Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure. II.

Von Robert Wintgen und Heinz Vogel (Göttingen).

(Eingegangen am 9. Oktober 1921.)

In einer Untersuchung über das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure haben R. Wintgen und K. Krüger¹⁾ festgestellt, daß sich aus dem Salzsäurebindungsvermögen der Gelatine für diese ein Verbindungsgewicht von 839 ergibt. Die Untersuchungen waren bei einer Salzsäurekonzentration von 0,05 und 0,1 ausgeführt worden, also in Konzentrationsgebieten, wo es möglich war, daß bereits eine ganze Anzahl der in der Gelatine vorhandenen Amidogruppen mit der Salzsäure reagierten, wonach also das Molekulargewicht der Gelatine ein Vielfaches von 839 sein müßte. Auf ein weit höheres Molekulargewicht als 839 ließen vor allem auch die Art und Zahl der aus der Gelatine von L. L. van Slyke²⁾ und H. D. Dakin³⁾ gewonnenen Abbauprodukte und das typische kolloide Verhalten der Gelatine schließen. Andererseits sprachen eine Reihe nicht ohne weiteres zu vernachlässigende Anzeichen dafür, daß der Gelatine in schwachsaurer oder heißer Lösung ein Molekulargewicht von ungefähr 900 zuzusprechen sei. (R. Wintgen und K. Krüger, loc. cit.) Weiteres Material zur Klärung dieser Frage beizubringen, war die Hauptaufgabe dieser Untersuchung. Nach den wohl allgemeinen Vorstellungen über die Stufen dissoziation besonders bei schwachen mehrsaurigen Basen treten erst bei relativ hoher Säurekonzentration mehrere basische Gruppen in Reaktion, bei ganz geringer Säurekonzentration vollzieht sich die Salzbildung aber nur an einer basischen Gruppe. Wenn nun die Gelatine in der oben erwähnten Salzsäurekonzentration (0,05—0,1) bereits mit mehreren Amidogruppen reagiert hat, so ist dies demnach ziemlich ausgeschlossen, wenn es sich um Lösungen mit ganz niedriger Wasserstoffionenkonzentration handelt. Es muß sich also bei der Untersuchung ganz schwachsaurer Gelatine-Salzsäurelösungen ein anderes Verbindungsgewicht ergeben, das Säureverbindungsvermögen müßte also in diesen Gebieten durch eine ganz andere Gleichung als durch die in

der obigen Arbeit angewandte, seinen Ausdruck finden. Deshalb lag es im Plan unserer Arbeit, die Wasserstoffionenkonzentration bis zu sehr niedrigen Werten zu verfolgen und zu prüfen, ob sich hier ein höheres Verbindungsgewicht ergeben würde. Weiter sollte untersucht werden, ob die so gewonnenen Vorstellungen über die Zusammensetzung von Gelatine-Salzsäuregemischen durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt würden. Ferner schien es uns nicht ausgeschlossen, durch Membranfiltration Anhaltspunkte für eine Beurteilung der chemischen Einheitlichkeit der Gelatine zu gewinnen. Endlich sollte auch das aus Gelatine durch langes Kochen mit Wasser entstehende nicht mehr gelatinierende β -Glutin vergleichsweise untersucht werden.

Die in der I. Mitteilung den Berechnungen zu Grunde gelegte Gleichung für das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure:

$$(1) \quad [H^+] = -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{M} - n + K \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{m}{M} - n + K \right)^2 + Kn}$$

hatte für M den Wert 1014 und für K den Wert $4,139 \cdot 10^{-4}$ ergeben. Hierbei war K nur aus einem kleinen Kurvenstück, also nur sehr ungenau bestimmt worden; im Gebiete stärkerer Hydrolyse, also bei geringer Wasserstoffionenkonzentration, könnte ein genauerer Wert von K ermittelt werden, ein weiterer Grund, die Messungen auch in ganz schwach salzsäuren Lösungen vorzunehmen. Da nach der früher angewandten Methode der Methylazetat-Verseifung die Messungen bei geringer Wasserstoffionenkonzentration sehr zeitraubend und ungenau sind, bedienten wir uns jetzt der potentiometrischen Methode und prüften hiermit gleichzeitig einige der früheren Messungen.

Versuchsanordnung.

Die Herstellung der Lösungen geschah wie in Mitteilung I. Alle Versuche wurden bei $25,0^\circ$ im Thermostaten ausgeführt.

Der Wasserstoff war der Bombe entnommen und sorgfältig gereinigt. Die Messung geschah in der üblichen Weise unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff, nachdem die Elektroden vor dem Einführen der Flüssigkeit mit Wasserstoff gesättigt waren. Die Lösungen

¹⁾ R. Wintgen u. K. Krüger, Koll.-Zeitschr. 28, 81 (1921).

²⁾ L. L. van Slyke, Journ. of biol. chem. 10, 15 (1911), s. auch D. J. Lloyd, Biochem. Journ. 14, 147 (1920).

³⁾ H. D. Dakin, Journ. of biol. chem. 44, 499 (1920).

mit 30 und 40 g Gelatine waren während der Messung sehr zähflüssig, die mit 70 g zu einer Gallerte erstarrt, deshalb war das Sättigen der Elektroden mit Wasserstoff mit Schwierigkeiten verbunden. Die Anordnung der Schaltung war die übliche.

