Die Werte von η' sind relative, auf $\eta = 1$ bezogen. Die zweite Vertikalreihe enthält das Volum an roten Blutkörperchen, in üblicher Weise durch Zentrifugieren bestimmt, als Bruchteil des Gesamtvolumens = 1. In der dritten Reihe sind die Werte von K eingetragen, welche aus η' durch eine einfache Umformung der Formel (3) berechnet sind:

$$K = \left(\frac{\eta' - 1}{\eta'} \right)^3$$

Die Uebereinstimmung ist genau bis auf ± 1 Proz., d. i. ungefähr von derselben Ordnung wie die Beobachtungsfehler. Dieselbe ist im Hinblick auf die bei der Ableitung der Formel gemachten Annahmen auf den ersten Blick etwas überraschend. Diese Annahmen sind nämlich: 1. daß die Tröpfchen der dispersen Phase einen so großen Anteil des Gesamtvolumens einnehmen, daß sie mehr oder weniger vollkommene Dodekaeder bilden und 2. daß die letzteren sich bei der Scherung zu flachen Parallelpipeden deformieren, so daß nur die der Scherrichtung parallelen dünnen Schichten des Dispersionsmittels sich verschieben können.

In einer Suspension von roten Blutkörperchen, die sich bei Scherung des Systems ohne Zweifel so einstellen, daß ihre Äquatorialebenen der Strömungsrichtung parallel sind, besteht nun auch bei niedrigeren Konzentrationen als der für sphärische Tröpfchen kritischen (etwa 70 Proz.) eine den oben erwähnten Parallelpipeden nicht unähnliche Struktur. Dieser Umstand erklärt wohl — wie schon Trevan bemerkt —, daß die Formel bis zu der unteren Grenze von etwa 45 Proz. so genau paßt, während dies bei Emulsionen im strengen Sinne gewöhnlich nicht der Fall ist. Die Frage, bei welcher Konzentration an roten Blutkörperchen schon im Ruhezustande eine gegenseitige Deformation (analog der Polyederbildung bei sphärischen

Tröpfchen) eintreten muß, ist ziemlich belanglos. Es ist sehr leicht zu berechnen, daß ebene, kreisrunde Scheiben von gleichem Durchmesser bei engster Berührung 90,07 Proz. des Gesamtvolumens füllen können. Es ist wohl kaum möglich, zu berechnen, welcher Bruchteil des Gesamtraumes sich mit als starr angenommenen Scheiben von dem eigentümlichen Querschnitt der roten Blutkörperchen ausfüllen läßt; selbst wenn möglich, wäre diese Berechnung sicher nicht der Mühe wert, da die Körperchen sich, wie oben bemerkt, wahrscheinlich schon in der Ruhe und gewiß bei der Scherung deformieren. Die hierbei auftretenden Querschnittsverhältnisse können aber von den bei der Ableitung meiner Formel (3) zugrunde gelegten nicht wesentlich verschieden sein, da anderenfalls die ziemlich genaue Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten K -Werten unerklärlich wäre.

Zusammenfassung:

1. Die von Heß abgeleitete Formel für die Viskosität einer Suspension und die von mir angegebene Formel für die Viskosität eines Systems mit deformierbarer disperser Phase führen zu denselben Werten von η' , vorausgesetzt daß

$$aK = \frac{a}{\sqrt{K}}$$

2. Die Prüfung einiger geeigneter Werte von a , die sich aus Messungen an Suspensionen von roten Blutkörperchen berechnen, ergibt, daß dieselben in der Tat den aus obiger Formel abgeleiteten a -Werten ziemlich genau gleich sind.

3. Es folgt indirekt hieraus, sowie direkt aus einer größeren Anzahl von Messungen, daß die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen in einem ziemlich breiten Konzentrationsgebiete sich mit einem die Beobachtungsfehler kaum übersteigenden Fehler durch meine Emulsoidformel (3) darstellen läßt.

Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen und ihr Verhalten bei der Umwandlung der Gelatine.¹⁾

Von F. Rettig (Berlin).

