt, und R.W. Bauer¹²⁾ berichtete später, daß er bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Leinsamen ebenfalls die Bildung von Dextrose beobachtet habe. Hilger und Rothenfusser¹³⁾ dagegen teilten mit: „Durch die Hydrolyse des Schleimes mit 0,5—1prozentiger Schwefelsäure entsteht nicht nur, wie bisher angenommen wurde, Dextrose, sondern Galaktose, Dextrose, Arabinose und Xylose. Bei der Hydrolyse des Schleimes wurde ferner ein Nebenprodukt von saurem Charakter erhalten, dessen Bariumverbindung und auch Elementaranalyse beweisen, daß Pentane und Hexane in diesem Körper angenommen werden müssen“.

Guérin-Varry¹⁴⁾ hat beobachtet, daß ein Teil des Schleims mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, und diese Beobachtung ist später von Edward Culliman jun.¹⁵⁾ bestätigt und von Hilger und Rothenfusser¹⁶⁾ dahin erweitert worden, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Schleim neben Schleimsäure auch noch reichlich Furfurol entstehe. Es darf aber nicht übersehen werden, daß H. Fudakowski¹⁷⁾ bei der Verdauung von Leinsamenschleim mit künstlichem Magensaft eine teilweise kristallisierende Glykose erhalten hat, die mit Salpetersäure behandelt, keine Schleimsäure lieferte.

Was schließlich noch den Aschegehalt des Leinsamenschleims anbelangt¹⁸⁾, so fanden Schmidt¹⁹⁾ 0,8 Proz., Th. Anderson²⁰⁾ 3,33 Proz., S. Cloëz²¹⁾ 3,90 Proz., Kirchner und Tollens²²⁾ 2,88 Proz., Edward

Culliman jun.²³⁾ ungefähr 10 Proz., Al. Herzog²⁴⁾ 3,5 Proz. und A. Hilger und Rothenfusser²⁵⁾ 0,61 Proz.. C. Ravenna und M. Zamorani²⁶⁾ extrahierten den Schleim aus 1 kg Leinsamen, verdampften die erhaltene Flüssigkeit zur Trockene und erhielten beim Verbrennen dieses Rückstands 3,042 g Asche, welche enthielt:

K	Na	Ca	Mg	Fe	PO ₄	SO ₄	SiO ₄	Cl
g 0,84	0,2	0,31	0,12	Spur	0,046	0,19	0,12	0,026

Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Schleimlösungen²⁷⁾.

Da der Leinsamenschleim, wenn auch nicht zu kolloidchemischen Zwecken, so doch zu den oben erwähnten Untersuchungen schon mehrfach und nach verschiedenen Verfahren hergestellt worden ist, haben wir aus der älteren Literatur folgendes zu erwähnen.

C. Schmidt²⁸⁾ beschreibt die Bereitung der von ihm benutzten Schleimlösung folgendermaßen: „Durch Uebergießen der Saamen mit kaltem destilliertem Wasser, gelindes Umschütteln und Stehenlassen, Filtrieren durch Flanell, Aufkochen, abermaliges Filtrieren durch Flanell, Eindampfen im Wasserbade, bis zugesetzter Alkohol den Schleim in den charakteristisch zähen Fäden coagulirte, wobei ein Theil Schleim nebst allem Pflanzencasein in der alkoholischen Lösung blieb, scharfes Auspressen, Aufquellen mit etwas Wasser, Schütteln mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, und mehrmalige Wiederholung dieser Operation, bis alle Kalksalze entfernt zu seyn schienen, wurde der reine Schleim dargestellt.“

Kirchner und Tollens²⁹⁾ gingen von ausgesuchten, von schlechten Körnern usw. völlig befreiten Leinsamen aus und digerierten diese 24 Stunden lang mit dem dreifachen Gewichte Wasser. Der zähe, klare Schleim wurde durch ein Haarsieb abgetrennt, in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt und, so lange er heiß und

¹¹⁾ W. Kirchner und B. Tollens, loc. cit.

¹²⁾ R.W. Bauer, Landw. Vers.-Stat. 40, 480 (1892).

¹³⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser, loc. cit.

¹⁴⁾ Guérin-Varry, loc. cit.

¹⁵⁾ Edward Culliman jun., Amer. Apoth. Ztg. 5, 304 (1884); Chem. Zentralblatt 1884, 744.