Als Halbelektrode diente eine sorgfältigst mit den reinsten Materialien hergestellte $\frac{1}{10}$ n KCl-Kalomelektrode. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde berechnet nach der Formel

$$(2) \quad [H^+] = 10 - \frac{\pi - 0,3369}{0,05912},$$

hierin bedeuten π das Potential der gesamten, 0,3369 das Potential einer ähnlichen Kette, wenn die Elektrodenflüssigkeit an der Platin-Wasserstoffelektrode die Wasserstoffionenkonzentration 1 hat [s. P. L. Sørensen⁴), Loomis und Acree⁵) und Auerbach⁶).

$$0,05912 = \frac{R \cdot F}{n \cdot F \cdot 0,4343}$$

Das Westonelement wurde mit einem Normalelement von der Reichsanstalt verglichen und hatte die genaue E. M. K. 1,0186 bei 20°. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer; alle im Thermostaten stehenden Gefäße waren zwecks Isolation mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen; bei den hochkonzentrierten Gelatinelösungen, welche einen großen Widerstand besitzen, wurde bei der Feineinstellung mit offenem Hahn gemessen. Die Gefahr der Vermischung war hier wegen Erstarrung der Gelatinelösung äußerst gering. Wie wir uns des öfteren überzeugten, wurde durch längeres Öffnen des Hahnes das Potential nicht geändert. Trotzdem ließ auch so die Genauigkeit der Einstellung noch zu wünschen übrig. Schon P. L. Sørensen (loc. cit.) weist darauf hin, daß die elektromotorische Kraft von proteinhaltigen Gasketten nicht so scharf wie sonst zu ermitteln ist.

Bei der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration bietet vor allem die Ausschaltung der Zwischenschicht gewisse Schwierigkeiten. Nach N. Bjerrum⁷) läßt sich das Diffusionspotential durch Extrapolation der mit 3,5 n Kaliumchlorid- und 1,75 n Kaliumchloridlösung

als Zwischenschicht gewonnenen Werte eliminieren. Loomis und Acree (loc. cit.) fanden dagegen, daß schon durch gesättigte, also 3,5 n Kaliumchloridlösung das Diffusionspotential fast vollständig vernichtet wird. Wir haben, wie jetzt meist üblich, den extrapolierten Wert benutzt.

Versuchsergebnisse.

Die Messungen sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Wasserstoffionenkonzentration von Gelatine-Salzsäure-Gemischen bei 25,0°.

n	m	π	$[H^+]_{\text{gef.}}$	$[H^+]_{\text{ber.}}$	$[H^+]_{\text{ber.}}$
0,05	0	0,4140	0,0496	0,0500	0,0500
0,05	1	0,4139	0,0498	0,0490	0,0491
0,05	30	0,4332	0,0235	0,0210	0,0222
0,05	40	0,4508	0,0118	0,0119	0,0131
0,05	70	0,5270	0,000602	0,00102	0,000590
0,02	0	0,4375	0,0199	0,0200	0,0200
0,02	2,5	0,4398	0,0182	0,0176	0,0177
0,02	10	0,4520	0,0113	0,0105	0,0108
0,004	10	0,5661	0,000135	0,000261	0,000135

Darin bedeutet n die Normalität der Salzsäure im Gemisch, m die g Gelatine (lufttrocken) im Liter, π die elektromotorische Kraft der gesamten Kette, $[H^+]$ die daraus nach Formel (2) berechnete Wasserstoffionenkonzentration. Unter $[H^+]_{\text{ber.}}$ finden sich die nach Formel (1) mit den in der I. Mitteilung angegebenen Werten $M = 1014$ und $K = 4,139 \cdot 10^{-4}$ berechneten Werte. Diese Werte wurden, wie eingangs erörtert, seinerzeit gewonnen durch die Ermittlung der Methylazetatverseifung in Gelatine-Salzsäurelösung in einem Gebiet, wo nur geringe Hydrolyse auftrat, demgemäß war der so ermittelte Wert von K, worauf schon in der I. Mitteilung hingewiesen wurde, ziemlich ungenau. Daher kommt es auch, daß die mit dieser Konstanten berechneten Wasserstoffionenwerte in obiger Tabelle gegen die potentiometrisch experimentell ermittelten vielfach erheblich abweichen.

Es wurde deshalb versucht, aus den vorliegenden Messungen, die, wie schon erwähnt, absichtlich im Gebiet starker Hydrolyse ausgeführt wurden, einen richtigeren Wert für K zu errechnen. Hierzu wurden, wie in der I. Mitteilung, zusammengehörige Werte von $[H^+]$ und $\frac{m \cdot [H^+]}{n - [H^+]}$ in ein Koordinatensystem eingezeichnet und zwar vor allem diejenigen

⁴) S. P. L. Sørensen, Ergebnisse d. Physiol. 12, 415 (1912).

⁵) N. E. Loomis u. S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. 46, 585, 621 (1911).

⁶) F. Auerbach, Zeitschr. f. Elektr. 18, 13 (1912).

⁷) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 428 (1905); Zeitschr. f. Elektr. 17, 389, 581 (1911).

Messungen benutzt, die im Gebiete starker Hydrolyse liegen. (Siehe Fig. 1.)

Fig. 1.

$[H^+]$ in Abhängigkeit von $\frac{m \cdot [H^+]}{n - [H^+]}$ in Gelatine-Salzsäurelösungen bei 25,0°.