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Trotz sehr zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen, für den Einfluß nichtelektrolytischer Zusätze auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Daß z. B. nicht allgemein eine Proportionalität zwischen Lei-

tungs- und Reibungswiderstand besteht, tritt besonders deutlich hervor, wenn der Nichtleiter sich im kolloiden Zustande befindet wie Gelatine. So ändert sich die Leitfähigkeit von

¹⁾ Auszug aus der gleichnamigen Dissertation (Erlangen 1920).

Gelatine-Gemischen beim Schmelzen und Erstarren gleichmäßig mit der Temperatur, und beobachtet man die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur während das Gemisch erstarrt, so bemerkt man keine Änderung der Leitfähigkeit.

Im I. Teil dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration untersucht und werden bei Salzzusatz Unterschiede in dem Einfluß verschiedener Salze auf die Leitfähigkeit der Gelatine-Gemische gefunden.

Im II. Teil wird durch Messung der Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen vor und nach dem Erhitzen gezeigt, daß auch bei Temperaturen unter 100° bereits die Gelatine allmählich umgewandelt wird. Verschiedene Umstände wirken auf diesen Vorgang fördernd oder hemmend ein.

I. Teil:

Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen mit geringem Salzgehalt.

1. Ueber Analyse und Eigenleitfähigkeit der Gelatine.

Untersuchungen, bei denen Gelatine eine Rolle spielt, können nur zu qualitativ-quantitativen Resultaten führen, weil die Gelatinearten stets kleine Unterschiede zeigen. Besonders erwähnt sei hier nur, daß minderwertige Sorten sehr lange gekocht sind, wodurch (nach Herold²⁾ das Glutin bis zu 68 Proz. in Glucose umgewandelt wird. Mit dieser Umwandlung verliert die Gelatine an Gelatinierungsvermögen; dies darf bei den vorliegenden Versuchen nicht übersehen werden, denn es soll hier gerade der Uebergang der gut gelatinierenden Modifikation in die nicht mehr gelatinierende β -Gelatine verfolgt werden.

Die von mir verwendete „Heinrich's Emulsionsgelatine“ von den Deutschen Gelatine-Fabriken in Höchst a. M. ergab bei der Veraschung im Mittel 1,76 Proz. Asche. Die elektrolytischen Verunreinigungen durch Dialyse zu entfernen schien nicht ratsam, weil vollständig reine Gelatine³⁾ eine so geringe Eigenleitfähigkeit besitzt, daß die geringen Änderungen bei

²⁾ J. Herold, Zur Analyse der Gelatine. Chem. Zeitung 1911, 93.

³⁾ Ch. Dhéré et M. Gorgolewski, Sur la préparation et sur quelques propriétés physico-chimiques de la gélatine demineralisée. Compt. rend. 150, 934 (1910).

der Umwandlung der Gelatine nicht mehr durch die elektrische Leitfähigkeit meßbar sind.

2. Herstellung der Gemische und Bestimmung ihrer Prozentgehalte.

Zur Herstellung der Gemische wurde ungefähr die erforderliche Menge wasserhaltiger Gelatine abgewogen und bei 50° in der entsprechenden Wassermenge verflüssigt. Die verschiedenen Konzentrationen wurden durch Verdünnen erhalten. Der Prozentgehalt der Gemische an Gelatine wurde durch Eindampfen und Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure bestimmt⁴⁾. Hierbei machte sich häufig die stetig wirkende, zusammenziehende Kraft der Gelatine geltend. Ist die Gelatine nahezu ausgetrocknet, so kontrahiert sie sich scheinbar nochmals sehr stark, denn es wurden mehrere Kolben, auf deren Innenwandung die Gelatine gleichmäßig ausgebreitet war, auf die Weise zersprengt. Bei einem Kölbchen von 0,4 mm Wandstärke, das innen bis zum Hals mit Gelatine belegt war, wurde nicht nur der Hals abgesprengt, sondern auch das Glas an der Bruchstelle von der Gelatine so weit nach einwärts gekrümmt, daß die beiden Bruchstücke nicht mehr aneinander paßten; obgleich sich der Vorgang bei Zimmertemperatur abspielte, schien sich das Glas bei der Kontraktion der Gelatine wie ein plastischer Körper zu verhalten. Die getrocknete Gelatine zeigte häufig strahlenförmige oder verästelte „Schrumpfformen“.

