

(From the R. Spreckel's Physiological Laboratory of the University of California,
Berkeley, Cal. U. S. A.)

Über feinere Quellungerscheinungen von Gelatine in Salzlösungen nebst allgemeineren Bemerkungen zur physikalisch - chemischen Analyse der Quellungskurven in Elektrolyten.

Von

Wolfgang Ostwald.

(Mit 7 Textfiguren.)

I.

Durch die schönen Versuche Hofmeisters sind wir mit der merkwürdigen Tatsache vertraut geworden, dass die Quellung von Leimplatten in Salzlösungen je nach der zunächst chemischen Natur der Salze in sehr verschiedener, ja entgegengesetzter Weise beeinflusst werden kann. Bekanntlich konnte Hofmeister die Salze gruppieren in solche, welche die Quellung im Vergleich zu reinem Wasser hinderten, und in solche, welche sie wider alle Erwartung begünstigten. In die erste Gruppe stellte er die Sulfate, Tartrate, Zitate und Acetate, die zweite wurde in seinen Versuchen durch die Chloride, Chorate, Nitrate und Bromide vertreten. Was die Theorie der Quellungerscheinungen anbetrifft, so ergeben diese Hofmeister'schen Versuche insbesondere, dass von osmotischen Erscheinungen in den betrachteten Phänomen nicht die Rede sein kann.

Durch gleichfalls bemerkenswerte Versuche wurde in neuerer Zeit von Pauli¹⁾ und von Schroeder²⁾ gezeigt, dass sich eine deutliche Parallelität zwischen den Wirkungen der Salze auf die Quellung und denen auf das Erstarrungsvermögen der Gelatine nachweisen lässt, insofern, als diejenigen Salze, welche die Quellung be-

1) Pauli (Pascheles), Pflüger's Arch. Bd. 71 S. 333. 1898.

2) v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 45 S. 75 ff. 1903.

günstigen, die Erstarrungsfähigkeit resp. die Erstarrungstemperatur herabsetzen, vice versaque. In der Tat zeigt z. B. die von Pauli (loc. cit.) gegebene Tabelle beider Abhängigkeitsverhältnisse eine vollständige allgemeine Parallelität, und dasselbe Resultat ergeben z. B. die von von Schroeder publizierten Kurven. Später konnte ich¹⁾ für den Einfluss von Säuren und Alkalien sowie für den des längeren Erhitzens (der Transformation in β -Gelatine) nachweisen, dass ebenfalls auch hier der genannte Parallelismus zwischen den Einwirkungen der bezeichneten Faktoren auf Quellung und Erstarrung vorhanden ist. Während nun aber die Parallelität der Wirkung der Salze auf Quellung und Erstarrung bisher nur als eine allgemeine bezeichnet werden kann, eine Beziehung, welche z. B. nach Pauli einige Ausnahmen zu haben scheint, ergab mir die Untersuchung von Säuren und Alkalien namentlich in Hinsicht auf die Wirkungen der Konzentration eine fast vollkommene Übereinstimmung. In der Tat waren die Quellungskurven bei Zusatz von Säure und Alkali nicht nur von demselben komplizierten Typus wie die von Schroeder'schen Erstarrungskurven²⁾, sondern stellten auch im absoluten Sinne fast identische oder Spiegelbilder der Erstarrungskurven dar. Der Versuch eines entsprechenden feineren Vergleiches der von Schroeder'schen Erstarrungskurven bei Salzzusätzen von verschiedener und namentlich geringerer Konzentration mit Quellungskurven, welche aus den von Hofmeister gegebenen Zahlen konstruiert wurden, ergab keine derartige Übereinstimmung. So ist z. B. von von Schroeder bei Zusatz von Chloriden in geringerer Konzentration ein deutliches Minimum der Viskosität, gefolgt von einem Maximum sowie darauf von einem zweiten absteigenden Kurvenast beobachtet worden (loc. cit. Seite 188), während bei der graphischen Darstellung einer entsprechenden Quellungstabelle von Hofmeister³⁾ bei entsprechender ersterer Konzentration sogar eine geringe Einbuchtung (nicht wie den Viskositätskurven entsprechend, eine Erhebung) usw. zu beobachten war. Ich wies in meinen früheren zwei Quellungsarbeiten in weiterer Ausführung bereits von Hofmeister gegebener Gedanken darauf hin, dass der

1) Wolfgang Ostwald, Pflüger's Arch. Bd. 108 S. 563 ff. 1905; und Bd. 109 p. 277 ff. 1905.

2) v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 45 S. 106.

3) Hofmeister, Arch. f. exper. Pathol. und Anat. Bd. 28 S. 217. 1891.

4) Pflüger's Arch. Bd. 108 S. 573 und 581. 1905.

wahrscheinliche Grund für diese Nichtübereinstimmung in den Elastizitäts- und Auflösungsverhältnissen der quellenden Platten, welche bei quantitativen Versuchen eine ausserordentliche Rolle spielen, zu suchen ist. Fig. 5 und Fig. 8 der ersten dieser Arbeiten zeigen den Einfluss dieser Faktoren mit der Zeit und veranschaulichen gleichfalls, dass der erstere und wichtigere dieser Faktoren, die wechselnde Elastizität der einzelnen Plattenschichten, abnimmt mit längerer Quellungsdauer und den spezifischen Einfluss des Quellungsmittels dementsprechend mit der Zeit deutlicher hervortreten lässt. Hofmeisters in Frage kommender Versuch erstreckt sich nun auf 72 Stunden, während er gleichfalls an anderer Stelle angibt, dass auch noch nach ca. 25 Tagen eine Gewichtszunahme der quellenden Platten festzustellen war. Auf der anderen Seite nehmen aber bei längerer Quellungsdauer die Auflösungserscheinungen der Gelatine, d. h. eine durch Zerstörung der Mikrostruktur der Platten bewirkte Verteilung der Gelatine innerhalb des Quellungsmittels, zu, und zwar spielen diese eine um so grössere Rolle, je länger die Quellungszeiten, d. h. je dicker die Platten sind. Drittens endlich ist die Verwendung sehr kleiner Platten, welche den genannten Umständen am besten Rechnung tragen würden, unpraktisch darum, weil die Fehlerquellen des Abtrocknens usw. zu grosse sind. Nach einer grossen Anzahl ergebnisloser Versuche mit wenigstens 10—12 verschiedenen Arten und Grössen von Platten, Versuche, welche mir die beabsichtigte Untersuchung fast als aussichtslos erscheinen liessen, erhielt ich zunächst für die Versuche mit NaCl bessere Resultate mit frisch hergestellten¹⁾ und ca. eine Woche langsam getrockneten, quadratischen Platten von ca. 4 qcm Hauptfläche und ca. 1 mm Höhe und 4,5 bis 5,5 g Gewicht. In diesen Versuchsserien wurden nur Platten, deren Gewicht nicht mehr als 0,011 g variierte, unter Berücksichtigung ihres speziellen Trockengewichts fast immer bis zur dritten Dezimale benutzt.