Die Wertepaare liegen wieder auf einer Geraden (der letzte Wert aus $m = 10$; $n = 0,02$; $[H^+] = 0,0113$ ergibt rechnerisch nur einen relativ ungenauen Wert für $n - [H^+]$; er liegt wohl aus diesem Grunde etwas abseits von der Geraden). Berechnet aus den Werten

m	n	$[H^+]$
50	0,05	0,00498
10	0,004	0,000135

ergibt sich die Gleichung

$$[H^+] = \frac{1}{1069,5} \cdot \frac{m \cdot [H^+]}{n - [H^+]} - 0,0001916; \text{ daraus}$$

$$(3) [H^+] = -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{1069,5} - n + 0,0001916 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{m}{1069,5} - n + 0,0001916 \right)^2 + n \cdot 0,0001916}.$$

Nach dieser Formel (3) sind die in Tabelle I unter $[H^+]_{\text{ber.}}$ angegebenen Werte berechnet; sie stimmen gut mit den gefundenen überein. Ebenso gut ist die Übereinstimmung mit den Werten in der I. Mitteilung. Entsprechend der Annahme, daß die in diesen Gemischen enthaltene freie Salzsäure in allen Konzentrationen völlig zerfallen ist, wurden die R-Werte für die Verseifungskonstante aus der I. Mitteilung in den Mischungen mit 0,1n Salzsäure zur Ermittlung von $[H^+]$ mit demselben Faktor (345,8) multipliziert, wie in den Mischungen mit 0,05n Salzsäure. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist jetzt überraschend gut, auch die Messungen mit 0,1n Salzsäure, die beträchtlich nach einer Seite abwichen, werden durch die Formel (3)

sehr gut wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist um so befriedigender, wenn man die Schwierigkeiten bei den Messungen berücksichtigt. Die Schwierigkeiten bestehen einmal darin, bei hochkonzentrierten Gelatinelösungen mit Wasserstoff völlig zu sättigen, andererseits an der bereits erwähnten Unsicherheit in der Elimination des Diffusionspotentials⁹⁾. Eine Zusammenstellung aller Messungen gibt Tabelle II.

Ein Anzeichen dafür, daß bei niederen Säure- bzw. Wasserstoffionenkonzentrationen weniger basische Valenzen der Gelatine in Reaktion treten als bei hoher Säurekonzentration, ist aus den Zahlen nicht zu bemerken. Es ist im Gegenteil hiernach wohl als erwiesen anzusehen, daß, wenn wir die Gelatine zunächst einmal als chemisch einheitliche Substanz annehmen, nur eine Amidogruppe in dem untersuchten Konzentrationsbereich mit der Salzsäure in Reaktion tritt. Die Gelatine verhält sich also bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure wie eine normale einsäurige Base mit dem Molekulargewicht⁹⁾ 1070 bezogen auf lufttrockene oder 885 bezogen auf wasserfreie Gelatine und der basischen Dissoziationskonstante

$$K_b = \frac{1,1 \cdot 10^{-4}}{1,916 \cdot 10^{-4}} = 5,74 \cdot 10^{-11}.$$

Die in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur typisch kolloide Gelatine erfährt also bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure (und wahrscheinlich auch bei höheren Temperaturen) eine Desaggregation, eine Art Peptisation, wahrscheinlich bis zu den Molekülen im chemischen Sinne. Hierfür spricht auch das Verhalten von Gelatinelösungen beim isoelektrischen Punkt, von dem noch die Rede sein wird.

⁹⁾ Bei der potentiometrischen Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration kann, wie erwähnt, nach Sørensen mit keiner größeren Genauigkeit als ± 3 Millivolt gerechnet werden; die Abweichungen in Tabelle II zwischen den gefundenen und berechneten Werten sind bedeutend geringer.

⁹⁾ Vgl. hierzu die Untersuchungen von P. Karrer und seinen Mitarbeitern über Polysaccharide [Helv. chim. Acta 3, 620 (1920); 4, 185, 249, 263 (1921); Naturw. 9, 399], der Methylierungsprodukte der Stärke und des Inulins darstellte. Er fand, daß diesen Produkten in Lösungen von Wasser, Phenol und Bromoform Molekulargewichte von 1000 bis 2000 zukommen; da durch das Methylieren kein Abbau stattfindet, müssen die Molekulargewichte der Stärke und des Inulins nur etwas kleiner sein. Karrer fand ferner [Helv. chim. Acta 4, 811 (1921)], daß Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose, α -Oktamylose und „lösliche Stärke nach Zulkowsky“ mit Natronlauge wasserlösliche Additionsverbindungen derselben Zusammensetzung $(C_{12}H_{20} \cdot O_{10} \cdot NaOH)_n$ liefern.

Tabelle II.

Wasserstoffionenkonzentration in Gelatine-Salzsäuregemischen bei 25,0°. n und m: die Mole Salzsäure und g Gelatine im Liter. $[H^+]$ berechnet nach Formel (3).

n	m	$[H^+]$		
		gemessen		berechnet
		katalytisch	potentiometrisch	
0,1	0	0,0985		0,1000
"	5	0,0952		0,0953
"	10	0,0909		0,0907
"	20	0,0829		0,0813
"	25	0,0768		0,0767
"	30	0,0710		0,0720
"	40	0,0635		0,0627
"	50	0,0549		0,0534
0,05	0	0,0500	0,0496	0,0500
"	1	0,0492	0,0498	0,0491
"	2	0,0482		0,0481
"	5	0,0452		0,0453
"	10	0,0410		0,0407
"	20	0,0306		0,0314
"	30	0,0207	0,0235	0,0212
"	40	0,0117	0,0118	0,0131
"	50	0,00498		0,00498
"	60	0,00180		0,00127
"	70		0,000602	0,000590
0,02	0		0,00199	0,0200
"	2,5		0,0182	0,0177
"	10		0,0113	0,0108
0,004	10		0,000135	0,000135

Die Berechnung wurde auch nach der Formel von P. L. Sørensen (R. Wintgen und K. Krüger, loc. cit. 84) durchgeführt, also unter der alten Annahme des nur teilweisen Zerfalls der freien Salzsäure und des gebildeten „Gelatinechlorids“. Auf diese Weise konnte aber eine so gute Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten nicht erzielt werden ¹⁰⁾.

Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Gelatinelösungen.

Für die Anwendbarkeit der entwickelten Vorstellungen sprechen auch folgende Beobachtungen.

Bei Schüttelversuchen, von denen weiter unten noch die Rede sein soll, hatte es sich gezeigt, daß eine nicht geschüttelte halbpro-

¹⁰⁾ Von einer Mitteilung des umfangreichen Zahlenmaterials haben wir geglaubt absehen zu sollen; dieses findet sich in der ausführlichen Dissertation: H. Vogel, Ueber das Salzsäurebindungsvermögen der Gelatine und des β -Glutins, ein Beitrag zur physikalischen Chemie und Kolloidchemie der Gelatine (Göttingen 1921).

zentige und in bezug auf Salzsäure 1/1000 n Gelatinelösung nach mehrstündigem Stehen eine auffallende Trübung aufwies. Um diese Erscheinung näher zu studieren, versetzten wir in einer Reihe von Reagenzgläsern Gelatinelösungen wechselnder Konzentration mit wechselnden Mengen Salzsäure und zwar in einem Vorversuche je 9 ccm einer 0,222- bzw. 0,555 prozentigen Gelatinelösung mit je 1 ccm Salzsäure verschiedener Normalität: 1,0, 0,5, 0,2, 0,1, 0,02, 0,01, 0,005, 0,001 n, so daß die Lösung in bezug auf Salzsäure 0,1, 0,05, 0,02, 0,01, 0,002, 0,001, 0,0005 und 0,0001 n und in bezug auf Gelatine 0,2- bzw. 0,5 prozentig waren. Nach mehrstündigem Stehen traten Trübungen auf, die sich mit der Zeit zu nicht unbeträchtlichen Mengen Sediment vermehrten und zwar in der 0,2 prozentigen Gelatinelösung bei einer Salzsäurekonzentration von 0,0005, in der 0,5 prozentigen Lösung in dem Gebiet von 0,002 bis 0,0005; bei 0,001 lag im letzteren Falle das Trübungsmaximum.

Beim Erwärmen auf ungefähr 30—40° verschwanden die Trübungen, beim Erkalten nach längerem Stehen traten sie wieder auf.

Nachdem wir so roh das Maximum der Trübung bestimmt hatten, legten wir nun zur genaueren Bestimmung seiner Lage die Salzsäurekonzentration innerhalb engerer Grenzen fest. Zu diesem Zweck stellten wir Salzsäure-Gelatinegemische her, in denen die Konzentration der Säure 1/1800, 1/1900, 1/2000 usw. bis 1/3300 betrug. Nach kurzer Zeit (15 Minuten) traten bereits die Trübungen auf und nach ungefähr 24 Stunden war das Maximum bei deutlich 1/2700 n Salzsäure zu erkennen. Die Lage des Maximums ist abhängig von der Temperatur. Deshalb wurden die Versuche nun nochmals im Thermostaten bei genau 25,0° ausgeführt. Für die 0,2 prozentige Gelatinelösung lag der Punkt stärkster Trübung bei 1/3000 n Salzsäure, für die 0,5 prozentige bei 1/1300 n Salzsäure.

Es lag die Vermutung nahe, daß das Flockungsmaximum im isoelektrischen Punkte der Gelatine aufgetreten sei ¹¹⁾. Wir berechneten daher mit Formel 9 aus der Menge der Gelatine und Salzsäure die Wasserstoffionenkonzentration des Gemisches mit der stärksten Trübung. Unter der Voraussetzung der vollständigen Dissoziation

¹¹⁾ Vgl. hierzu die Untersuchungen von J. Loeb (Journ. of the Gen. Physiol. 1, 365, 1919), die uns als verspätet eingelaufene Auslandsliteratur erst nach Abschluß unserer Untersuchungen zugänglich wurden.

der Salzsäure und des „Gelatinechlorids“ ergaben sich folgende Werte:

t Grad	Gelatine Proz.	Konz. der HCl im Gemisch	[H ⁺]
25,0	0,2	1/3000	3,58 · 10 ⁻⁵
25,0	0,5	1/1300	3,57 · 10 ⁻⁵

Bei 18° wurde im Ueberführungsapparat von L. Michaelis und W. Grineff¹²⁾ der isoelektrische Punkt des Glutins bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 1,6 — 3,5 · 10⁻⁵ gefunden und später von Wo. Pauli und M. Samiec¹³⁾ bestätigt.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Temperaturen ergibt sich also eine sehr gute Uebereinstimmung¹⁴⁾.

Aus der Anwendbarkeit unserer Formel bis zum isoelektrischen Punkt geht wiederum hervor, daß die Gelatine in dem untersuchten Konzentrationsintervall bis hinauf zu 0,1 n Salzsäure nur mit einer Amidogruppe reagiert, es sei denn, daß das, was wir über Stufendissoziation bei anderen Stoffen wissen, bei Gelatine nicht zutrifft.