3. Methode der Messung und Apparatur.

Fig. 1

⁴⁾ J. Frank, Kontraktionen und Ausdehnungskoeffizienten kolloider Lösungen. Dissert. (Erlangen 1911).

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bediente ich mich der bekannten F. Kohlrausch'schen Anordnung. Als Widerstandsgefäß erwies sich die nebenstehende Form besonders geeignet. Es besteht aus einem äußeren Gefäße A, in das die Flüssigkeit gefüllt wird, und einem eingeschliffenen inneren Teile B mit den Elektroden E. Diese werden durch die sie umgebende Röhre B geschützt und erhalten dadurch, daß die angienieteten Platindrähte P durch eine zweite Glasröhre C hindurchgeschmolzen sind, eine feste Lage. Die Oeffnung O im oberen Teile unterhalb der Verblasungsstelle beider Röhren B und C ermöglicht einerseits das Aufsteigen der Flüssigkeit und diente andererseits dazu, einige Tropfen Paraffinöl mit einer Pipette einzuführen, um ein Verdunsten des Wassers aus den Gemischen beim Erhitzen zu verhindern. Der Durchmesser der Elektroden betrug 11 mm

und ihr Abstand 3 bzw. 7 und 8 mm; ich erhielt die Widerstandskapazitäten 0,169 bzw. 0,418 und 0,500 cm⁻¹, die eine genaue Messung der Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen ohne sowie mit geringem Salzzusatz gestatten.

Da die Eigenleitfähigkeit des destillierten Wassers aus technischen Gründen nicht immer so weit erniedrigt werden konnte, daß sie gänzlich ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit der Gemische wäre, so gebe ich bei den Messungen diese an. Die Messungen wurden immer bei 18°C ausgeführt und die Temperatur auf 0,1° konstant gehalten.

4. Messungen.

Die Leitfähigkeit der Gelatine-Wasser-Gemische ohne Salzzusatz zeigt folgende Abhängigkeit vom Gelatinegehalt:

Tabelle I (Wasser 10⁵. K = 0,4).

Proz. Gelatine	2,07	5,18	6,23	10,30	12,98	18,20	20,30	25,37
10 ⁵ . K _{18°} =	49,9	100	112,1	146,6	161,1	178,6	183,6	188,4

Zuerst wächst die Leitfähigkeit stark mit dem Prozentgehalt und nähert sich dann allmählich einem Maximum. Der Verlauf der Kurve unterscheidet sich also nicht vom Verhalten eines wässrigen Elektrolyten.

Gelatine-Wasser-Gemische mit geringem Salzzusatz: Untersucht wurde die Leitfähigkeit von Gemischen aus 8,4 Proz. Gelatine und 0,01 bis 0,5-fach normalen Lösungen von KBr, KCl und K₂SO₄. Diese Salze wurden gewählt, weil zahlreiche Untersuchungen anderer Forscher ergaben, daß die Ionen dieser Salze die Eigenschaften der Gelatine in verschiedener Weise beeinflussen. So fand

Pascheles⁵⁾, daß die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung der Anionen in folgender Reihenfolge, der sog. „Hofmeister'schen Ionenreihe“ wächst: SO₄ < Cl < Br < NO₃ < J. Ähnlich wirken sie auf die Quellung, innere Reibung, die elastischen und anderen Eigenschaften der Gelatine⁶⁾. Mit der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ist dieser Unterschied bisher noch nicht festgestellt worden. Da der Einfluß der Kationen von geringerer Bedeutung ist, so untersuchte ich nur Kaliumsalze.

⁵⁾ W. Pascheles, Versuche über die Quellung. (Pflüger's Arch. 71, 1898).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1911).