Für die Quellungserscheinungen in den anderen untersuchten Salzen (KCl, CaCl_2 und Nitraten) stellte es sich heraus, dass auch diese Platten nicht genügten, sondern, dass infolge der grösseren absoluten Quellbarkeit der Scheiben in ihnen (entsprechend der

1) Auch das Alter der Platten scheint gewissen Einfluss auf die Quellung zu haben, indem die Auflösungserscheinungen an der Oberfläche bei älteren Platten stärker zu sein scheinen.

von von Schroeder beobachteten grösseren absoluten Herabsetzung der inneren Reibung) die Scheiben noch zu gross waren, und infolgedessen Kurven, welche die zu erwartenden Formen zeigen sollten, nicht zu erhalten waren. Auf Kosten der Genauigkeit hatte ich dementsprechend noch kleinere Platten von 0,1 bis 0,15 g Trockengewicht, welche in kürzerer Zeit quellen und daher nicht solange den zeitbrauchenden Vorgängen der Lösung ausgesetzt waren, zu verwenden. Diese Notwendigkeit der Wahl spezifischer Plattengrößen für jedes einzelne Salz, entsprechend seines absoluten Einflusses auf die Quellungsstärke hat die vorliegenden Untersuchungen zu ziemlich zeitraubenden und Geduld in Anspruch nehmenden gemacht. Weitere technische Einzelheiten sind in den zitierten Arbeiten nachzusehen. Für Desinfektion bei längeren Versuchen wurde durch einige Tropfen von gesättigter wässriger Thymollösung gesorgt.

Versuche mit Chloriden.

Die von Schroeder'schen Kurven über den Einfluss dreier Chloride (NaCl , KCl und NH_4Cl) auf die Viskosität verdünnter Gelatinelösungen (siehe Fig. 3) zeigen alle drei bei einer Konzentration von $\frac{m}{8}$ ein Minimum, resp. bei einer solchen von $\frac{m}{4}$ des zugesetzten Salzes ein ähnlich starkes Maximum. Der bisher festgestellten allgemeinen Parallelität von Quellungs- und Erstarrungserscheinungen zufolge müsste diesem Verhalten bei gleichen Konzentrationen zunächst ein erstes Maximum und sodann ein Minimum der Quellungsstärke entsprechen. In der Tat ergeben die Versuche, zunächst mit NaCl , diese Kurvenform, wie die Tabellen 1 und 2 und die zugehörigen Figuren zeigen.

Fig. 1 und Tabelle 1 veranschaulicht die recht interessante Entwicklung und Veränderung dieser Kurvenform. Während die Quellung in den ersten ca. 15 Stunden ziemlich gleichmässig, dabei in den verdünnteren Lösungen relativ stärker als in den konzentrierteren vor sich geht, tritt nach ungefähr 20 Stunden bei einer mittleren Konzentration (ca. $\frac{m}{5}$) eine Einsenkung, der Beginn des Minimums auf. Nach 34 Stunden ist die wirkliche Gestalt der Quellungskurven ungefähr erreicht und entspricht damit sehr vollständig der von Schroeder'schen Viskositätskurve (siehe Fig. 2). Nach weiterer Quellungsdauer machen sich deutlich Auflösungs-

vorgänge bemerkbar, deren Einfluss insbesondere bei den Platten in verdünnten Salzlösungen, welche nur wenig mehr Flüssigkeit aufnehmen als in destilliertem Wasser, gleichzeitig aber bedeutend weicher und schmieriger werden, zu bemerken ist, so dass nach

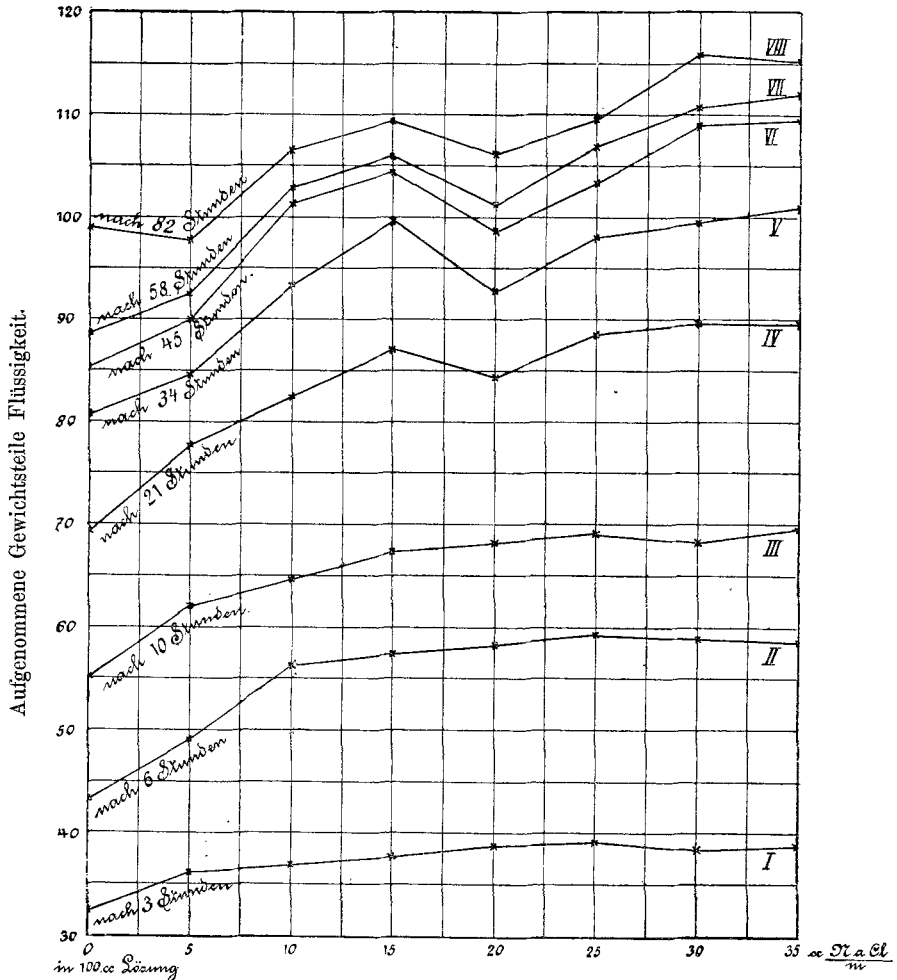


Fig. 1. Sukzessive Stadien der Quellung in NaCl. Temp. ca. 17—23° C.

82 Stunden sogar ein Heruntergehen des Quellungswertes in Salz unter den des reinen Wassers auftritt. Gleichzeitig verflacht sich das Minimum, und die ganze Kurve verliert nach und nach ihren Charakter. Ein Abtrocknen und Wiegen der Platten ist nachher nicht mehr möglich.

Tabelle 1.
Aufgenommene Gewichtsteile Flüssigkeit, bezogen auf 1 Teil trockenen Leims. Temperatur ca. 17—23° C.

