hitzen ein, wie aus Tabelle XII für KCl-Gelatine-Wasser-Gemische hervorgeht.

Zusammenfassung.

I. a) Gelatine-Wasser-Gemische besitzen durch die — auch in reiner Gelatine enthaltenen — elektrolytischen Verunreinigungen eine geringe Leitfähigkeit; diese nimmt mit steigender Konzentration in ähnlicher Weise zu wie die eines wässerigen Elektrolyten.

b) Bei geringem Salzzusatz ist die Leitfähigkeit des Gelatine-Gemisches größer als diejenige der wässerigen Salzlösung von gleichem Salzgehalt; mit wachsender Salzkonzentration kehrt sich das Verhältnis um.

Nimmt man an, daß sich bei Salzzusatz die Leitfähigkeit des Gelatine-Gemisches aus der Summe der Leitfähigkeit der Komponenten zusammensetzt, so ergibt sich für das Gemisch theoretisch eine Leitfähigkeit, die um so größer ist als die gemessene, je größer der Salzgehalt

des Gemisches ist. Diese Verminderung der Leitfähigkeit wird dem Einfluß der reinen Gelatine auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte zugeschrieben.

Der Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit verschiedener Salzlösungen läßt sich in der Form der Hofmeister'schen Ionenreihe darstellen.

II. a) Durch langes Erhitzen wird die gewöhnliche Gelatine allmählich in β -Gelatine umgewandelt. Diese Umwandlung wird bei Gelatine-Wasser-Gemischen durch erhöhte elektrische Leitfähigkeit gekennzeichnet und ist irreversibel.

b) Die Umwandlungsgeschwindigkeit wächst mit der Dauer und der Temperatur des Erhitzens und ist in verdünnten Gemischen größer als in konzentrierteren.

c) Salzzusätze beeinflussen diesen Vorgang in verschiedener Weise je nach der Art der Ionen und der Konzentration.

Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen.

Von Friedrich-Vincenz v. Hahn (Leipzig).

(Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Die große Ähnlichkeit der Hydrosole einiger Metallsulfide mit denen der Metalle selbst ließ darauf schließen, daß sich auch das Phänomen des Farbumschlags, das bei der Flockung der Hydrosole des Goldes, Silbers u. a. m.¹⁾ schon seit langem bekannt ist, auch bei den Sulfidhydrosolen finden würde. Obgleich in der Literatur zahlreiche Angaben von verschiedenen Farben von Metallsulfidhsolen zu finden sind²⁾, so ist von einem Farbumschlag beim Ausflocken nur von Gutbier³⁾ berichtet worden, der einen Umschlag des Selenulfides von orange in rot beim Kochen des Soles erhalten hat. Irgendein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Farbe der Sole und ihrem jeweiligen kolloiden Zustand ist bisher nicht bekannt, besonders findet sich kein Hinweis, ob und wie weit sich beim Ausflocken der Sole mittelst Säuren, Basen oder Neutralsalzen Umschläge der Farben feststellen lassen.

2. Bei der Untersuchung von Silbersulfidhydrosolen zu anderen Zwecken wurden fol-

gende Beobachtungen gemacht. Wenn die Sole kurz nach ihrer Herstellung mit Chlorkaliumlösungen in wechselnden Konzentrationen versetzt wurden, erschienen stets eigentümliche Durchsichtsfarben. Je nach den Herstellungsbedingungen und anderen Ursachen wurden bei Konzentrationen von 60 bis 140 Millimol KCl pro Liter des Soles verschiedene Farben erhalten, die stets die gleiche Reihenfolge hatten. Und zwar zeigte sich 5 Minuten nach dem Zusatz von 5 ccm einer ca. 0,12 molaren Chlorkaliumlösung zu 5 ccm des Soles eine dunkelgelbe Färbung, bei einer 0,14 molaren eine hell laubgrüne, bei einer 0,16 molaren eine eisblaue⁴⁾, bei einer 0,18 molaren färbte sich das Sol ublau, bei 0,20 Mol rein veil, bei 0,22 kreß, während bei höheren Konzentrationen die Lösung stets einen zwischen Rot und Kreß stehenden Ton annahm. So ist also das Farbphänomen auf ein bestimmtes, relativ kleines Konzentrationsgebiet des Koagulators beschränkt. Oberhalb dieses kann man nur braunrote Töne erhalten, während unterhalb keine sichtbare Veränderung des Soles eintritt. Um die Farben genauer bestimmen zu können, wurde die Durchsichtsfarbe mittelst der Farbnormen von Wilhelm Ost-

¹⁾ Zusammenstellung aller vor 1911 erschienenen Arbeiten von Wo. Ostwald, Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen (Kolloidchem. Beih. 2, 414 ff (1911). Später A. Galecki, Koagulationsstudien an Goldhydrosolen (Koll.-Zeitschr. 10, 169, 1912).

²⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

³⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 292 (1902); 42, 325 (1904); 43, 384 (1905).

⁴⁾ Die Farbbezeichnungen sind nach Wilhelm Ostwald, Mathematische Farbenlehre, wiedergegeben.

wald gekennzeichnet. Die nebenstehende Tab. I zeigt die Farbwerte, die man im optimalen Falle erhält, wenn man 5 Minuten nach Beginn der Flockung in einer geeigneten Anordnung die Farbvergleiche mit den Farbleitern anstellt. — Am Kopf der Tabelle ist als Konzentration die angegeben, die das Chlorkalium nach dem Zusammengießen mit dem Sol, bezogen auf 1 Liter des Gemisches hat. In der ersten Spalte finden sich die Schichtdicken, in denen die Farbe beobachtet wurde; in der letzten die Werte für das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Sol. Unter V ist der Anteil der Vollfarbe, unter W der des Weiß, unter S der Schwarzgehalt der betreffenden Farbe verstanden.

3. Während bei der Koagulation der Sole einiger Metalle und Farbstoffe beobachtet worden ist, daß nach Zusatz einer gewissen Menge des Koagulators das Sol, ehe es auf einem Farbton länger verweilt, erst alle Farbtöne durchläuft, die eine niedrigere Konzentration des Koagulators für längere Zeit zu halten imstande ist, konnte das bei den Sulfidsolen nicht beobachtet werden. Die Farben Kreß bis Veil entstehen aus einem sofort nach dem Zusammengießen trübroten Ton (ungefähr 21pi), während die blaue Farbe unter zunehmender Trübung aus dem nach dem Zusammengießen ca. 2 Minuten klar bleibenden Sol entsteht.

Die Stabilität des kolloiden Zustandes, bei dem sich das Farbphänomen zeigt, ist nicht groß. Nach 3 bis 4 Stunden verblassen die Farben etwas, und das Sol flockt, ohne nochmals die Farbe zu wechseln, vollständig aus. Makroskopisch betrachtet, sieht der Niederschlag in allen Fällen gleich dunkelbraun aus, so daß man nicht bestimmen kann, welches die Umschlagsfarbe vor dem Koagulieren war. Schüttelt man aber den Niederschlag in der gleichen Lösung, in der er entstanden war, auf, so erhält man aus den ehemals blau und veil gefärbten Solen eine bläuliche, aus den roten und kressen eine rötliche Trübung.

4. Einen sehr großen Einfluß auf die Mannigfaltigkeit der Farbenerscheinung hat das Alter des Soles. Bereits 5 Stunden nach der Herstellung kann man keine blauen und grünen Farben, nach 7 Stunden keine veilen Farben mehr erhalten. Der dann erfolgende Farbumschlag bewegt sich nur von gelb (04—08) nach kreß-rot (21—25), wenn man das Sol 24 Stunden undialysiert stehen läßt. Es sei nebenbei bemerkt, daß diese scheinbar schnelle Veränderung des kolloiden Zustandes nicht mit

Tabelle I.

	0,12 mol	0,11 mol	0,10 mol	0,09 mol	0,08 mol	0,07 mol	0,06 mol	0,00 mol
8,2 mm	kreß 21 fd 17 Proz. V 28 Proz. W 55 Proz. S	kreß 23 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	veil 42 ge 13 Proz. V 22 Proz. W 65 Proz. S	ublau 54 gc 34 Proz. V 22 Proz. W 44 Proz. S	eisblau 63 ca 33 Proz. V 56 Proz. W 11 Proz. S	laubgrün 96 ca 33 Proz. V 56 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 gb 49 Proz. V 22 Proz. W 29 Proz. S	gelb 04 pd 41 Proz. V 3 Proz. W 56 Proz. S
3,3 mm	kreß 21 db 26 Proz. V 45 Proz. W 29 Proz. S	rot 25 db 26 Proz. V 45 Proz. W 29 Proz. S	veil 42 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	ublau 52 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	ublau 58 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	laubgrün 96 ca 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 ea 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 ea 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S

einer erheblichen Vergrößerung der Teilchen korrespondiert. Nach 3 Monaten hat das undialysierte Sulfidol erst ganz spurenweise sedimentiert. Eine weitere Beeinflussung der Farberscheinungen ergeben die Herstellungsbedingungen. In Tabelle II sind als Beispiel hierfür die Farbwerte für die Silbernitratkonzentrationen 0,01, 0,002 und 0,001 molar zusammengestellt, jedoch sind die Farben für die Konzentration 0,01 wegen zu geringer Durchlässigkeit erst nach dem Verdünnen des koagulierenden Soles mit dem gleichen Volumen Wasser bestimmbar gewesen. Ein Sol von der Konzentration 0,0001 molar zeigt keine Farbumschläge mehr, es ist von hellgelber Farbe (02) und einem sehr großen Weißgehalt.