¹⁶⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser, loc. cit.

¹⁷⁾ H. Fudakowski, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 9, 1602 (1876); 11, 1069 (1878).

¹⁸⁾ Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von E. Marchand, Ann. Chim. Phys. [4] 8, 320 (1866).

¹⁹⁾ C. Schmidt, loc. cit.

²⁰⁾ Th. Anderson, Journ. of the Agric. Soc. of the Highl. Soc., new series, No. 69, 376 (1860).

²¹⁾ S. Cloëz, Compt. rend. 61, 236, 321 und 981 (1866); Bull. soc. chim. [2] 3, 41 und 50 (1866).

²²⁾ W. Kirchner und B. Tollens, loc. cit.

²³⁾ Edward Culliman jun., loc. cit.

²⁴⁾ Al. Herzog, Publ. Vers.-Stat. f. Flachsbaum und Flachsbaum. Trautenau Nr. 3; Biedermann's Centralblatt 28, 544 (1899).

²⁵⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser, loc. cit.

²⁶⁾ C. Ravenna und M. Zamorani, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 19, II, 247 (1910).

²⁷⁾ Wir verdanken das garantiert reine Präparat von Leinsamen, mit dem wir arbeiten konnten, wiederum dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Dr. K. Haas in Cannstatt.

²⁸⁾ C. Schmidt, loc. cit.

²⁹⁾ W. Kirchner und B. Tollens, loc. cit.

dünnflüssig war, durch dichtes Leinen filtriert, was gut von statten ging. Dann wurde der Schleim auf $\frac{1}{3}$ abgedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zu stark saurer Reaktion und mit so viel starkem Alkohol versetzt, daß der Schleim gefällt war³⁰⁾. Da der Schleim nach der Entfernung des Alkohols auf Zusatz von Wasser völlig wieder aufquoll, wurde er immer wieder in Wasser verteilt und durch wiederholte Fällung mit Säure und Alkohol weiter gereinigt.

Edward Culliman jun.³¹⁾ gewann den Schleim aus den Testis durch Auskochen mit Wasser oder Ausschütteln mit angesäuertem Wasser, Filtrieren, Erhitzen bis zur Koagulation des Albumins, Konzentrieren und Fällern mit Alkohol und beobachtet, daß die so hergestellte Substanz weniger durchsichtig und brüchig war als gewöhnlicher Gummi.

Hilger und Rothenfusser³²⁾ endlich berichten folgendes: „Bei der Darstellung des Schleimkörpers wurde der Samen des Leines mit kaltem Wasser 24 Stunden lang stehen gelassen und dann die Abscheidung des Schleims durch Eingießen in 96 prozentigen Alkohol erreicht. Der Rohschleim, welcher noch reich an Mineralbestandtheilen war, in welchen Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen, Phosphorsäure, Kohlensäure und Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten, wurde einer gründlichen Reinigung mittels Anwendung von verdünnter Salzsäure unterzogen, welche wieder aus dem Schleim durch Behandlung mit Alkohol, auch Aether in entsprechender Form vollkommen beseitigt wurde. Es gelang auf diese Weise, einen Schleim herzustellen, welcher vollkommen löslich in Wasser war . . .“.

Wir selbst haben mit Leinsamenschleimlösungen gearbeitet, die auf folgende Weise bereitet worden waren:

I. Verfahren. — Man wusch 100 g Leinsamen dreimal nacheinander mit je einem Liter gekühltem Wasser auf einem Porzellsiebe gründlich ab, und ließ sie hierauf mit einem Liter mit Chloroform gesättigtem Wasser bei Zimmertemperatur in inniger Berührung, indem man das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang ent-

weder auf der Schüttelmaschine schüttelte oder mechanisch rührte. Man filtrierte schließlich unter Anwendung der von A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivoss³³⁾ beschriebenen Filtriervorrichtung durch Flanell und Glaswolle ab, um nun das Filtrat, dessen Trockenrückstand beim Verbrennen 14,01 Proz. Asche lieferte, sogleich durch Dialyse zu reinigen.