Quellungszeit	Plattengewicht trocken 0,64 g	Plattengewicht trocken 0,62 g	Plattengewicht trocken 0,60 g	Plattengewicht trocken 0,61 g	Plattengewicht trocken 0,62 g	Plattengewicht trocken 0,64 g	Plattengewicht trocken 0,62 g	Plattengewicht trocken 0,61 g
	100 ccm W.	95 ccm W. + 5 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	90 ccm W. + 10 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	85 ccm W. + 15 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	80 ccm W. + 20 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	75 ccm W. + 25 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	70 ccm W. + 30 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	65 ccm W. + 35 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$
3 Stunden	3,25	3,63	3,72	3,77	3,89	3,94	3,84	3,88
6 "	4,34	4,92	5,12	5,25	5,36	5,44	5,37	5,35
10 "	5,53	6,23	6,48	6,72	6,82	6,88	6,84	6,94
21 "	6,94	7,77	8,23	8,71	8,45	8,86	8,98	8,92
34 "	8,08	8,49	9,35	9,98	9,26	9,81	9,97	10,10
45 "	8,55	9,02	10,15	10,44	9,87	10,34	10,89	10,93
58 "	8,88	9,26	10,30	10,61	10,13	10,69	11,08	11,17
82 "	9,91	9,77	10,65	10,92	10,61	10,85	11,57	11,51

Fig. 2 und Tab. 2 veranschaulicht eine weitere Versuchsreihe mit NaCl in zehn Konzentrationen, ausgeführt zur näheren Bestimmung des Minimums. Das Gewicht der trockenen Platten differierte nur um 0,011 g und wurde bis zur dritten Dezimale bestimmt. Die mittlere Kurve stellt die zeitliche Interpolation der anderen beiden dar, eine Interpolation, durch welche insbesondere der Anfangsteil

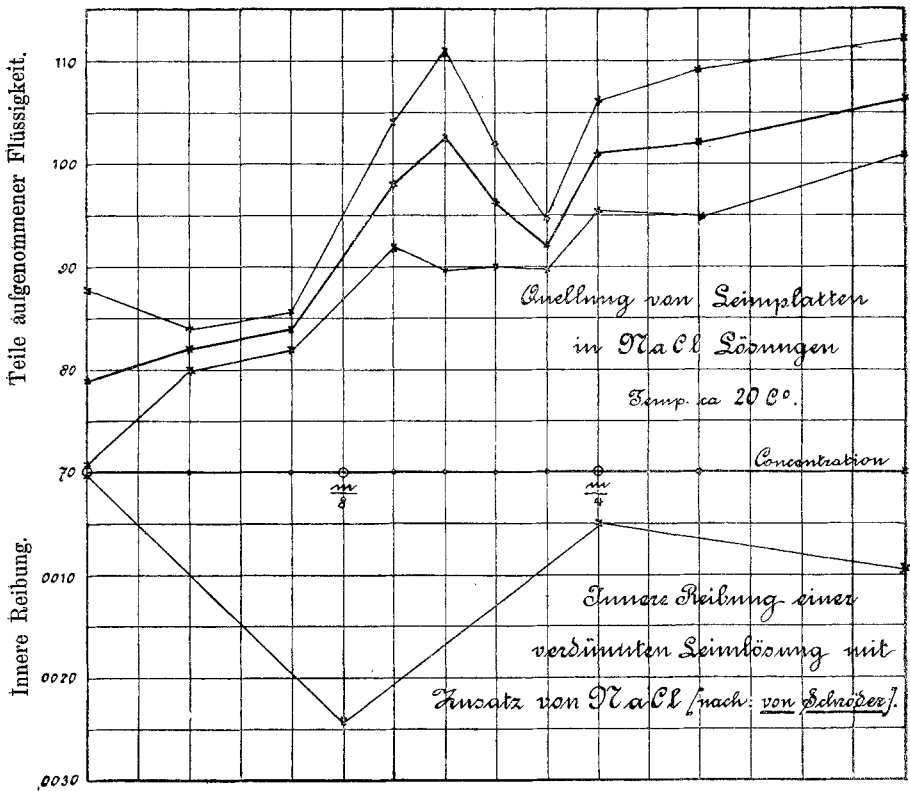


Fig. 2.

der Kurve der Wirklichkeit näher gebracht wird. Gleichzeitig sind noch die drei von Schroeder bestimmten Werte der inneren Reibung bei entsprechender Konzentration vergleichsweise eingetragen; doch entspricht Kurve 5 in Fig. 1 dem von Schroeder'schen Bilde besser — das Minimum der Quellung liegt diesen Versuchen entsprechend bei einer Konzentration von ca. $\frac{m}{4,4}$ NaCl.

Tabelle 2.

Aufgenommene Gewichtsteile Flüssigkeit, bezogen auf 1 Teil trockenen Leims.
Temperatur ca. 20° C.

Platten- gewicht trocken in g	Konzentration	nach 50 Std.	nach 70 ¹⁾ Std.	Mittel	Erstarrungsver- mögen 1%iger Gelatinelösung nach v. Schroeder; Wasser = 0,0000
0,516	Wasser	7,09	8,74	7,92	0,0000
0,513	95 ccm W. + 5 ccm $\frac{\text{NaCl}}{m}$	7,99	8,40	8,20	—
0,512	90 " " + 10 " "	8,20	8,52	8,36	—
0,512	85 " " + 15 " "	9,24	10,38	9,81	—
0,512	82,5 " " + 17,5 " "	8,97	11,09	10,28	0,0054
0,515	80 " " + 20 " "	8,99	10,18	9,59	—
0,515	77,5 " " + 22,5 " "	8,91	9,46	9,19	—
0,518	75 " " + 25 " "	9,58	10,64	10,11	0,0038
0,521	70 " " + 30 " "	9,47	10,94	10,20	—
0,510	60 " " + 40 " "	10,06	11,23	10,65	—
—	50 " " + 50 " "	—	—	—	0,0034

Tabelle 3.

Quellung nach 148¹/₂ Stunden; Temperatur ca. 22° C.

K Cl	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.	NH ₄ Cl	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.
Wasser	1,19 g	9,37 g	Wasser	1,38 g	11,51 g
$\frac{m}{8}$	1,20 "	11,54 "	$\frac{m}{8}$	1,39 "	11,98 "
$\frac{m}{4}$	1,20 "	11,99 "	$\frac{m}{4}$	1,39 "	14,47 "
$\frac{m}{2}$	1,18 "	13,91 "	$\frac{m}{2}$	1,36 "	15,11 "

Ca Cl ₂	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.	Ba Cl ₂	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.
Wasser	1,39 g	8,80 g	Wasser	1,55 "	11,83 g
$\frac{m}{8}$	1,40 "	13,94 "	$\frac{m}{8}$	1,58 "	12,49 " (↓) ²⁾
$\frac{m}{4}$	1,40 "	16,00 "	$\frac{m}{4}$	1,59 "	1,74 " (↓) ²⁾
$\frac{m}{2}$	1,38 "	zerflossen	$\frac{m}{2}$	1,56 "	zerflossen

1) Es wurden von den gemessenen Zeiten nur die gegebenen zwei berechnet.

2) (↓) bedeutet, dass früher höhere Quellungswerte vorhanden gewesen sind, welche infolge der Auflösungsvorgänge herabgesetzt wurden.

LiCl ₂	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.	MgCl ₂	Trocken- gewicht	Gesamt- gewicht nach 148 ¹ / ₂ Std.
Wasser	1,50 g	10,42 g	Wasser	1,44 g	10,92 g
$\frac{m}{8}$	1,51 "	13,07 "	$\frac{m}{8}$	1,45 "	14,28 "
$\frac{m}{4}$	1,51 "	14,30 "	$\frac{m}{4}$	1,45 "	15,99 "
$\frac{m}{2}$	1,53 "	17,07 "	$\frac{m}{2}$	1,47 "	14,54 "

Tabelle 4.

Flüssigkeitsaufnahme in Chloriden, bezogen auf einen Teil trockenen Leims.
Quellungszeit 3 Stunden; Temperatur ca. 20° C.

Wasser: Trockengewicht der Platte = 0,168 g, aufgenommene Flüssigkeits-
menge = 0,404 g.