Wenn die entwickelten Vorstellungen richtig sind, so müßten auch Gelatinelösungen hoher Konzentration bei passendem Salzsäurezusatz ausflocken; eine dreiprozentige Gelatinelösung nach der oben entwickelten Formel bei einer Konzentration der Salzsäure von 0,001384. Bei einem in diesen Mengenverhältnissen angestellten Versuch entstand in der Tat in der anfangs völlig klaren Gallerte nach etwa einer halben Stunde eine Trübung; nach längerem Stehen war durch die ganze Gallerte eine Anzahl feiner diskreter Pünktchen aufgetreten; die Erscheinung erinnerte an das Bild, welches man bei der Kristallisation mit Kristallisationszentren zu sehen gewohnt ist.

Die im isoelektrischen Punkte befindlichen Lösungen von 0,2 und 0,5 Proz. Gelatine mit 1/3000 und 1/1300 n Salzsäure wurden weiter im Zsigmondy'schen Immersionsultramikroskop bei Sonnenlicht untersucht. Die Trübungen bestanden aus zahlreichen, lebhaft bewegten, aufleuchtenden Einzelteilchen, außerdem waren flockenartige Gebilde aus vielen Einzelteilchen vorhanden, die als Ganzes eine minimale Bewegung aufwiesen, in diesen waren die Einzel-

teilchen noch deutlich zu erkennen, und bei genauem Zusehen und bester Beleuchtung kann man feststellen, daß die Einzelteilchen innerhalb der Flocken noch eine geringe Eigenbewegung besitzen. Von diesen Flocken lösten sich manchmal kleine Fetzen ab und lagerten sich an andere Flocken wieder an. Nach fünf-tägigem Stehen waren sämtliche Einzelteilchen verschwunden und nur noch Flocken vorhanden. Frisch hergestellte, also noch nicht gelatinierte Lösungen mit 0,5 — 1 Proz. Gelatine ohne Salzsäurezusatz zeigen im Ultramikroskop höchstens einen ganz schwachen diffusen Lichtkegel. Läßt man aber halbprozentige Gelatinelösungen ohne Salzsäurezusatz längere Zeit stehen, so kann man im Ultramikroskop ganz ähnliche Erscheinungen wie die oben beschriebenen beobachten¹⁵⁾. Makroskopisch sichtbare grobe Trübungen bzw. Niederschläge treten aber erst bei Zusatz von Salzsäure auf.

Die Leitfähigkeit von Gelatine-Salzsäurelösungen.

Die Meßmethode war die übliche. Für die Gemische mit 0,05 n und 0,025 n Salzsäure ergeben sich die Werte der Tabelle III bzw. Fig. 2.

Fig. 2

Spezifische Leitfähigkeit von Gelatine- 0,05 n und 0,025 n HCl-Gemischen in Abhängigkeit vom Prozent-Gehalt der Gelatine bei 25,0°.

¹²⁾ L. Michaelis u. W. Grineff, Biochem. Zeitschr. 41, 373 (1912).

¹³⁾ Wo. Pauli Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1. Hälfte (Dresden 1920), 30.

¹⁴⁾ Aus $K_W^{18^\circ} = 0,58$ und $K_W^{25^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-14}$ würden sich aus unseren Messungen $2,5 \cdot 10^{-5}$ für 18° ergeben.

¹⁵⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (3. Aufl. 1920), 365; W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125 (1911); W. Menz, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 129 (1909); P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 133 (1909); 6, 277 (1910).

Tabelle III.

Spezifische Leitfähigkeit κ von Gelatine- 0,05 n und 0,025 n HCl-Gemischen in Abhängigkeit vom Gelatinegehalt ($m = \text{g Gelatine im Liter}$) bei 25,0°.

0,05 n HCl		0,025 n HCl		
m	$\kappa \cdot 10^3$	m	$\kappa \cdot 10^3$	y ¹⁶⁾
0	19,94	0	10,06	0,02500
1	19,53	5	8,59	0,02037
2	19,12	10	7,11	0,01576
5	18,10	20	4,17	0,006812
10	16,52	50	2,27	0,000216
20	13,25			
30	10,12			
40	7,28			
50	4,84			
60	3,983			
70	3,660			

Bezeichnet man mit y die Konzentration der ungebundenen, mit n wie vorher die Konzentration der gesamten Säure, mit α und β' die Dissoziationsgrade der Salzsäure und des „Gelatinechlorids“, so ist unter der Voraussetzung, daß sich die Leitfähigkeit κ additiv zusammensetzt

$$1000 \kappa = y \cdot \alpha A_{\infty}^{\text{HCl}} + (n - y) \beta' A_{\infty}^{\text{GeCl}}$$

$$(4) 1000 \kappa = y (\alpha A_{\infty}^{\text{HCl}} - \beta' A_{\infty}^{\text{GeCl}}) + \beta' n A_{\infty}^{\text{GeCl}}$$

Da in einer Lösung, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthält, der Dissoziationsgrad jedes Elektrolyten durch die Gesamtkonzentration des gemeinsamen Ions bestimmt ist, und diese bei konstantem n sich nicht ändert, so sind in unserem Falle α und β' bei den Versuchen mit 0,05 n HCl und 0,025 n HCl jeweils konstant. Danach müßte 1000κ linear von y abhängen. Dieses wird durch Fig. 3 bestätigt, wo für y die Werte nach Formel (3) eingesetzt sind¹⁷⁾.

¹⁶⁾ Berechnet nach Formel (3). Die y -Werte für 0,05 n HCl finden sich in Tabelle II.