Tabelle II. KBr-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,8).

1000 η	10 ⁵ . K ₁	10 ⁵ . K ₂	10 ⁵ . K ₃	10 ⁵ . (K ₃ - K ₂)	10 ⁵ . (K ₁ + K ₂ - K ₃)	$\frac{K_1 + K_2 - K_3}{K_1 + K_2}$
0,01	132	125,4	225,6	+ 100,2	+ 31,8	0,123
0,05	132	589	593	+ 4	+ 128	0,177

Tabelle III. KCl-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,7).

0,01	133	122,9	224,4	+ 101,5	+ 31,5	0,123
0,025	133	298	358,2	+ 60,2	+ 72,8	0,169
0,05	133	577,8	579,4	+ 1,6	+ 131,4	0,185
0,5	133	5120	4134	- 986	+ 1119	0,213

Tabelle IV. K₂SO₄-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,3).

0,01	132	115,5	200,7	+ 85,2	+ 46,8	0,189
0,05	132	502	481,4	- 20,6	+ 152,6	0,241

Um den Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit des Salzes zu erhalten, wurde außer der Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz immer die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches und die der wässrigen Salzlösung (jedesmal von derselben Konzentration wie im vereinigten Gemisch) gemessen. In den Tabellen II—IV, welche die Messungen wiedergeben, bedeutet: η die Anzahl Gramm Äquivalente des gelösten Salzes in 1 ccm der Lösung, K_1 die spezifische Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches, K_2 die spezifische Leitfähigkeit der wässrigen Salzlösung und K_3 die spezifische Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz.

Wie aus einem Vergleich der Messungen hervorgeht und die Differenz $10^5 \cdot (K_3 - K_2)$ angibt, ist die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit geringem Salzzusatz größer als die Leitfähigkeit der wässrigen Salzlösung. Mit zunehmendem Salzgehalt wird die Differenz kleiner und bei Zusatz von 0,05-norm. K_2SO_4 und 0,5-norm. KCl wird die Leitfähigkeit der wässrigen Salzlösung größer als die des Gelatine-Gemisches mit dem gleichen Salzgehalt.

Um dieses Verhalten zu erklären, ist zunächst zu beachten, daß nach den Messungen an Gelatine-Wasser-Gemischen diese selbst als Elektrolyte anzusehen sind. Demnach haben wir es bei Gelatine-Wasser-Gemischen mit Salzzusatz nicht mit einem Gemisch aus einem Leiter und einem Nichtleiter zu tun, sondern mit einem Gemisch aus zwei Leitern (der reinen Salzlösung und der elektrolytischen Verunreinigung in der Gelatine) und einem als Nichtleiter anzusprechenden Leiter (der reinen Gelatine). Nach den allgemeinen Erfahrungen über die Leitfähigkeit eines Gemisches aus zwei Elektrolyten kann man in erster Annäherung annehmen, daß die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches gleich der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten ist; dies gilt besonders dann, wenn die Elektrolytlösungen weitgehend dissoziiert sind und ihre Ionen nicht miteinander reagieren⁷⁾. Berechnen wir unter dieser Voraussetzung⁸⁾ die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz aus der Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches⁹⁾ und der

reinen Salzlösung ($= K_1 + K_2$), so gibt uns der Unterschied dieses theoretischen Wertes von dem gemessenen K_3 , also die Differenz $(K_1 + K_2) - K_3$, den Einfluß der reinen Gelatine auf die Leitfähigkeit des Gemisches. Dieser äußert sich bei allen Salzen in einer Verminderung der Leitfähigkeit des Gemisches und ist (soweit die Untersuchungen reichen) bei gleichem Gelatinegehalt um so stärker je mehr Salz in dem Gemisch enthalten ist.

Ob die Verminderung der Leitfähigkeit auf einer Aenderung des Dissoziationsgrades oder der Beweglichkeit der Ionen beruht, oder ob wir eine teilweise Adsorption der Ionen durch die Gelatine annehmen müssen, mag dahingestellt bleiben. Denn die Methoden, die zur Prüfung dieser Frage von anderen Forschern angewandt wurden, scheinen keine sichere Auskunft zu geben.