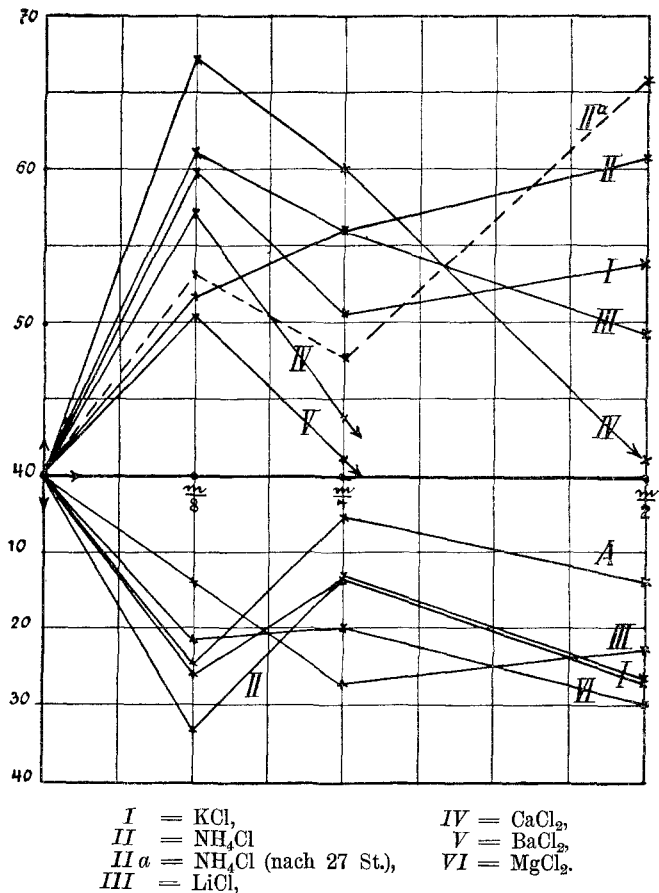
Konzentration	Trocken- gewicht der Platten	Aufgen. Flüssig- keits- menge	Trocken- gewicht der Platten	Aufgen. Flüssig- keits- menge	Trocken- gewicht der Platten	Aufgen. Flüssig- keits- menge
	KCl		NH ₄ Cl		CaCl ₂	
$\frac{m}{8}$	0,181 g	0,598 g	0,158 g	0,517 g	0,158 g	0,575 g
$\frac{m}{4}$	0,180 "	0,510 "	0,159 "	0,562 "	0,158 "	0,441 "
$\frac{m}{2}$	0,171 "	0,541 "	0,164 "	0,607 "	0,157 "	—
	BaCl ₂		LiCl ₂		MgCl ₂	
$\frac{m}{8}$	0,154 g	0,555 g	0,152 g	0,613 g	0,142 g	0,673 g
$\frac{m}{4}$	0,154 "	0,410 "	0,153 "	0,562 "	0,142 "	0,601 "
$\frac{m}{2}$	0,157 "	—	0,147 "	0,494 "	0,145 "	0,412 "

Tabelle 5.

Flüssigkeitsaufnahme in NH₄Cl nach 27 Stunden, bezogen auf 1 Teil trockenen
Leims. Temperatur ca. 20° C.

Konzentration	$\frac{m}{8}$	$\frac{m}{4}$	$\frac{m}{2}$
Trockengewicht der Platten	0,155 g	0,156 g	0,160 g
Aufgenommene Flüssigkeit.	1,530 "	1,479 "	1,663 "

Was den Einfluss der anderen Chloride anbetrifft, so geben mir nach ca. 45 erfolglosen Versuchen mit Platten von 0,5 g und darüber, Versuche, in denen, wie z. B. Tabelle 3 zeigt¹⁾, in allen höheren Konzentrationen eine Zunahme der Flüssigkeitsaufnahme erfolgt, Scheiben von ca. 0,15 g und einem quadratischen Querschnitt von ca. 100 qmm die erwünschten Resultate, wie Tabelle 4 und 5 mit Fig. 3 zeigen.



Die unteren Kurven stellen die innere Reibung von 1 %iger Gelatinelösung mit entsprechenden Salzzusätzen (nach von Schroeder) dar.

Fig. 3. Quellung in Chloriden nach 3 Stunden. Temp. ca. 22° C.

1) In dieser Tabelle sind Zahlen gegeben, welche die maximalen einiger-massen sicher zu bestimmenden Quellungswerte darstellen, d. h. nach 148½ Stunden waren die Platten so brüchig usw. geworden, dass Abtrocknen und Wägen nicht mehr möglich waren.

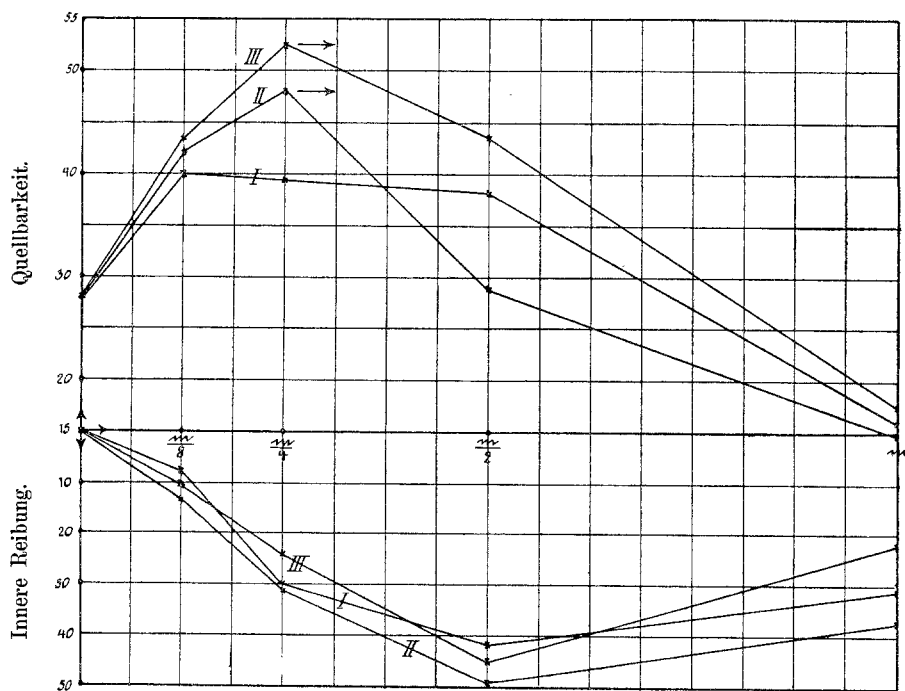
Es zeigt sich, dass auch bei zwei von den drei anderen von von Schroeder untersuchten Chloriden mit einwertigem Kation, ein erstes Maximum bei ca. $\frac{m}{8}$, ein Minimum bei ca. $\frac{m}{4}$ und sodann ein weiteres Ansteigen der Quellungskurve stattfindet. Beim NH_4Cl indessen, welches bei von Schroeder den stärksten die Viskosität erniedrigenden Einfluss besitzt, ist indessen nach drei Stunden noch nicht die entsprechende Gestalt der Quellungskurve erreicht, eine Unregelmässigkeit, welche, wie wiederholt auseinandergesetzt wurde, ihren Grund in den gleichsinnig gesteigerten Einflüssen des die Quellung verhindernden Druckes der äusseren quellenden Schicht, sowie in den Folgen dieser Erscheinung hat. Bei einem anderen Experiment mit Platten von ungefähr gleicher Grösse, aber längerer Quellungszeit (Kurve IIa in Fig. 3) erscheint indessen die zu erwartende charakteristische Kurvengestalt auch hier. Eine Ausnahme von der genannten Übereinstimmung scheint aber LiCl zu machen, insofern, als das Maximum der Quellungskurve nicht bei derselben Konzentration wie das Minimum der inneren Reibungskurve zu liegen scheint. Indessen können, wie die Figur zeigt, Maximum sowohl wie Minimum zwischen $\frac{m}{8}$ und $\frac{m}{4}$ liegen, und ausserdem wirken die Auflösungserscheinungen starkgequollener Gelatine, wie früher erörtert, in dem Sinne, das Quellungsmaximum nach niederen Konzentrationen zu verschieben.