II. Verfahren. — Das Material wurde zunächst nach der I. Methode gewaschen und extrahiert, dann aber wurde das erhaltene Filtrat mit der doppelten Menge absolutem Alkohol vermischt. Man gewann auf diese Weise einen weißen, flockigen Niederschlag, den man auf Leinen mit Alkohol nachwusch, abtropfen ließ und sorgsam abpreßte, und der sich in kaltem, mit Chloroform gesättigtem Wasser schnell und vollständig wieder zu einer ziemlich klaren kolloiden Lösung zerteilen ließ. Das flüssige System lieferte beim Eindunsten auf dem Wasserbade und Veraschung des Trockenrückstandes 6,89 Proz. Asche und wurde ebenfalls immer sogleich der Dialyse unterworfen.

III. Verfahren. — Man stellte zuerst unter Anwendung des zweiten Verfahrens festen Extraktstoff her, behandelte ihn aber dann genau so, wie es Kirchner und Tollens³⁴⁾ angegeben haben. Das auf diese Weise durch wiederholte Fällung mit Salzsäure und absolutem Alkohol gereinigte Präparat lieferte bei der Behandlung mit Chloroformwasser bei Zimmertemperatur flüssige Systeme, deren Aschegehalt zu durchschnittlich 4,9 Proz. ermittelt wurde. Auch diese Schleimlösungen wurden dialysiert.

2. Verhalten bei der Dialyse.

Ueber das Verhalten der flüssigen Systeme, die im folgenden je nach den Methoden, nach welchen sie bereitet wurden, als System I, II und III bezeichnet werden sollen, bei der Dialyse geben die in Tabelle I—III und in Fig. 1—3 zusammengestellten Versuchsergebnisse Aufschluß. Man nahm während des Reinigungsprozesses täglich Proben der Flüssigkeit heraus und bestimmte an ihnen den Aschegehalt des durch Eindunsten auf dem Wasserbade gewonnenen Trockenrückstands mit den folgenden Resultaten:

³⁰⁾ Hier mag kurz darauf hingewiesen werden, daß J. Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 151 (1889) später die Fällbarkeit von Leinsamenschleim durch Ammoniumsulfat beobachtet hat.

³¹⁾ Edward Culliman jun., loc. cit.

³²⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser, loc. cit.

³³⁾ A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivoss, Koll.-Zeitschr. 18, 129 (1915).

³⁴⁾ W. Kirchner und B. Tollens, loc. cit.

Tabelle I.

System I. Vgl. auch Fig. 1.

Dauer der Dialyse in Tagen	Aschegehalt bezogen auf feste Substanz in Proz.
0	14,01
1	12,00
2	10,06
3	8,40
4	6,71
5	5,85
6	5,23
7	4,60
8	3,85
9	3,64
10	3,42
12	3,00
15	2,50
20	2,51

Fig. 1

Nach beendeter Dialyse lag eine ziemlich klare, schwach gelbliche kolloide Lösung vor.

Tabelle II.

System II. Vgl. auch Fig. 2.

Dauer der Dialyse in Tagen	Aschegehalt bezogen auf feste Substanz in Proz.
0	6,89
1	5,33
2	4,29
3	3,58
4	3,00
5	2,41
6	2,20
7	2,19
12	2,0
17	2,0

Fig. 2

Als die Flüssigkeit aus dem Pergamentschlauche herausgegossen wurde, erwies sie sich vollkommen klar und farblos.

Tabelle III.

System III. Vgl. auch Fig. 3.

Dauer der Dialyse in Tagen	Aschegehalt bezogen auf feste Substanz in Proz.
0	4,9
1	4,0
2	3,5
3	2,14
4	2,11
5	2,10
8	2,10

Fig. 3

Auch hier lag nach Beendigung der Dialyse eine vollkommen klare und farblose kolloide Lösung vor.

Aus den Bestimmungen selbst folgt, daß der Reinigungsprozeß bei den drei Systemen immer

in gewünschter Weise mit gutem Erfolge vor sich ging.