¹⁷⁾ Bekanntlich stimmt die Wasserstoffionenkonzentration, wie man sie aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt, nicht überein mit der nach katalytischen und potentiometrischen Methoden gewonnenen. [N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 109, 275. (1920); Ghosh, Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 211 (1921)]. Wir haben geglaubt, für unsere Zwecke die katalytisch und potentiometrisch ermittelte Wasserstoffionenkonzentration für die Berechnung der Leitfähigkeit gleich der Konzentration der freien Säure setzen zu dürfen, da nach den Messungen der Tabelle II sowohl die 0,05 n wie die 0,02 n HCl vollständig dissoziiert scheint.

Fig. 3

Spezifische Leitfähigkeit von Gelatine- 0,05 n und 0,025 n Salzsäuregemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der freien Säure bei 25,0°.

Die Gleichung der beiden Geraden, abgeleitet aus den in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Wertepaaren, ergibt im Mittel $A_{\infty}^{\text{HCl}} = 425,5$ in Übereinstimmung mit den sonst hierfür angegebenen Werten, für $A_{\infty}^{\text{GeCl}} = 88,5$, woraus sich 13 für die Wanderungsgeschwindigkeit des Gelatineions¹⁸⁾ ergeben würde. Die Werte für α ergeben sich aus unseren Messungen und denen von Bray und Hunt¹⁹⁾, die Werte für β' sind mit P. L. Sørensen²⁰⁾ gleich denen des Ammoniumchlorids in derselben Verdünnung gesetzt. (Näheres siehe Vogel, loc. cit.) Durch die Leitfähigkeitsmessungen werden also die aus der Messung der Wasserstoffionenkonzentration gewonnenen Resultate bestätigt.

n	m	y	1000 κ	α	β'	A_{∞}^{GeCl}	A_{∞}^{HCl}
0,05	2	0,0481	19,12	0,9294	0,8762	79,21	424,8
0,05	70	0,000590	3,66				
0,025	0	0,025	10,06	0,944	0,900	97,8	426,2
0,025	50	0,000216	2,27				

Die Berechnung besonders der Wanderungsgeschwindigkeit des Gelatineions kann schon

¹⁸⁾ Nach G. Bredig [Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 191 (1894)] nähert sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit zunehmender Atomzahl dem Grenzwert 17–20. Wo. Pauli [Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1. Hälfte (Dresden 1920), 108] findet $C_{\text{Albumin}} = 5-8$ aus dem Diffusionspotential, W. B. Hardy [Journ. of Physiol. 33, 251 (1905)] aus der Verschiebung der Grenzschicht unter dem Einfluß eines Potentialgefälles nach der Methode von W. C. D. Whet- ham 9–11,5 bzw. 7,7 für Globulinionen. T. B. Robertson [Journ. of physiol. Chem. 11, 542 (1907) 12, 473 (1908)] fand rund 7.

¹⁹⁾ W. C. Bray u. F. L. Hunt, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 781 (1911).

²⁰⁾ S. P. L. Sørensen, Zeitschr. f. physiol. Chem. 103, 164 (1918).

wegen der Unsicherheit der Werte für α und β keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen. Eine genaue Messung besonders der hochprozentigen Gelatinelösungen ist zudem mit Schwierigkeiten verknüpft, weil das Durchmischen und Auffüllen im Meßkölbchen durch die Zähigkeit und die Schaumbildung, die auch bei längerem Stehen nicht verschwindet, behindert wird. Ein höheres Erwärmen vor der Messung muß wegen der dadurch eintretenden Aenderung der Leitfähigkeit vermieden werden, was schon F. Rettig²¹⁾ bei Gelatine-Salzgemischen beobachtete. Man könnte zunächst erwarten, daß auch die Zähigkeit, auf die in Formel (4) keine Rücksicht genommen ist, auf die Leitfähigkeit von Gelatine-Salzsäurelösungen von Einfluß sein müßte. Wir konnten häufig beobachten, daß das nicht der Fall ist. Lösungen mit höherem Gelatinegehalt sind anfangs noch flüssig, werden aber bei längerem Stehen im Thermostaten fest. Dieses Erstarren hat nicht den geringsten Einfluß auf die Leitfähigkeit, worauf jüngst auch schon F. Rettig (loc. cit.) hingewiesen hat.

So ergab sich z. B. bei einer dreiprozentigen Gelatine- 0,05 n HCl-Lösung, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen, nach 48 stündigem Stehen bei 25,0° keine Aenderung der Leitfähigkeit, obwohl die Lösung anfangs vollkommen flüssig, später aber vollkommen erstarrt war.

Rheostatenwiderstand	Stellung des Schleifkontakts am		
	16. 11. 1920	17. 11. 1920	18. 11. 1920
	flüssig	fest	fest
160	557,0		556,5
180	526,5	keine Messung ausgeführt	526,5
200	499,6		499,4
220	475,0		475,1

Um, wenn möglich, einen Aufschluß über die chemische Einheitlichkeit der Gelatine zu gewinnen, wurde versucht, durch Membranfiltration wässriger Gelatinelösungen eine wenn auch nur teilweise Trennung der kristalloiden und kolloiden Bestandteile bzw. der niedrig molekularen und hochmolekularen herbeizuführen, oder doch wenigstens Anzeichen dafür zu gewinnen, ob in der Gelatine eine chemisch einheitliche Substanz oder ein Gemisch vorliegt.