Was die Quellung in Chloriden mit zweiwertigem Kation anbetrifft, so ist auch bei ihnen, wie Tabelle 4 und Fig. 3 zeigen, ein Maximum bei ca. $\frac{m}{8}$ durchweg zu beobachten. Dagegen ist bei ca. $\frac{m}{4}$ kein Minimum vorhanden, vielmehr senkt sich die Kurve mit zunehmender Steilheit, bei CaCl_2 und BaCl_2 am stärksten, bei LiCl_2 am schwächsten. Von zweiwertigen Chloriden hat von Schroeder nur MgCl_2 untersucht. Die in Fig. 3 eingetragenen Werte zeigen, dass MgCl_2 in bezug auf seinen Einfluss auf die innere Reibung eine Ausnahmestellung einnimmt insofern, als bei ihm ein wenn auch ausserordentlich geringes Minimum bei $\frac{m}{4}$ vorhanden ist. Ob hier nur ein Versuchsfehler vorliegt, ist erst durch Wiederholung dieser Versuche festzustellen.

Der Einfluss der Temperatur geht aus den absoluten Werten der in den Tabellen enthaltenen Quellungszahlen deutlich hervor. Obschon die Quellung an und für sich in höherer Temperatur schneller vor sich geht als in niederer, so nehmen doch gleichzeitig die Auflösungserscheinungen in stärkerem Masse als die Quellung selbst zu, so dass es sich als vorteilhafter erwies, mit niederen Temperaturen (und entsprechend längeren Quellungszeiten) zu arbeiten. — Von anderen Nebenerscheinungen sei erwähnt, dass die Scheiben in BaCl_2 durch Annehmen einer vollständig weissen, milchglasartigen Beschaffenheit, insbesondere in den Oberflächenschichten, das Vorhandensein chemischer Vorgänge (z. B. die Bildung eines unlöslichen Bariums Salzes) dartaten.

Versuche mit Nitraten.

Auch hier ergaben nur Versuche mit kleinen Platten von ca. 0,15 g Gewicht eindeutige Resultate.



$I = \text{KNO}_3$, $II = \text{NH}_4\text{NO}_3$, $III = \text{NaNO}_3$.

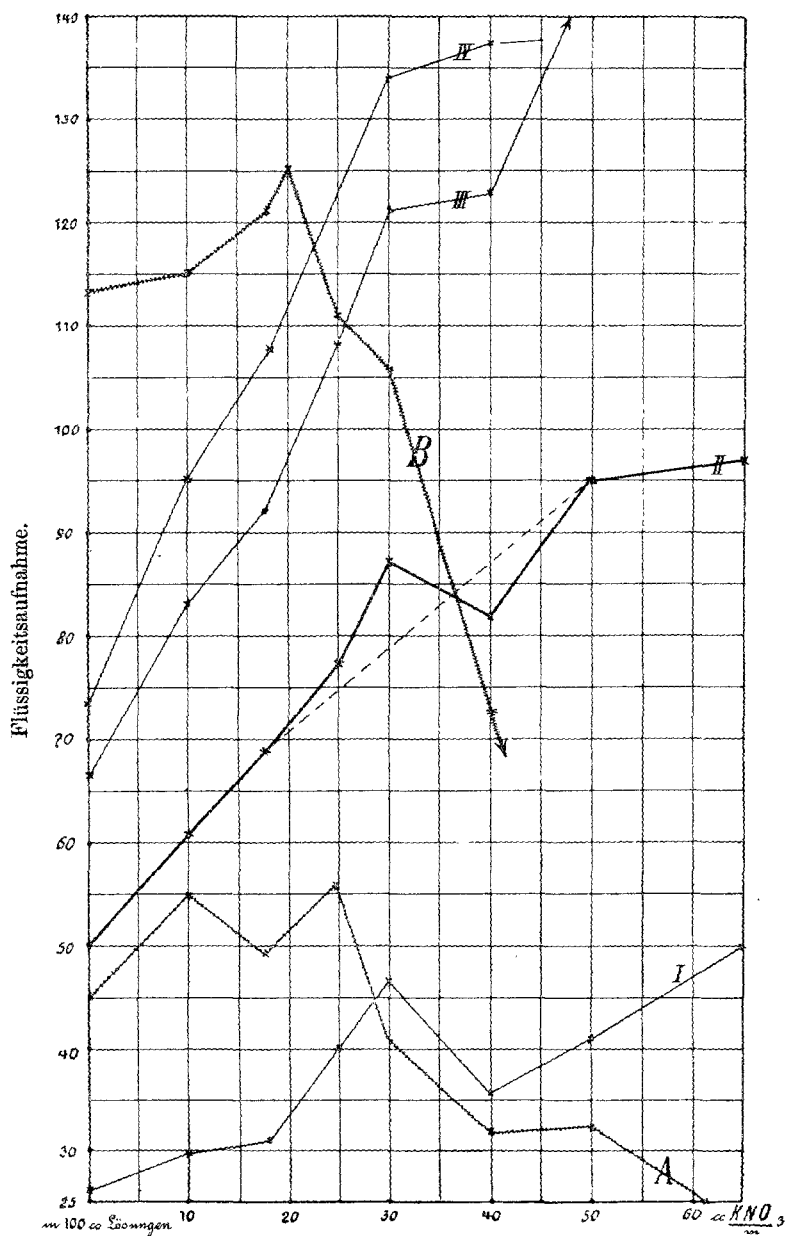
Fig. 4. Quellung in Nitraten nach 2 Stunden; Temp. ca. 24° C.

Tabelle 6.

Flüssigkeitsaufnahme in Nitraten, bezogen auf einen Teil trockenen Leims.
 Quellungszeit 2 Stunden; Temperatur ca. 24° C.

Wasser: Trockengewicht der Platte = 0,144 g, aufgenommene Flüssigkeitsmenge = 0,280 g						
Konzentration	Trockengewicht der Platten	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge	Trockengewicht der Platten	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge	Trockengewicht der Platten	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge
	KNO_3		NH_4NO_3		NaNO_3	
$\frac{m}{8}$	0,155 g	0,401 g	0,133 g	0,425 g	0,130 g	0,435 g
$\frac{m}{4}$	0,155 "	0,394 "	0,134 "	0,481 "	0,131 "	0,526 "
$\frac{m}{2}$	0,149 "	0,382 "	0,137 "	0,289 "	0,131 "	0,438 "
m	0,147 "	0,157 "	0,140 "	0,146 "	0,132 "	0,178 "