3. Alterungserscheinungen.

Wir haben uns wiederum zunächst mit den für kolloidchemische Zwecke so wichtigen Alterungserscheinungen beschäftigt, die Leinsamenschleimlösungen aufweisen, und können auf Grund zahlreicher Versuchsreihen unsere Erfahrungen folgendermaßen zusammenfassen:

System I. — Nach dem I. Verfahren hergestellte Flüssigkeiten halten sich allgemein nicht in zufriedenstellender Weise. Verwendet man als Untersuchungsobjekt z. B. eine mit reinem Wasser frisch bereitete 0,32 prozentige kolloide Lösung, so ist diese zunächst wohl ziemlich klar, weist aber schon nach 4—5 Tagen eine schwache Trübung auf und sondert im Verlaufe der zweiten Woche Schlieren ab, die sich nach und nach vermehren, sich durch Umschütteln der Flüssigkeit wohl wieder zerteilen lassen, dann aber sich aus dem trüb gewordenen Systeme sehr schnell wieder bilden. Wird eine mit reinem Wasser angesetzte 0,16 prozentige Flüssigkeit stehen gelassen, so beobachtet man schon am ersten Tage eine Trübung, am zweiten Tage Bildung von Schlieren und nach 5—6 Tagen das Auftreten von Pilzkulturen, die das System schnell zerstören. Eine ebenfalls mit reinem Wasser hergestellte 0,08 prozentige Versuchslösung trübt sich wiederum schon am ersten Tage, läßt nach 48 Stunden starke Schlieren erkennen und weist nach fünf Tagen starke Pilzbildung auf.

Etwas besser werden die Resultate, wenn man an Stelle des reinen Wassers mit Chloroform gesättigtes Wasser als Dispersionsmittel benutzt oder die mit reinem Wasser angesetzten Systeme mit einem geringen Ueberschusse von Chloroform schüttelt und mit diesem unterschichtet dann stehen läßt. Die Flüssigkeiten — untersucht wurden solche bis zu einem Gehalte von 0,38 Proz. — selbst bleiben unter diesen Umständen wochenlang vollständig klar und setzen naturgemäß auch nicht die geringsten Spuren von Pilzkulturen an; daß aber trotzdem langsam eine Zustandsänderung der Systeme vor sich geht, beobachtet man an dem unterschichteten Chloroform, das an seine Oberfläche nach und nach die Schlieren anzieht, die sich während der Alterung bilden und bei Abwesenheit von Chloroform eben lange Zeit in den Flüssigkeiten suspendiert bleiben, während sie sich unter den geänderten Versuchsbedingungen schnell absetzen, so daß man bequem klare Systeme abhebern kann.

System II. — Die nach dem II. Verfahren bereiteten Systeme dagegen zeichnen sich schon durch größere Haltbarkeit aus. Eine 0,2 prozentige, mit reinem Wasser angesetzte kolloide Lösung z. B. konnte ohne die geringste Veränderung zwei Wochen lang aufbewahrt werden und wies erst in der Mitte der dritten Woche Spuren von Schlieren auf, die sich dann allerdings ziemlich schnell vermehrten. Die ebenso bereiteten

0,1prozentigen Flüssigkeiten wurden durch Schlierenbildung erst nach Verlauf von drei Wochen, 0,05 prozentige Systeme in der fünften Woche verändert, während 0,025 prozentige Schleimlösungen sich sieben Wochen lang unverändert aufbewahren ließen. Bei Verwendung von mit Chloroform gesättigtem Wasser als Dispersionsmittel konnten kolloide Lösungen von hervorragend großer Beständigkeit gewonnen werden.

System III. — Als in bezug auf ihre Haltbarkeit ganz ausgezeichnet haben sich bei unseren Versuchen diejenigen Systeme erwiesen, welche aus dem nach dem III. Verfahren bereiteten Extraktstoffe sich herstellen ließen. An ihnen konnten im Verlaufe einer neunwöchigen Beobachtungsdauer Zustandsänderungen irgend welcher Art nicht konstatiert werden.

In bester Uebereinstimmung mit diesen makroskopischen Beobachtungen stehen die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen, von denen wir über die folgenden kurz berichten wollen.

System I. — Eine sechs Tage lang dialysierte Flüssigkeit, die einen Gehalt an Kolloids substanz von 0,3 Proz. besaß, wurde bei 25° mit den in Tabelle IV und in Fig. 4 verzeichneten Ergebnissen in bezug auf ihre Zähflüssigkeit gemessen.

Fig. 4

Tabelle IV.

Tage	0	1	2	3	4	6	7	9	12	14
η	2,80	2,79	2,74	2,72	2,70	2,66	2,64	2,61	2,58	2,58

Man erkennt aus diesen Resultaten, daß die Viskosität langsam und ziemlich regelmäßig abnimmt.