Um den Einfluß der Gelatine auf verschiedene Salzlösungen zu erhalten, berechnen wir die relative Aenderung der Leitfähigkeit von Gemischen mit gleichem Gelatine- und äquivalentem Salzgehalt, d. h. die Quotienten $\frac{K_1 + K_2 - K_3}{K_1 + K_2}$. Diese sind in Tabelle V zusammen-

Tabelle V.

1000 η	KBr	KCl	K_2SO_4
0,01	0,123	0,123	0,189
0,05	0,177	0,185	0,241

gestellt und zeigen, daß der Einfluß nach den Anionen geordnet in folgender Reihenfolge zunimmt: $Br' < Cl' < SO_4''$. Diese Folge stimmt mit der mittelst anderer Methoden festgestellten „Hofmeister'schen Ionenreihe“ in gewissem Sinne überein. Hierin stehen sich Br' und Cl' näher als Cl' und SO_4'' . Bei höheren Salzkonzentrationen würden die Unterschiede jedenfalls noch deutlicher hervortreten.

II. Teil:

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen bei der Umwandlung der Gelatine.

1. Ueber die Eigenschaften der β -Gelatine und Beobachtungen von Hysteresis Erscheinungen.

Seit M. Traube's¹⁰⁾ Untersuchungen ist bekannt, daß Gelatine durch langes Kochen

⁷⁾ Winkelmann, Handbuch der Physik 4, 419ff.

⁸⁾ Ob die Annahme hier berechtigt ist oder nicht, darüber können nur Versuche mit reiner dialysierter Gelatine entscheiden.

⁹⁾ Der Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit der elektrolytischen Verunreinigungen ist jedenfalls sehr gering und hier nicht berücksichtigt.

¹⁰⁾ M. Traube, Reichert's u. Du Bois Reymond's Arch. 1867, 87.

ihre wichtigste kolloide Eigenschaft, die Fähigkeit zu gelatinieren, verliert. Traube nannte diese umgewandelte Gelatine „ β -Gelatine“ (β -Leim).

Von chemischer Seite ist die Umwandlung durch Kochen in Gegenwart von Säuren häufig studiert und sind Leimalbumosen und Leimpeptone dargestellt worden¹¹⁾. Dabei wird dann der Zerfall gewöhnlich in der Weise erklärt, daß das Glutininmolekül unter Wasseraufnahme stufenweise in kleiner werdende Peptonmoleküle gespalten wird, bis schließlich die Aminosäuren als einfachste Spaltungsprodukte auftreten¹²⁾.

Auf Grund der Umwandlung in β -Gelatine können wir die Eigenschaften der Gelatine nach dem Erhitzen auf Temperaturen unter 100° als Uebergangserscheinungen auffassen. Schon beim Schmelzen lassen die Messungen des Ausdehnungskoeffizienten¹³⁾ auf tiefgreifende Umlagerungen schließen, die beim weiteren Erhitzen über 50° fortschreiten, wie die unregelmäßigen Aenderungen des Ausdehnungskoeffizienten und des Dampfdruckes¹⁴⁾ zeigen. Diese Umlagerungen führen im weiteren Verlauf zur allmählichen Umwandlung der gewöhnlichen in β -Gelatine.

Ebenso können wir auch die Hysteresis-Erscheinungen, die an der inneren Reibung und dem osmotischen Druck nach dem Erhitzen der Gelatine beobachtet sind, dadurch erklären, daß beim Erhitzen eine teilweise Umwandlung der Gelatine stattgefunden hat, die nach dem Abkühlen nicht mehr zurückgegangen ist.

2. Vorversuche¹⁵⁾.

Nachdem Messungen an Gelatine-Gemischen mit hohem Salzgehalt keine Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit nach sehr langem Erhitzen bis zu 90° ergeben hatten, untersuchte ich auf Vorschlag von J. Frank Gelatine-Wasser-Gemische ohne Salzzusatz. Zahlreiche Versuche dienten zur Verbesserung der Messung,

¹¹⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 1215.