Von Schroeder hat drei Nitrate (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3) in bezug auf ihren Einfluss auf die Viskosität von Gelatinelösungen untersucht. Die wiedergegebenen Kurven (Fig. 4) zeigen, dass in allen drei ein ausgesprochenes, wenn auch allmählich ab- und ansteigendes Minimum bei ca. $\frac{m}{2}$ vorhanden ist. Diesem entsprechen allgemein die ebenfalls in Fig. 4 wiedergegebenen Quellungskurven, abgesehen wieder davon, dass das Maximum der Quellungskurven bei niedrigerer Konzentration eintritt als das Minimum der Viskositätskurven, für welches Verhalten dieselben oben angegebenen Gründe gelten. Das Maximum für KNO_3 tritt in diesen Versuchen nicht hervor, wie Tabelle 6 zeigt, darum, weil hier schwere Platten verwendet wurden, welche langsamer quellen und daher zu früh herausgenommen wurden. Indessen zeigt Fig. 5 und Tabelle 7, dass auch hier eine allgemeine Übereinstimmung in der Gestalt der Kurven (als Spiegelbilder) besteht, sowie dass sich das Maximum, wie insbesondere Kurve IV zeigt, ebenfalls in der Nachbarschaft von $\frac{m}{2}$ befindet. Gleichzeitig veranschaulichen die Fig. 5 gegebenen Kurven indessen einen Umstand, der aus den von Schroeder'schen Messungen infolge ihrer geringen Zahl nicht hervorgeht, das Vorhandensein nämlich auch hier eines ausgesprochenen Minimums der Quellungs-



Quellung in KNO_3 .
 I nach $1\frac{1}{2}$ Stunden, III nach 16 Stunden,
 II " 7 " IV " 21 "
 A und B sind "Kurven, welche den Einfluss der "Auflösungsvorgänge nach
 längerer Quellungszeit zeigen.

Fig. 5.

fähigkeit bei ungefähr $\frac{m}{3}$, welches einem Maximum der inneren Reibung bei gleicher Konzentration (zwischen $\frac{m}{4}$ und $\frac{m}{2}$) entsprechen würde. Ich glaubte zunächst, dass hier Versuchsfehler vorliegen; sechs voneinander unabhängige und zu verschiedenen Zeiten unternommene Versuchsreihen mit verschiedenen Plattengrößen- und -sorten, sowie verschiedenen frisch hergestellten Lösungen ergaben indessen das gleiche Resultat. Mit der Auffindung dieses Minimums schliessen sich auch die Quellungskurven in Nitraten den für Alkali, Säuren und Chloride gefundenen, was ihre allgemeine Gestalt betrifft, an.

Tabelle 7.

Aufgenommene Gewichtsteile Flüssigkeit, bezogen auf 1 Teil trockenen Leims.
Temperatur 18—20° C.

Quellungs- zeit	Plattengewicht trocken 0,131 g	Plattengewicht trocken 0,128 g	Plattengewicht trocken 0,127 g	Plattengewicht trocken 0,127 g
	100 ccm W.	90 ccm W. + 10 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$	82½ ccm W. + 17½ ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$	75 ccm W. + 25 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$
1½ Stdn.	0,258 g	0,296 g	0,311 g	0,395 g
7 "	0,495 "	0,613 "	0,684 "	0,819 "
16 "	0,661 "	0,830 "	0,922 "	1,083 "
21 "	0,729 "	0,955 "	1,070 "	1,229 "

Quellungs- zeit	Plattengewicht trocken 0,125 g	Plattengewicht trocken 0,124 g	Plattengewicht trocken 0,123 g	Plattengewicht trocken 0,123 g
	70 ccm W. + 30 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$	60 ccm W. + 40 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$	50 ccm W. + 50 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$	35 ccm W. + 65 ccm $\frac{\text{KNO}_3}{m}$
1½ Stdn.	0,466 g	0,357 g	0,412 g	0,495 g
7 "	0,918 "	0,869 "	1,003 "	1,116 "
16 "	1,213 "	1,226 "	1,459 "	zerflossen
21 "	1,343 "	1,367 "	zerflossen	zerflossen

Fig. 5 zeigt weiterhin die zeitliche Entwicklung sowie den Verfall der typischen Kurvengestalt (ungefähr Kurve *II*), Curven *A* und *B* sind noch spätere, anderen Versuchsreihen entnommene Verfallsbilder, welche zeigen, wie insbesondere das Maximum der Kurvengestalt nach links, d. h. nach den niederen Konzentrationen, verschoben wird. *B* zeigt fast vollständige Unregelmässigkeit.

II.

Stellt man die Konzentrationskurven der untersuchten Stoffe zusammen, wie dies z. B. in Fig. 6 in schematischer Weise getan worden ist, so ergibt sich eine deutliche Ähnlichkeit sämtlicher

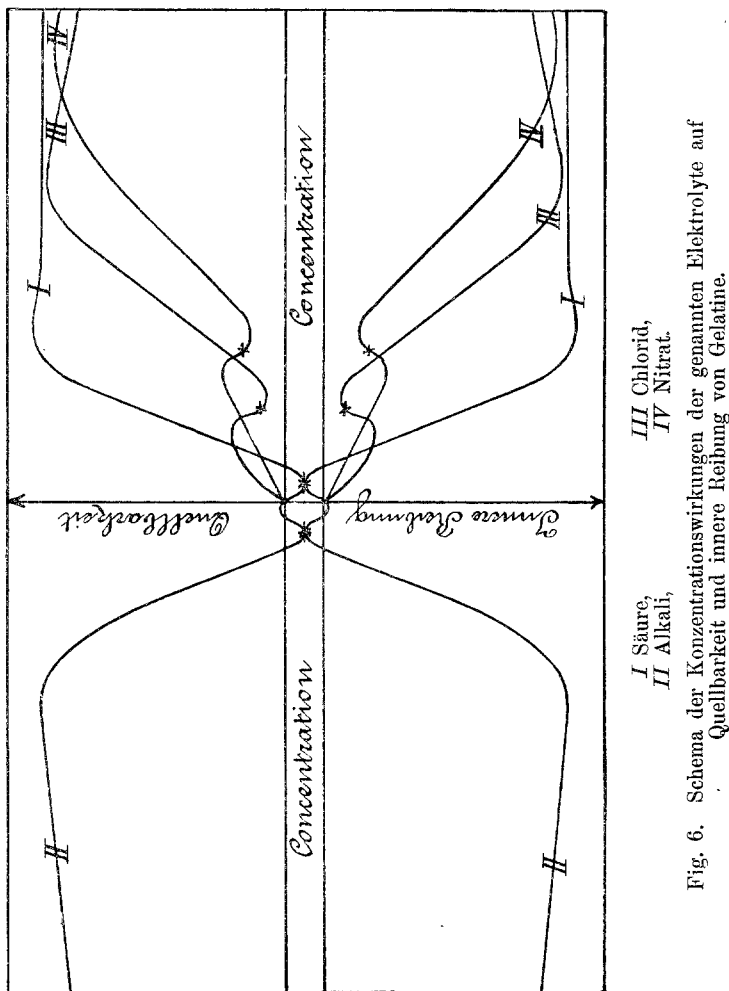


Fig. 6. Schema der Konzentrationswirkungen der genannten Elektrolyte auf Quellbarkeit und innere Reibung von Gelatine.