System II. — An einer dialysierten 0,2 prozentigen kolloiden Lösung wurde durch die in Tabelle V zusammengestellten, bei 25° ausgeführten Viskositätsmessungen nachgewiesen, daß, wenn auch geringe Schwankungen festgestellt wurden, die Zähigkeit der nach dem II.

Verfahren hergestellten Systeme kaum eine Veränderung mit der Zeit erfährt.

Tabelle V.

Tage	0	2	3	4	5	6	8	9	11	14
η	2,59	2,6	2,6	2,6	2,59	2,59	2,58	2,58	2,57	2,59

System III. — Bestimmt man bei 25° die relativen Viskositäten von nach dem III. Verfahren bereiteten kolloiden Lösungen, so findet man, daß innerhalb eines Zeitraums von 14 Tagen nicht die geringste Veränderung eintritt. Wir stellten z. B. an 0,3-, 0,2- und 0,1prozentigen Systemen fest, daß die Änderungen der Durchlaufzeiten sich innerhalb der Versuchsfehler bewegten.

4. Einfluß der Konzentration.

Wir stellten in verschiedenen Versuchsreihen fest, daß die relativen Viskositäten mit steigender Konzentration an Kolloidsubstanz gleichmäßig und nach einer geraden Linie zunehmen, wie wir das ja auch schon bei anderen derartigen Extraktflüssigkeiten beobachtet haben. Da vollständige Uebereinstimmung herrschte, genügt es, wenn wir in Tabelle VI und in Fig. 5 die an den nach dem I. Verfahren bereiteten kolloiden Lösungen und in Tabelle VII und in Fig. 6 die an Systemen II bei 25° erhaltenen Versuchsergebnisse als Beleg für das soeben Gesagte mitteilen.

Fig. 5

Tabelle VI.

Konzentration in Proz.	0,02	0,04	0,08	0,17	0,34	0,68
η	1,09	1,24	1,48	2,00	3,06	5,12

Tabelle VII.

Konzentration in Proz.	0,012	0,025	0,05	0,1	0,19
η	1,11	1,29	1,68	2,47	3,74

Fig. 6

5. Einfluß der Temperatur.

Den Einfluß der Temperatur auf Leinsamenschleimlösungen haben wir an den nach dem I. und nach dem II. Verfahren hergestellten kolloiden Lösungen in folgender Weise zu ermitteln versucht.

a) Man erhitzte die Flüssigkeiten in dem Ostwald'schen Kapillarviskosimeter im Glas-thermostaten langsam von 0°—90° und maß an den Proben in den geeigneten Temperatur-

Fig. 7

intervallen die Durchlaufzeiten, nachdem die betreffende Temperatur genau zehn Minuten lang konstant geblieben war.

System I. — Eine 0,3 prozentige Versuchsfüssigkeit lieferte so die in Tabelle VIII und in Fig. 7 zusammengestellten Resultate.

Tabelle VIII.

Temperatur in Grad		10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	
Durchlaufzeiten in Sekunden		136 $\frac{4}{5}$	103 $\frac{1}{5}$	77	68 $\frac{2}{5}$	59 $\frac{1}{5}$	47 $\frac{2}{5}$	37 $\frac{3}{5}$	31 $\frac{1}{5}$	27 $\frac{2}{5}$	22	20 $\frac{1}{5}$

System II. — Mit einer 0,2 prozentigen kolloiden Lösung wurden die in Tabelle IX und in Fig. 8 verzeichneten Ergebnisse gewonnen.

Die Form der Kurven entspricht vollkommen derjenigen, welche A. Gutbier, A. Irion† und E. Sauer³⁵⁾ bei dem Extrakte von isländischem Moos, und A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivoss³⁶⁾ bei dem Tragantschleim festgestellt haben. Infolgedessen gilt das dort Gesagte auch für den Leinsamenschleim.

b) Ferner wurden die kolloiden Lösungen längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Man nahm von Zeit zu Zeit eine Probe heraus, kühlte sie auf 25° ab und bestimmte bei dieser Temperatur ihre Zähigkeit nach zehn Minuten.

Fig. 8

Tabelle IX.