¹²⁾ Daher dürfte der Name „Peptonisierung“ oder „Peptonisation“ der Gelatine den Vorgang vielleicht besser bezeichnen als der von P. v. Schröder eingeführte „Verseifungsprozeß“.

¹³⁾ J. Frank, Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften kolloider Lösungen. (Kolloidchem. Beih. 4, 195 (1913)).

¹⁴⁾ K. Gerike, Dampfdruck von Gelatine-Wasser-Gemischen (Koll.-Zeitschr. 17, 78 (1915)).

¹⁵⁾ Eine vorläufige Mitteilung über die Vorversuche ist in den Sitzungsberichten der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen 47, 80 (1915) erschienen.

indem sie zur Anwendung des oben beschriebenen Widerstandsgefäßes führten, und zur Ausschaltung von Fehlerquellen, die durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der Gelatine und durch teilweises Verdampfen des Wassers aus dem Gemisch beim Erhitzen bedingt sind. Wenn z. B. ein 10 prozentiges Gemisch von 70° auf 18° abgekühlt werden soll, so darf mit dem vorliegenden Apparat — wie ein besonderer Versuch lehrte — die erste Messung erst ausgeführt werden, nachdem das Gemisch länger als 30 Minuten im Wasserbad von 18° gestanden hat.

Zum Erhitzen benutzte ich einen 2,5 Liter großen elektrischen Kochtopf, der durch Holzwole gegen Wärmeabgabe geschützt war. Die Temperatur wurde mittelst eines Glühlampewiderstandes reguliert. Als Wasserbad für die Meßtemperatur von 18° diente wie früher ein 15 Liter fassender Kochtopf.

Da bei diesen Versuchen nicht nur der Einfluß der Temperatur, sondern auch der der Dauer des Erhitzens untersucht werden sollte, so wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem die Leitfähigkeit der Gemische nach ihrer Herstellung bei 18° gemessen war, wurden sie im Widerstandsgefäß eine Zeitlang erhitzt, z. B. 3 Stunden auf 70°, dann auf 18° abgekühlt und die Leitfähigkeit gemessen, darauf nochmals 6 Stunden erhitzt (so daß jetzt im ganzen 9 Stunden auf 70° erhitzt war) und wieder bei 18° gemessen u. s. f. Nach dem Verlauf der Kurven zu urteilen, wirkt dieses intermittierende Erhitzen, zuerst 3 und dann 6 Stunden, gerade so, als ob durchgehend 9 Stunden erhitzt wäre. Um möglichst eindeutige Verhältnisse zu haben, wurden die Gemische jeweils nur auf eine Temperatur erhitzt und für jede Versuchsreihe frisch hergestellt.

3. Messungen.

Auf Grund der Tabellen VI bis IX und Kurven (Fig. 2) ergeben sich für den Einfluß des Erhitzens auf die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen folgende Resultate:

1. Die elektrische Leitfähigkeit bei 18° der untersuchten Gelatine-Wasser-Gemische nimmt bei verdünnten wie bei konzentrierteren mit der Dauer des Erhitzens zu; eine Erhöhung tritt nach dem Erhitzen auf 60° wie auf 70° und 90° ein. Betrachten wir die Art der Aenderungen im einzelnen, so sehen wir, daß z. B. bei 20 stündigem Erhitzen auf 60° die Leitfähigkeit der konzentrierteren Gemische mit der Dauer des Erhitzens linear ansteigt, die der

verdünnteren dagegen nach den ersten Stunden des Erhitzens stärker zunimmt als später, so daß diese Kurven am Anfang eine leichte Krümmung erkennen lassen. Bei weiterem Erhitzen, z. B. über 30 Stunden auf 60°, bemerken wir das umgekehrte Verhalten; während die Leitfähigkeit des 3,3prozentigen Gemisches jetzt linear weiter ansteigt, zeigt die Kurve des konzentriertesten nunmehr eine deutliche Krümmung, da seine Leitfähigkeit relativ stärker zunimmt als zuvor. Für ein Gemisch von mittlerer Konzentration (9,2 Proz.) ergibt sich entsprechend der Kombination der beiden anderen eine schwach S-förmig gebogene Kurve (Fig. 2). Dieser Verlauf der Kurven dürfte damit zusammenhängen, daß die Umwandlung der Gelatine in verdünnteren Gemischen schneller erfolgt als in konzentrierteren (vgl. 3.), bei denen ein langes Erhitzen notwendig ist, ehe die Umwandlung relativ ebenso schnell vor sich geht.