Kurven in folgender Beziehung: Betrachten wir die Kurven (einschliesslich der nach links übergedrehten Alkalikurve) von den mit * bezeichneten Punkten an, so besitzen sie alle vier die gleiche Gestalt, d. h. sie beginnen mit einem Minimum, steigen fast geradlinig an und fallen nach Erreichung eines Maximums langsam

wieder ab. Die Unterschiede zwischen Säuren und Alkalien einerseits und Salzen andererseits bestehen darin, dass das Minimum am steilsten und bei den niedrigsten Konzentrationen in Säuren und Alkalien ist, bei Chloriden nach höheren Konzentrationen verschoben und etwas ausgeflacht wird, bei Nitraten endlich bei noch höheren Konzentrationen und in noch flacherer Form auftritt. Während das Säure- und Alkaliminimum noch unter dem Quellungswert in reinem Wasser liegt, steigt es bei Chloriden und Nitraten über den Wasserwert in der angegebenen Reihenfolge. Über die gegenseitigen Verhältnisse der absoluten Quellungsmaxima ist wegen der Unsicherheit der Methode an diesem Punkte nichts Bestimmtes auszusagen. Eine Übereinstimmung der ganzen Kurvengestalt erhalten wir, wenn wir bei der Betrachtung des Einflusses der Säure von einer alkalischen Gelatine ausgehen und umgekehrt bei Betrachtung des Alkalieinflusses von einer ausgesprochen sauren Reaktion der Gelatine. In diesem Falle besteht das allgemeine Kurvenbild zunächst in einem kleinen Maximum, einem darauffolgenden Minimum, einem zweiten grossen Maximum sowie einem letzten absteigenden Aste.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, diese komplizierte Gestalt etwas näher zu analysieren, insbesondere herauszufinden, welches die Faktoren sind, deren Einfluss die Kurvenform darstellt. Ich glaube, dass für den zweiten Teil (von * an) zunächst eine derartige Analyse ziemlich nahe liegt. Diese Kurven kommen recht häufig in physikalischem und insbesondere mechanischem Gebiete vor, und sind Kurven dritten Grades, wie eine schneidende Gerade mit maximal drei Schnittpunkten lehrt. Sie sind typisch für die allgemeinen Erscheinungen der Hysteresis, z. B. der Nachwirkungen früherer Magnetisierungen resp. der „Koerzitivkraft“ des Eisens¹⁾ auf die Grösse seines magnetischen Momentes bei wachsender Magnetisierung, oder bei der „Ermüdung“ von Federn mit der Zeit usw., allgemein bei Vorgängen, in welchen ein Faktor die Reaktion zwischen zwei Variablen zu hindern sucht. Die Reaktion, welche hier vorliegt, ist die Flüssigkeitsaufnahme seitens der Gelatineplatten, und als den hindernden Faktor können wir wohl mit grosser Berechtigung die oben ausführlich behandelten elastischen und insbesondere Strukturverhältnisse der Gelatine ansehen. Die Berechtigung für diese Anschauung geht besonders deutlich hervor aus der zeitlichen Ent-

1) Siehe z. B.: Wüllner, Lehrb. d. Physik, 5. Aufl. Bd. 3 S. 1113.

wicklung der Kurvengestalt, z. B. aus der Alkalikurve¹⁾ in meiner ersten Arbeit. Spielen derartige hindernde Wirkungen keine oder nur eine geringfügige Rolle, so stellt der aufsteigende Ast z. B. der Magnetisierungskurve eine stetige und etwas konkav zur Abszisse gebogene Kurve dar, von derselben Form, wie Fig. 7 der zitierten Arbeit zeigt, eine Kurvengestalt, welche sich nach längerer Quellungszeit, oder allgemein: bei stärkerer Bremsung, gemäss Fig. 8 in die kompliziertere umwandelt. Obgleich nämlich die Struktur- und Elastizitätsverhältnisse der Gelatine naturgemäss in jedem Quellenstadium wirksam sind, spielen sie doch im Anfang, bei geringerer Anspruchnahme nicht die wesentliche Rolle, die ihnen später zukommt, in einem Stadium, in dem, wie die Auflöse- und Verfallserscheinungen zeigen, Elastizität sowohl als auch Änderungsfähigkeit der Mikrostruktur der Gelatine erschöpft werden. Ich glaube, dass diese physikalische Erklärung den Tatsachen ziemlich nahekommt. Anders und komplizierter steht es indessen mit einer Analyse der ersten Kurventeile. Diese können nicht auf eine derartige einfache physikalische Weise gedeutet werden, sondern zeigen, dass wenigstens noch ein weiterer Faktor, der für das Kurvenbild mit verantwortlich ist, hinzukommt.

Die nächstliegenden Nebenvorgänge nun, an die man denken könnte, sind chemische Erscheinungen. In der Tat ist bekanntlich für Proteide mit Säuren und Alkalien erwiesen, für Proteide und Salze aber sehr wahrscheinlich gemacht worden, dass die genannten Komponenten lockere sog. Adsorptionsverbindungen miteinander eingehen, welche, obwohl additiver Natur, doch nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen und ebenfalls nicht, so weit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, entsprechend chemischer Verwandtschaft gebildet werden. Vielmehr ist man bisher geneigt, den elektrischen Eigenschaften der zweitgenannten Stoffe, welche ja alle Elektrolyte oder dissoziierbar sind, bei der Bildung dieser Verbindungen besondere Wichtigkeit beizulegen, und schreibt insbesondere den Ionen der betreffenden Elektrolyte eine spezielle Rolle insofern zu, als man die Existenz von Ionenproteiden (oder allgemeiner: organischen Ionenkolloiden) annimmt (J. Loeb, Pauli). Für die Art nun des Ionenkolloids oder der Ionenkolloide, welche bei Vermischung eines Kolloids mit einer dissoziierten Elektrolytlösung entstehen, ist bis

1) Pflüger's Arch. Bd. 108 S. 563 ff. 1905.

jetzt mit einigem Erfolg nur die relative Wanderungsgeschwindigkeit derselben verantwortlich gemacht worden¹⁾, derart, dass von den zwei in der Lösung enthaltenen Ionenarten diejenige mit der grösseren Geschwindigkeit die Verbindung (oder den Hauptteil der Verbindung) mit dem betreffenden Kolloid eingeht. Es darf nicht verschwiegen werden, dass sich einige Ausnahmen von dieser Regel bereits namhaft machen liessen (siehe z. B. auch weiter unten), und dass fernerhin die Vorstellung, auf welche Weise das schnellere Ion die Verbindung oder den Hauptteil derselben eingeht, wenn man nicht Wahrscheinlichkeitsrechnung zu Hilfe nehmen will, eine etwas schwierige ist. Immerhin scheint in den meisten Fällen die Ionen-geschwindigkeit die bezeichnete Rolle zu spielen, und bei späterer Zurückführung der auswählenden Bildung spezieller Ionenkolloide auf eine allgemeinere Variable werden sich die Wanderungsgeschwindigkeiten wohl in vielen Fällen als dieser proportional erweisen. — Es fragt sich nun, ob derartige adsorptionschemische Vorgänge bei den behandelten Quellungsvorgängen wirklich auftreten, sowie im positiven Falle, in welchen Beziehungen sie zu den Quellungs- oder Viskositätskurven stehen.

Dass Säuren und Alkalien Adsorptionsverbindungen allgemein mit Proteiden eingehen, kann bekanntlich beim Auflösen von Albuminen in derartigen Lösungen durch die Reaktionsänderung resp. -schwächung der Lösungen nachgewiesen werden. Genauere Untersuchungen über dies H- und OH-Ionen bindende Vermögen der Gelatine sind mir aus der Literatur nicht bekannt; desgleichen scheint die Sättigungskonzentration derartiger Adsorptionsvorgänge in der Weise z. B. der in Wilh. Ostwalds Lehrbuch d. allg. Chemie II. Aufl. Bd. 1, S. 1096 beschriebenen Adsorptionsmessungen gelöster Stoffe von fein verteilter Tierkohle noch nicht bestimmt worden zu sein. Da derartige Versuche natürlich nur mit möglichst salzfreier und chemisch eindeutigerer Gelatine, als ich zur Verfügung hatte, mit Vorteil ausgeführt werden können, so habe ich auch selbst einstweilen derartige Messungen unterlassen müssen. Es ist aber aus dem Gesagten mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass

1) Siehe Robertson, Proc. Roy. Soc. South Australia vol. 29 p. 1 ff.