Temperatur in Grad		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Durchlaufzeiten in Sekunden		130 ⁴ / ₅	99 ¹ / ₅	73	55 ² / ₅	43	34 ² / ₅	28 ⁴ / ₅	23 ³ / ₅	19 ¹ / ₅	16 ¹ / ₅

System I. — Eine 0,3 prozentige Versuchsfüssigkeit ergab so die in Tabelle X und in Fig. 9 verzeichneten Resultate.

Die ursprünglich farblose kolloide Lösung war nach zweistündigem Erhitzen gelblich, nach vier Stunden gelb geworden, und schließlich lag nach neunstündigem Kochen ein intensiv gelbbraunes System vor.

³⁵⁾ A. Gutbier, A. Irion† und E. Sauer, Koll.-Zeitschr. 18, 1 (1916).

³⁶⁾ A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivoss, Koll.-Zeitschr. 18, 129 (1916).

³⁷⁾ Vgl. A. Gutbier, A. Irion† u. E. Sauer, Koll.-Zeitschr. 18, 1 (1916).

Fig. 9

Tabelle X.

Erhitzung in Stunden	0	2	4	5	9	12	15
Durchlaufzeiten in Sekunden	37 $\frac{1}{5}$	26 $\frac{4}{5}$	17 $\frac{2}{5}$	16	15 $\frac{4}{5}$	15 $\frac{1}{5}$	15
Differenz in Sekunden		10 $\frac{2}{5}$	9 $\frac{2}{5}$	1 $\frac{2}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{1}{5}$

System II. — Bei einem 0,2 prozentigen System wurden die in Tabelle XI und in Fig. 10 zusammengestellten Ergebnisse beobachtet.

Hier färbte sich die ursprünglich farblose Versuchsflüssigkeit während des Kochens nach zwei Stunden schwach gelb, nach sieben Stunden gelb und nach zwölf Stunden gelbbraun, aber nicht so intensiv wie System I.

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Durchlaufzeiten und damit natürlich auch die Zähigkeit der Leinsamenschleimlösungen bei längerer Zeit fortgesetzten Kochens abnehmen, um sich schließlich nach zwölfstündigem Erhitzen so gut wie nicht mehr zu verändern. Die Tatsache, daß zahlenmäßig ziemlich bedeutende Aenderungen der Viskosität gleichzeitig von einem deutlich erkennbaren Farbenwechsel der kolloiden Systeme begleitet sind, weisen darauf hin, daß während des anhaltenden Erhitzens tiefgreifende Zustandsänderungen in den Leinsamenschleimlösungen vor sich gehen.

Fig. 10

Tabelle XI.

Erhitzung in Stunden	0	1	2	4	7	9	12	15
Durchlaufzeiten in Sekunden	61 $\frac{1}{5}$	55 $\frac{2}{5}$	49 $\frac{3}{5}$	39	37 $\frac{1}{5}$	36 $\frac{2}{5}$	34	34
Differenz in Sekunden		5 $\frac{4}{5}$	5 $\frac{4}{5}$	10 $\frac{3}{5}$	1 $\frac{4}{5}$	4 $\frac{1}{5}$	2 $\frac{2}{5}$	0

6. Einfluß von Elektrolyten.

In Anbetracht der Ergebnisse, die bei den vollständig gleichartigen diesbezüglichen Untersuchungen bei dem Extrakte von *Cetraria islandica*³⁷⁾ und bei den Tragantschleimlösungen³⁸⁾ festgestellt worden waren, haben wir die Einwirkung von Elektrolyten auf Leinsamenschleimlösungen in zahlreichen Versuchsreihen untersucht. Von den hier erhaltenen Resultaten wollen wir die folgenden kurz mitteilen³⁹⁾.

System I. — Wenn man nach dem I. Verfahren bereitete kolloide Lösungen verschiedener Konzentration — untersucht wurden Flüssigkeiten mit einem Gehalte von 0,5 Proz. ab bis 0,025 Proz. — mit Salzsäure, Natronlauge oder Natriumchloridlösung verschiedener Normalität — benutzt wurden $\frac{1}{10}$ n. bis $\frac{1}{1000}$ n.-Lösungen — in gleichen Mengenverhältnissen mischt und bei Zimmertemperatur beobachtet, lassen sich makroskopisch in den Flüssigkeitsgemischen keine Zustandsänderungen wahrnehmen, die auf einen

ungünstigen Einfluß der Elektrolytlösungen zurückzuführen sein würden. Im Gegenteil, man findet, daß ein Zusatz von Salzsäure die Ko-

Fig. 11

³⁸⁾ Vgl. A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivos, Koll.-Zeitschr. 18, 129 (1916).