Fig. 2

Da hier nur bis zu 90° erhitzt wurde, so können die Kurven nicht mit den von P. v. Schröder¹⁶⁾ gefundenen (für den Einfluß der Dauer des Erhitzens auf 100° auf die innere Reibung eins-, zwei- und dreiprozentiger Gemische) verglichen werden.

Daß indes auch bei diesem Erhitzen auf Temperaturen unter 100° die Aenderung der Gelatine irreversibel ist, zeigte ein besonderer Versuch, bei dem ich ein 25prozentiges Gemisch, dessen Leitfähigkeit zuletzt nach dem Erhitzen auf 80° gemessen war, 22 Stunden bis auf 4° abkühlte und dann bei 18° wieder

dieselbe Leitfähigkeit wie nach dem Erhitzen erhielt. Wäre die Aenderung der Gelatine durch dieses längere Abkühlen rückgängig gemacht worden, so müßte sich auch die Leitfähigkeit vermindert haben.

2. Die elektrische Leitfähigkeit der Gelatine-Wasser-Gemische ist bei gleicher Konzentration und Dauer des Erhitzens um so größer, auf je höhere Temperatur die Gemische erhitzt wurden. Dieser Einfluß tritt deutlich bei dem Vergleich der Messungen am 9,2prozentigen Gemisch hervor, das einmal auf 60° (Tabelle VI) und das andere Mal auf 70° (Tabelle VII) erhitzt wurde (vgl. Fig. 2); es hat z. B. ein 9stündiges Erhitzen auf 70° bei ihm die Leitfähigkeit um ebensoviel erhöht wie ein 18stündiges auf 60°.

Aenderungen der elektrischen Leitfähigkeit $10^5 \cdot K_{18^\circ}$ von Gelatine-Wasser-Gemischen durch Erhitzen.

Tabelle VI (Wasser $10^5 \cdot K = 0,6$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 60° in Stunden						
	0	12	18	23	32	40	52
3,3	72,4	74,7	75	75,5	76	76,8	77,4
9,2	138,2	142	143,6	144,8	145,8	147,7	149,6
22,4	186	189	190,3	—	194	198,5	206,5

Tabelle VII (Wasser $10^5 \cdot K = 0,4$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden					
	0	3	9	24	27	37
3,05	68,7	69,5	71,5	73	73	74,3
6,1	111	112,8	114,2	117,5	118	119,6
9,2	138,3	—	143,2	—	151,7	153,6

Tabelle VIII (Wasser $10^5 \cdot K = 0,4$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden				
	0	3	6	12	24
3,22	71,7	73	73,4	75,2	76,3
8,65	134,1	136	137,7	140	143,6
20,3	183,6	185,8	186,9	191,2	197,8

Tabelle IX (Wasser $10^5 \cdot K = 0,6$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 90° in Stunden					
	0	4	10	14	18	33
1,45	35,5	37,4	38,7	39,4	40,3	44,6
2,0	48,8	52,6	56	57,7	59,6	—
4,0	83,9	89,1	96,1	100,2	103,4	113,8

¹⁶⁾ P. v. Schröder, Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine (Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903)).

In gleicher Weise wird dieses Verhalten durch das sehr schnelle Ansteigen der Leitfähigkeit z. B. eines vierprozentigen Gemisches nach Erhitzen auf 90° erläutert (Tabelle IX).