Eine saubere Membranfiltration der Gelatine ist bis jetzt mit großen Schwierigkeiten verknüpft, bei allen Gelatinelösungen von etwa 0,5 Proz. an aufwärts ist nach kurzem Filtrieren das Filter für die Flüssigkeit nur noch schwer

passierbar. Auf dem Boden bildet sich eine Kleisterschicht; auch wenn man diese durch Abpinseln immer wieder beseitigt, gelingt es doch nicht, die Poren offen zu halten. Warme Lösungen von 30° und höher lassen sich besser filtrieren, am schlechtesten filtrierbar sind die Lösungen bei Zimmertemperatur und tiefer. Heiße Lösungen von 60° in nicht zu großer Konzentration laufen glatt durchs Filter, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei starkem Unterdruck verstopfen sich die Poren des Filters besonders schnell. Diese Erscheinungen zeigen sowohl weitporige 3 Sek.-Filter²²⁾ als engere. Um das Verstopfen der Poren und die Bildung der kleistigen Gelatineschicht nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde in einem Apparat mit vertikalstehenden Filtern und ganz schwacher Saugheberwirkung (etwa $\frac{3}{4}$ m Wassersäule) unter gleichzeitigem Durchrühren der Gelatinelösung mehrere Filtrationsversuche ausgeführt. Trotz der sehr geringen Saugwirkung (entsprechend geringe Filtriergeschwindigkeit) war das Filter innerhalb 15 Stunden wieder mit einer zähen Gelatineschicht belegt und fast unpassierbar gemacht.

Ausgehend von dem Gedanken, vielleicht durch Schütteln die Bildung von Gallertelementen zu verhindern, haben wir eine ganze Reihe von mehrstündigen Schüttelversuchen ausgeführt. Durch vorhergehendes Schütteln wird das Filtrieren ganz wesentlich erleichtert, besonders insofern, als ein Verstopfen des Filters, besonders bei niederen Temperaturen (unterhalb 15°) kaum beobachtet wurde. Man kann sogar aus einer einprozentigen Gelatinelösung 96 Proz. Flüssigkeit abfiltrieren. Das Filtrat enthält stets nur noch geringe Menge Gelatine unter 10 Proz. Sichere Anhaltspunkte, ob auf diese Weise die Gelatine sich in mehrere Substanzen trennen läßt, haben sich bis jetzt nicht ergeben.

Versuche mit β -Glutin.

Da das nicht mehr gelatinierende β -Glutin, welches man durch längeres Kochen wässriger Gelatinelösungen erhält, im allgemeinen als Spaltungsprodukt der Gelatine angesehen wird, lag es nahe, seine physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften mit den oben besprochenen der Gelatine zu vergleichen.

²²⁾ Filter, das in dem Zsigmondy'schen Apparat über dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 80 qcm filtrierende Fläche 100 ccm in 3 Sekunden durchfließen läßt. R. Zsigmondy u. G. Jander, Zeitschr. f. anal. Chem. 58, 243, (1919). R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 103, 119 (1918).

²¹⁾ F. Rettig, Koll.-Zeitschr. 27, 165 (1920).

Wir stellten unsere Präparate in der üblichen Weise durch längeres Kochen einer ca. zehnprozentigen Gelatinelösung in einem Kolben aus Jenaer Glas am Rückflußkühler dar. Die ursprünglich klare, bei Zimmertemperatur zu einer festen Gallerte erstarrte Lösung hatte, nachdem sie ungefähr 70 Stunden gekocht war, viele ihrer physikalischen Eigenschaften völlig geändert. Sie hatte sich bräunlich gelb gefärbt und ihr Gelatinierungsvermögen völlig eingebüßt; bei Filtrieren durch ein Viersekundenfilter lief die Lösung zunächst glatt durch, nachdem aber etwa die Hälfte abfiltriert war, ließ die Filtriergeschwindigkeit merklich nach, bis schließlich nichts mehr die Membran passierte. Während aber bei Gelatinelösungen entsprechender Konzentration sich auf der Membran ein Kleister angesammelt hatte (siehe oben), trat bei β -Glutininlösungen eine Gallertabscheidung auf dem Filter nicht ein (vgl. die Filtration des durch längeres Kochen gewonnenen β -Glutin-Präparates II).

Ganz analog wie bei der Gelatine stellten wir auch hier Gemische mit 0,05 n Salzsäure dar und bestimmten die Wasserstoffionenkonzentration durch potentiometrische Messungen.

Tabelle IV.

Wasserstoffionenkonzentration in gekochter Gelatine- 0,05 n Salzsäuregemischen bei 25,0°. n und m : Mole Salzsäure und g Gelatine im Liter. $[H^+]_{\text{ber.}}$ nach Formel (5).

n	m	π	$[H^+]_{\text{gef.}}$	$[H^+]_{\text{ber.}}$
0,05	10	0,4163	0,0454	0,0396
0,05	20	0,4275	0,0293	0,0293
0,05	30	0,4351	0,0218	0,0190
0,05	70	0,5419	0,000340	0,000340

Wie man sieht, unterscheidet sich das Säurebindungsvermögen dieses Produktes nicht wesentlich von dem der ursprünglichen Gelatine.

Die Gleichung (3) entsprechende Formel würde lauten

$$(5) \quad [H^+] = -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{961} - n + 0,000158 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{m}{961} - n + 0,000158 \right)^2 + n \cdot 0,000158}.$$

Eine weitgehende Aenderung der Gelatine scheint also hiernach noch nicht stattgefunden zu haben.

Desgleichen wurde die spezifische Leitfähigkeit von β -Glutin- 0,05 n Salzsäuregemischen gemessen. Das hierzu verwandte β -Glutinpräparat II war durch 150 stündiges, also

längeres Kochen, hergestellt, und unterschied sich von dem ersten dadurch, daß es durch 4-Sekundenfilter glatt filtriert werden konnte, ohne irgendwelchen Rückstand zu hinterlassen.

Fig. 4 und Tabelle V veranschaulicht die Abnahme von κ mit zunehmendem Gelatinegehalt.