³⁹⁾ Da sich die an System III beobachteten Erscheinungen und ausgeführten Messungen vollkommen mit denjenigen der nach dem II. Verfahren hergestellten Systeme in ihren Ergebnissen decken, verzichten wir auf eine Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

agulationsgeschwindigkeit der kolloiden Lösungen nicht erhöht, und daß ein Zusatz von Natronlauge oder von Natriumchloridlösung in den Verdünnungen, wie sie hier angewandt wurden, stabilisierend auf die Systeme einwirkt, denn unter diesen Versuchsbedingungen wird die Bildung von Schlieren in den Flüssigkeiten um einige Zeit verhindert.

Zu den gleichen Resultaten gelangten wir auch, als wir den Einfluß der genannten Elektrolytlösungen auf die innere Reibung der kolloiden Lösungen messend verfolgten.

Wir gingen z. B. aus von einer 0,32 prozentigen Versuchsflüssigkeit, deren Viskositätsbe-

stimmungen bei 25° die in Tabelle XII und in Fig. 11, I gezeichneten Ergebnisse lieferten.

Tabelle XII.

Tage	0	1	2	3	5	6	7	9	10	12
η	2,82	2,80	2,76	2,73	2,70	2,68	2,67	2,65	2,63	2,59

a) Einwirkung von Chlorwasserstoff. — Als ein Teil dieser kolloiden Lösung mit einem Teil n. Salzsäure vermischt und nun bei 25° in gleicher Weise untersucht wurde, erhielt man die in Tabelle XIII und in Fig. 11, II zusammengestellten Resultate.

Tabelle XIII.

Tage	$\frac{1}{48}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{8}$	1	2	3	4	5	6	7	9	11
η	1,48	1,46	1,32	1,31	1,26	1,24	1,23	1,22	1,22	1,21	1,21	1,21

b) Einwirkung von Natriumhydroxyd. — In derselben Art an Mischungen von gleichen Teilen 0,32 prozentiger Leinsamenschleimlösungen und n. Natronlauge bei 25°

ausgeführte Viskositätsbestimmungen lieferten die Werte, die in Tabelle XIV und in Fig. 11, III angegeben sind.

Tabelle XIV.

Tage	$\frac{1}{48}$	$\frac{1}{6}$	1	2	3	5	6	7	8	10	11
η	1,66	1,63	1,63	1,62	1,61	1,60	1,59	1,58	1,58	1,57	1,57

c) Einwirkung von Natriumchlorid. — Wenn man einen Teil des kolloiden Systems mit einem Teil n.-Natriumchloridlösung vermischt und die Durchströmungsgeschwindigkeit dieser Flüssigkeit bei 25° messend verfolgte, wurden die in Tabelle XV und in Fig. 11, IV verzeichneten Resultate gewonnen.

Tabelle XV.

Tage	0	2	3	4	5	6	7	9	10	11
η	1,57	1,56	1,56	1,55	1,54	1,52	1,50	1,48	1,45	1,43

System II. — Bei den nach dem II. Verfahren bereiteten kolloiden Lösungen wurden die gleichen Versuche mit den gleichen Ergebnissen angestellt. Auch hier übte keine der Elektrolytlösungen irgendwie schädliche Wirkungen auf die Beständigkeit der Versuchsflüssigkeiten aus.

Im folgenden sind die Resultate einer Versuchsreihe mitgeteilt, bei welcher gleiche Teile von 0,1 prozentiger Leinsamenschleimlösung und von Elektrolytlösungen abnehmender Normalität miteinander vermischt und bei 25° $\frac{1}{2}$ Stunde nach ihrer Bereitung in bezug auf ihre Zähigkeit gemessen wurden.

Tabelle XVI.

Normalität des HCl	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$
η	1,39	1,37	1,33	1,32	1,35	1,32	1,31

Fig. 12

Tabelle XVII.

Normalität des NaOH

	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
η	1,48	1,45	1,42	1,42	1,42	1,42

Tabelle XVIII.