Tabelle II.

	AgNO ₃	0,01 molar	0,002 molar	0,001 molar
KCl 100 Millim.		veil (48 li)	ublau (46 ig)	kreß (21 ec)
90		ublau (52 ig)	ublau (54 gc)	veil (41 ec)
80		eisblau (67 ge)	eisblau (66 fd)	veil (48 ca)
70		laubgrün (92 ig)	gelb (00 ca)	laubgrün (96 ca)
60		kreß (16 pi)	gelb (08 ic)	gelb (04 ec)
00		gelb (08 pg)	gelb (04 gb)	gelb (04 gc)

Der Einfluß der Temperatur ist aus Tabelle III zu ersehen. Im allgemeinen scheint in einer mittleren Temperatur der Farbwechsel am günstigsten zu sein.

Außerdem begünstigt langsames Einleiten des Schwefelwasserstoffes die Mannigfaltigkeit

der Farben, wenngleich größere Reinheiten durch schnelleres Einleiten (200 ccm pro Minute) zu erreichen sind. Die günstigsten Bedingungen, nach denen auch die in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse erhalten wurden, sind folgende: Man leite in 50 ccm einer 0,002 molaren Silbernitratlösung durch eine 0,5 mm weite Kapillare 5 Minuten lang bei 20° einen gutgewaschenen Schwefelwasserstoffstrom mit der konstanten Geschwindigkeit von 50 ccm in der Minute. 15 Minuten nach der Herstellung setze man zu je 5 ccm des Soles 5 ccm der Chlorkaliumlösung von der betreffenden Konzentration und schüttele einmal um. Nach 5 Minuten ist die charakteristische Farbe erschienen, die man dann im Laufe der nächsten halben Stunde beobachten muß.

6. Um zu untersuchen, ob nur das aus Silbernitrat hergestellte Sulfidol diese Farbumschläge zeigt, wurde die gleiche Untersuchung mit 0,002 molarem Silberazetat und 0,002 molarem Kaliumsilbercyanid angestellt. Die dabei erhaltenen Farbwerte sind in Tabelle IV zusammengestellt

7. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Farbe dadurch entstünde, daß die Chlorionen des Koagulators KCl mit den im Sol theoretisch vorhandenen Silberionen reagierten, wurden Flockungsversuche mit anderen Koagulatoren angestellt. So wurde Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat und Salzsäure verwendet. In allen Fällen wurden Flockungsfarben erhalten. Die Konzentration der einzelnen Koagulatoren, die zur Erreichung eines bestimmten Farbtones nötig war, wechselt natürlich mit der Flockungskraft der einzelnen Salze. Es wurde z. B. erhalten bei

KNO ₃	rot (35 ig)	veil (46 ec)	eisblau (63 ec)	kreß (15 he)	bei Konz. von	120	100	80	60 Millimol
Mg SO ₄	kreß (21 ca)	ublau (54 ge)	veil (37 ge)	gelb (08 ig)	"	40	20	10	5 "
Al ₂ (SO ₄) ₃	kreß (19 nl)	rot (29 ig)	ublau (52 li)	laubgrün (90 li)	"	1,2	1,0	0,8	0,5 "
HCl	kreß (21 ig)	veil (38 ig)	ublau (58 gc)	gelb (04 gc)	"	140	120	100	80 "

Mit Natronlauge oder Barytwasser wurde zwar eine scharfe Grenze zwischen ausgeflocktem und unbeeinflusstem Sol erkannt, aber es konnten keine Farbwechsel beobachtet werden.

8. Es wäre nun noch eine sehr naheliegende Frage zu beantworten, ob und wie weit das

Farbphänomen auch bei anderen Sulfidolen eintritt. Soweit die bisherigen Untersuchungen dies erkennen lassen, scheint bei Quecksilbersulfidolen kurz vor dem Trübwerden ein grünlicher Ton möglich zu sein. Bei Blei und Thallium wurde kein Farbwechsel erhalten.