Tabelle V.

Spezifische Leitfähigkeit κ von β -Glutin- 0,05 n HCl-Gemischen in Abhängigkeit von β -Glutingeht. m bei 25,0°.

0,05 n HCl	
m	$\kappa \cdot 10^9$
0,568	19,46
2,840	18,11
5,68	16,35
11,36	12,87
28,40	4,970
34,08	4,370
45,44	4,164
51,12	4,126

Fig. 4

Spezifische Leitfähigkeit von β -Glutin- bzw. Gelatine- 0,05 n HCl-Gemischen in Abhängigkeit vom Prozentgehalt bei 25,0°.

Aus dem Vergleich der Leitfähigkeitskurve vom β -Glutin mit der von Gelatine (bezogen auf wasserfreie Gelatine) geht deutlich hervor, daß das Säurebindungsvermögen des β -Glutins bei weitem größer ist als das der Gelatine. Verlängern wir den gradlinigen Teil der Kurve bis zum Schnittpunkt mit der Horizontalen durch den Punkt $1000 \kappa = 3,68$, so gibt uns dieser Schnittpunkt, wie aus folgendem hervorgeht, die β -Glutin-Konzentration an, bei welcher alle vorhandene Salzsäure gebunden

wäre, wenn keine Hydrolyse eintrete. Setzt man nämlich den Grenzwert der Äquivalent-Leitfähigkeit des β -Glutinchlorids gleich dem des Gelatinechlorids, was annäherungsweise richtig sein dürfte, so ergibt sich für den Neutralpunkt, wenn keine Hydrolyse eintrete, für eine 0,05 n β -Glutinchloridlösung, die ja im Neutralpunkt vorläge, $1000 \cdot 20 = 79,21 \cdot 0,9294$ nach den Daten von Seite 11; also $1000 \cdot x = 3,68$; der Schnittpunkt liegt bei etwa 2,5 Proz.

Danach sind zur Bindung von einem Mol Salzsäure rund $\frac{25}{0,05} = 500$ g β -Glutin nötig.

Bei Präparat I, das, wie die Membranfiltration ergab, noch gröbere, der Gelatine ähnliche Aggregate enthält, hatte sich $M = 961$ und bei Gelatine $M = 885$ ergeben. Das Verbindungsgewicht des β -Glutins wäre demnach etwa halb so groß wie das der Gelatine.

Daß Präparat I und II verschiedener Natur sind, erhellt auch aus folgendem. Wie früher gezeigt, muß K eine lineare Funktion von y sein. [Siehe Formel (4)]. Berechnen wir nun die den einzelnen Leitfähigkeitsmessungen mit Präparat II entsprechenden Konzentrationen der freien Säure mit Hilfe der Konstanten K und M aus Präparat I und stellen ihre Abhängigkeit dar, so zeigt Fig. 5, daß es sich nun nicht mehr wie bei der Gelatine um eine gradlinige Funktion handelt. β -Glutin I und β -Glutin II sind eben verschiedene Präparate. Dementsprechend läßt sich die Leitfähigkeit von Gemischen aus Salzsäure und β -Glutin II auch nicht annähernd aus den potentiometri-

schen Messungen der entsprechenden Lösungen mit β -Glutin I berechnen.

Fig. 5

Spezifische Leitfähigkeit von Präparat II und ungebundene Säure von Präparat I bei 25,0°

Trübungserscheinungen, wie sie bei Gelatine-Salzsäuregemischen im isoelektrischen Punkte auftreten, konnten bei halbpromzentigen β -Glutininlösungen mit entsprechendem wechselnden Salzsäurezusatz nicht beobachtet werden. Im Ultramikroskop zeigte das Präparat selbst in verhältnismäßig konzentrierter Lösung nur einen schwachen blaßbläulichen Lichtkegel, der bei Sonnenlicht im Immersionsultramikroskop auch beim Verdünnen mit Wasser sich nicht optisch auflösen ließ.

Göttingen, 6. Oktober 1921.

Institut für anorganische Chemie

Technische Bestimmung des kolloiden Anteils in Wolframpulvern.

Von A. Lottermoser (Dresden).

(Eingegangen am 7. Oktober 1921.)

Vor mehreren Jahren wurde ich ersucht, ein Gutachten darüber abzugeben, ob in fünf Proben Wolframpulver, die speziell zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen bestimmt waren, ein Teil des Wolframs in kolloidem Zustande enthalten sei. Im zutreffenden Falle sollte weiter ermittelt werden, welcher Prozentsatz an kolloidem Wolfram in den einzelnen Proben vorhanden sei.

Zu dieser Aufgabe sind zunächst folgende rein theoretischen Bemerkungen zu machen.

Die Frage, ob in den vorgelegten Proben ein kolloider Anteil enthalten und wie groß derselbe ist, hängt innig zusammen mit der Frage nach den Grenzen des kolloiden Zu-

standes überhaupt. Es ist deshalb zuerst die Frage zu beantworten, ob man eine solche Begrenzung vornehmen kann und darf. Den kolloiden Zustand eines Stoffes, also hier des Wolframs, definiert man am besten nach Wo. Ostwald als einen solchen, bei welchem die spezifische Oberfläche, d. h. das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Stoffes einen sehr großen Wert angenommen hat. In diesem hochdispersen Zustande setzt sich nun das Wolfram aus seinem Dispersionsmittel, z. B. aus Wasser, trotz des ungeheuer großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte der dispersen Phase und des Dispersionsmittels nur äußerst träge ab. Je feiner verteilt das Wolfram ist, um so länger