3. Um den Einfluß der Konzentration auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine kennen zu lernen, müssen wir (mit Rücksicht auf das in I. erörterte Verhalten) das erste Ansteigen der Leitfähigkeit betrachten. Bezeichnen wir z. B. nach Tabellen VII und VIII mit K die Leitfähigkeit der Gemische vor und mit K^1 nach 3stündigem Erhitzen und bilden die Differenz ($K^1 - K$) für die verschiedenen Gemische (Tabelle X), so ist diese beim konzentrierteren Gemisch größer als beim verdünnteren. Fragen wir aber nach der Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine, so müssen wir berücksichtigen, daß konzentriertere Gemische eine höhere Leitfähigkeit besitzen als verdünntere und müssen die Quotienten $\frac{K^1 - K}{K}$ für die verschiedenen Konzentrationen miteinander vergleichen (Tabelle X). Hieraus folgt dann eine Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration.

Tabelle X.

Gelatine Proz.	$10^5 \cdot K$	$10^5 \cdot K^1$	$10^5 \cdot (K^1 - K)$	$\frac{K^1 - K}{K}$
3,22	71,7	73	1,3	0,018
6,1	111,1	112,8	1,7	0,015
8,65	134,1	136	1,9	0,014
20,3	183,6	185,8	2,2	0,012

Dieses Resultat stimmt auch mit dem von P. v. Schröder durch Messung der inneren Reibung gefundenen überein.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen ist nach dem Obigen abhängig von der Dauer und der Temperatur des Erhitzens, sowie von der Konzentration der Gemische und wird durch das Zusammenwirken dieser drei Faktoren dargestellt. Da aber die elektrolytischen Verunreinigungen der Gelatine jedenfalls auch nicht ohne Einfluß auf die Umwandlung sind, wie aus der Einwirkung geringer Salzzusätze im folgenden hervorgeht, so gestaltet sich das Problem noch schwieriger.

4. Um den Einfluß von geringen Salzzusätzen auf die Umwandlungen der Gelatine zu untersuchen, wählte ich dieselben Gemische wie im I. Teil und erhitze immer auf 70°. Aus den Tabellen XI bis XIII entnehmen wir folgende Schlüsse:

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit $10^5 \cdot K_{180}$ von Gelatine-Wasser-Gemischen mit Salzzusätzen durch Erhitzen.

Tabelle XI. KBr-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,8$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden				
		0	6	14	18	28
8,4	0	132	135,5	138,5	133,9	140,4
8,4	0,01	225,6	228,6	231,6	232	234
8,4	0,05	593	588,3	588,4	589,5	589,7

Tabelle XII. KCl-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,7$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden		
		0	6	18
8,5	0	133	137,6	141,6
8,5	0,01	224,4	230,9	237,7
8,5	0,025	358,2	360,2	365
8,5	0,05	579,4	580,4	582,6
8,5	0,5	4134	4110	4086

Tabelle XIII. K_2SO_4 -Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,3$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden		
		0	6	18
8,4	0	131,7	136,3	139,3
8,4	0,01	200,7	203	207,5
8,4	0,05	481,4	489,7	489,7

Beim Zusatz von 0,01 Normallösungen tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Erhitzen bei den drei untersuchten Salzen ein, wenn auch die relative Erhöhung¹⁷⁾ im allgemeinen nicht so groß ist wie beim Gelatine-Wasser-Gemisch. Die Erhöhung nimmt mehr und mehr ab, wenn der Salzgehalt der zugesetzten Lösung zunimmt.

Bei Zusatz von 0,05 norm. K_2SO_4 ist zwar noch eine Erhöhung zu beobachten, aber bei 0,05 norm. KBr und KCl ist die Änderung der Leitfähigkeit nach 18stündigem Erhitzen so gering, daß sie praktisch innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Bei noch höheren Salzkonzentrationen tritt eine Erniedrigung der Leitfähigkeit durch Er-

¹⁷⁾ d. h. falls man berücksichtigt, daß die Leitfähigkeit des Gelatine-Salz-Gemisches größer ist als diejenige des Gelatine-Wasser-Gemisches.

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.