Tabelle III.

t =	0°	20°	100°
KCl 100 Millim.	kreß (17 ig)	veil (46 ig)	kreß (17 ig)
90	kreß (17 ig)	ublau (54 gc)	kreß (17 ig)
80	veil (46 gc)	eisblau (66 fd)	veil (46 ec)
70	ublau (54 ca)	gelb (00 ca)	ublau (52 db)
60	gelb (04 gc)	gelb (08 ic)	gelb (08 ic)

Tabelle IV.

	AgNO ₃	AgC ₂ H ₃ O ₂	KAg(CN) ₂
KCl 100 Millim.	veil (46 ig)	veil (42 ig)	kreß (17 ge)
90	ublau (54 gc)	ublau (50 ec)	kreß (17 ig)
80	eisblau (66 fd)	eisblau (63 ec)	veil (40 eg)
70	gelb (00 ca)	gelb (00 ec)	ublau (54 ge)
60	gelb (08 ic)	gelb (04 gc)	laubgrün (96 ec)

Endlich wurde bei dem sehr stabilen 0,002-molaren Selenulfidol der von Gutbier⁵⁾ beim Kochen der Lösung erhaltene Umschlag von Kreß (16) nach Rot (27) auch beim Ausflocken erhalten. Wenn man mit 500 Millimol Aluminiumsulfat als Koagulator die Versuche anstellt, tritt er als zeitlicher Effekt ein. Beim Kochen dieses in der Ausflockung begriffenen Soles werden teilweise rein ublaue Farben (54—58) erhalten, im Gegensatz zu den nicht koagulierenden Solen, die beim Kochen eine 42—44 messende, also veile Farbe zeigen. Da diese letzten Resultate aber nicht genau unter das Thema dieses Berichtes fallen, und die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen sind, soll später darüber berichtet werden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald meinen ergebensten Dank für die Anregung zu diesen Untersuchungen und die liebenswürdige Förderung bei ihrer Ausführung auszusprechen; wie ich auch Herrn Dr. Wolski zu großem Danke für die Ueberlassung der zu der Farbbestimmung von Flüssigkeiten von ihm konstruierten Apparatur verpflichtet bin.

⁵⁾ A. Gutbier, loc. cit.

Zur Frage der Protoplasmaaktivierung.

Von J. Voigt (Göttingen).

(Eingegangen am 3. Juni 1920.)

Die parenterale Zufuhr von Proteinkörpern bringt im Säugerorganismus Wirkungen hervor, die sich merklich von denen unterscheiden, die durch medikamentöse Mittel erzielt werden. Zahlreiche Beobachtungen, die zum Teil schon Jahre zurückliegen, haben gezeigt, daß die so im Organismus ausgelösten Reaktionen recht vielgestaltig sind. So finden wir Erscheinungen, die man sich bisher als spezifische Reaktionen anzusehen gewöhnt hatte, nach der parenteralen Zufuhr ganz verschiedenartiger Proteinkörper. Hierher gehört z. B. das Auftreten von Herdreaktionen bei Tuberkulosen, wie man es als Folge von Tuberkulininjektionen kannte, das Zunehmen von Gelenkschmerzen bei Arthritis und ähnlichem. Aus der Zahl der sonst noch beobachteten Erscheinungen nach parenteraler Proteinkörperzufuhr sei hier noch erwähnt das vorübergehende Ansteigen der Körperwärme, die bemerkenswerte Zunahme der Leukozyten und schließlich eine Steigerung des Appetits und Hebung des Allgemeinbefindens. Berücksichtigt

man ferner, daß die verschiedenartigsten Erkrankungen dadurch günstig beeinflußt zu werden scheinen, wie Augenentzündungen, Typhus, Gelenkrheumatismus u. A., so erscheint eine spezifische Wirkung natürlich ausgeschlossen und man hat eine Steigerung der gesamten Lebensvorgänge, eine „Protoplasma-Aktivierung“ angenommen. So ist es zu erklären, daß Proteinkörpertherapie und Protoplasmaaktivierung zu den Fragen gehören, die z. Zt. im Brennpunkt des Interesses der medizinischen Forschung stehen, und es häufen sich bereits Veröffentlichungen, welche diesen Problemen von der einen oder anderen Seite beizukommen suchen. Allerdings decken sich die beiden Bezeichnungen: Protoplasmaaktivierung und Proteinkörpertherapie nicht vollständig, denn es gibt höchstwahrscheinlich außer den Proteinkörpern noch andere Mittel zur Protoplasmaaktivierung. Dahin gehört meines Erachtens die Empfehlung des Terpentinsöls zur Erregung einer aseptischen Eiterung bei Puerperalfieber und wohl auch das