Normalität des NaCl

	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
η	1,34	1,35	1,37	1,38	1,42	1,43

Man stellte also fest, daß die innere Reibung mit zunehmender Verdünnung der Natriumchlorid-

lösung ansteigt, während sie unter dem Einflusse von Salzsäure und Natronlauge unter den gleichen Bedingungen sehr langsam geringer wird.

Das hat uns veranlaßt, bei gleichbleibender Elektrolytkonzentration die Konzentration der Leinsamenschleimlösung in einer weiteren Versuchsreihe abnehmen zu lassen und die Viskositäten derartiger Gemische ebenfalls bei 25° zu messen. Bei diesen Versuchen wurden die Resultate erhalten, die in den Tabellen XIX bis XXI und in Fig. 12 zusammengestellt sind.

Tabelle XIX. (Vgl. Fig. 12, I.)

Konzentration der Schleimlösung in Proz.	0,1	0,05	0,025	0,012	0,006
Normalität des HCl	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	
η	1,31	1,14	1,09	1,06	

Tabelle XX. (Vgl. Fig. 12, II.)

Konzentration der Schleimlösung in Proz.	0,1	0,05	0,025	0,012	0,006
Normalität des NaOH	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
η	1,47	1,27	1,17	1,12	1,10

Tabelle XXI. (Vgl. Fig. 12, III.)

Konzentration der Schleimlösung in Proz.	0,1	0,05	0,025	0,012	0,06
Normalität der NaCl	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
η	1,38	1,18	1,10	1,07	1,05

Aus diesen Werten ergibt sich also bei allen drei Elektrolyten eine in normaler Weise mit der Verdünnung der kolloiden Lösung sinkende Zähigkeit.

Nach allem, was die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche ergeben

haben, schien es aussichtsreich, den Leinsamenschleim als Schutzkolloid für anorganische Kolloide zu verwerten. Wir haben daher sogleich diesbezügliche besondere Untersuchungen abgeschlossen, über welche in den folgenden Mitteilungen Näheres berichtet werden wird.

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat.

1. Allgemeine Kapillarphysik.

- Bakker, G., Die Struktur der Kapillarschicht. (Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 89.)
 Boedeker, K., Untersuchungen über die Einwirkung periodischer Kräfte auf Tropfen. (Ann. d. Phys. [4] 46, 503.)
 Boutaric, A., Einige Folgerungen aus einer Formel Lord Rayleighs in bezug auf trübe Medien. (Journ. de Chim. phys. 12, 517, 1914.)
 Debye, P., Zerstreuung von Röntgenstrahlen. (Ann. d. Phys. [4] 46, 809.)
 Ehrenhaft, F., Ueber kleinste Quecksilberkugeln. [Deren Mechanik, Optik und elektrische Ladung.] (Physik. Zeitschr. 16, 227.)
 Fritze, H., Die optischen Konstanten durchsichtiger Silber- und Kupferschichten. (Ann. d. Phys. [4] 47, 763.)
 Guyot, J., Voltaeffekt und monomolekulare Schichten. (Compt. rend. 159, 307, 1914.)

- Labrouste, H., Monomolekulare Schichten und Ueberschmelzung. (Compt. rend. 159, 306, 1914.)
 Lenard, P., Probleme komplexer Moleküle. I. Verdampfung und osmotischer Druck. (SB. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Stiftung H. Lanz, Mathem.-naturw. Klasse A, 1914, 27., 28., 29. Abhandlung.)
 — Ueber Wasserfallelektrizität und über die Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten. (Ann. d. Phys. [4] 47, 463.)
 Meyer, E., u. W. Gerlach, Ueber die Abhängigkeit der photoelektrischen Verzögerungszeit vom Gasdruck bei Metallen ultramikroskopischer Größenordnung. (Ann. d. Phys. [4] 47, 227.)
 Plaats, B. J. van der, Untersuchung über Absorption und Dispersion des Lichtes in Farbstoffen. (Ann. d. Phys. [4] 47, 429.)
 Pollock, J. A., Die Natur der großen Ionen in der Luft. (Philos. Mag. [6] 29, 514, 1915.)
 Quincke, G., Ionenwolken in feuchter expandierter Luft. (Ann. d. Phys. [4] 46, 39, 1914.)