2) Diese Adsorptionsverbindungen sind die sogenannten Säure- und Alkalialbumine, durchaus nicht zu verwechseln mit Säure- und Alkalialbuminaten; siehe hierüber besonders J. Starke, Zeitschr. f. Biologie Bd. 42 S. 192. 1901.

derartige H und OH-Adsorptionsverbindungen auch für Gelatine vorhanden sein werden.

Was nun die Möglichkeit von Salz- oder Salzionenverbindungen mit Gelatine anbetrifft, so geben zunächst die Versuche mit BaCl_2 , z. B., wie schon oben angedeutet wurde, einen Fingerzeig in dieser Richtung. Der feine, durch die ganze Platte hindurch sich zeigende unlösliche Niederschlag, der der gequollenen Gelatine ein milchglasähnliches Aussehen namentlich auf Bruchstücken gab, ist ein Beweis für das Vorhandensein chemischer oder adsorptiver Vorgänge. Da, wie gleich gezeigt werden soll, augenscheinlich das Anion (Cl) in der Hauptsache eine Verbindung mit der Gelatine eingeht, so ist dieser Niederschlag jedenfalls als Bariumcarbonat, wofür seine Unlöslichkeit, weisse Farbe usw. sprechen, aufzufassen. Dass aber fernerhin beim Zusammenbringen von Gelatine und anderen Neutralsalzen (zunächst Chloriden und Nitraten) mit chemischen Änderungen verknüpfte Vorgänge eine Rolle spielen, lässt sich aus folgenden Versuchen ersehen.

Reduziert man z. B. mit KOH die natürliche saure Reaktion einer verdünnten Gelatinelösung so weit, dass Phenolphthalein gerade nicht sich rot färbt, und fügt langsam zu Proben dieser Lösung verdünnte Lösungen von Neutralsalzen (Chloriden und Nitraten der Alkalien) hinzu, so zeigt sich nach Umschütteln und Hinzufügen eines weiteren Tropfens Indikator deutlich eine alkalische Reaktion. Ich habe eine schwache Rotfärbung bei allen oben verwendeten Chloriden und Nitraten erhalten, allerdings in verschieden ausgesprochenem Masse. Verdünnt man ein gleiches Volum derselben Gelatinelösung mit destilliertem Wasser und fügt einen weiteren Tropfen Phenolphthalein hinzu, so erhält man zwar oft ebenfalls eine leise Rötung (jedenfalls durch Erhöhung der Dissoziation der in der unreinen Gelatine von vornherein enthaltenen Salze), in keinem untersuchten Falle jedoch war diese Rötung gleichstark mit der der Gelatine mit Elektrolytzusatz. Die stärkste Reaktion erhielt ich mit KNO_3 , was bemerkenswert darum ist, weil hier K^+ sogar um ein geringes schneller geht als NO_3^- , und weil dasselbe nicht in besonderem Masse hydrolytisch gespalten ist. Genauere Messungen dieser unverkennbaren Reaktionsänderungen, die bei weiterem Zusatz von Salz sich nicht verstärkten, sondern eher abnahmen, waren aus den erwähnten Gründen nicht angebracht. Über den Sinn der Reaktionsänderung lassen die Versuche jedoch keinen Zweifel und

zeigen, dass von den zwei Ionenarten das Anion (Cl' und NO_3') jedenfalls eine derartige Adsorptionsverbindung eingeht oder doch den grösseren Teil der Gelatine in Beschlag nimmt. Es ist also schon aus diesen Versuchen sehr wahrscheinlich, dass derartige Ionengelatineverbindungen in den verwandten Neutralsalzlösungen gebildet werden.

Der Versuch, mit Phenolphthalein eine derartige Reaktionsänderung auch bei quellenden Platten direkt festzustellen, scheiterte in den meisten Fällen wegen der stark sauren Eigenreaktion der quellenden Platten. Fälle, in denen, wie z. B. bei Lithiumchlorid, in niedrigen Konzentrationen dennoch eine schwach rötliche Färbung insbesondere der sich am Boden befindenden abgelösten Gelatine zu beobachten war, möchte ich wegen der Grösse der Fehlerquellen, und insbesondere infolge hydrolytischer Spaltung nicht als beweiskräftig ansehen.

Nehmen wir nun an, wozu wir auf Grund dieser Versuche definitionsgemäss berechtigt sind, dass beim Zusammenbringen von Gelatine mit den angegebenen Neutralsalzen chemische oder adsorptive Reaktionen unter Bindung des Anions vor sich gehen, so ist die Erklärung der ersten Kurventeile eine ziemlich naheliegende. Die Bildung einer solchen Verbindung würde zunächst in demselben Sinne wie eine Verringerung der Konzentration der Elektrolytlösung arbeiten, d. h. es ist zu erwarten, dass chemische oder adsorptive Reaktionen dem allgemeinen Einfluss der untersuchten Elektrolyte, der in einer Steigerung der Quellungsfähigkeit besteht, entgegenarbeiten würden. Umgekehrt kann man auch sagen, dass derartige Vorgänge, welche gleichzeitig neben der Konzentrationsverringerung des Elektrolyts in einer Vergrösserung des Molekulargewichtes der Kolloide bestehen würden, die Tendenz haben sollten, dem allgemeinen Abnehmen der inneren Reibung entgegenzuarbeiten. Nun fangen zunächst die Salzkurven in dem Sinne an, in welchem auch der allgemeine Einfluss der Elektrolyte wirkt, d. h. sie steigen bei der Quellung zunächst und fallen in bezug auf die innere Reibung, so dass es den Anschein hat, als wenn bei diesen niedrigen Konzentrationen die chemisch-adsorptiven Vorgänge noch keine oder nur eine geringe Rolle spielen. Sodann erhalten wir aber das erste kleinere Maximum, und die Kurven neigen sich zum Minimum und würden hiermit dem Auftreten oder der stärkeren Wirksamkeit chemisch-adsorptiver Verbindungen entsprechen. Mit anderen Worten würde die Quellungskurve in der oben als physikalisch analysierbar bezeichneten Gestalt

des zweiten Kurventeils, falls keine derartigen chemisch-adsorptiven Vorgänge in Frage kämen, bereits bei 0 beginnen, d. h. den erst sehr langsam, dann schnell und geradlinig verlaufenden Anstieg haben, welcher nach dem Minimum auftritt, und würde wahrscheinlich bei etwas niedrigeren Konzentrationen sich befinden. (Versuche, in denen z. B. in die zu giessenden Leimplatten die betreffende Menge Salz vorher hineingebracht worden ist, könnten diesen Punkt wahrscheinlich entscheiden.)

Nun haben die oben zitierten Untersuchungen von Wilh. Ostwald und Kelberein ergeben, dass der Einfluss der Konzentration z. B. der Salzsäure auf ihre von Kohle adsorbierte Menge ein derartiger ist, dass die Kurve aufgenommene Säuremenge mal Konzentration hyperbolisch verläuft, oder dass bei einer bestimmten Konzentration die Zunahme der Adsorption plötzlich sehr stark steigt. Dies Verhalten erinnert stark an die oben ausgesprochene Vermutung von dem plötzlichen Anwachsen der Rolle der Ionenadsorptionsvorgänge bei bestimmter Konzentration. Nehmen wir nun an, dass die Vorgänge, welche zur Bildung von Ionenproteiden führen, von gleicher oder ähnlicher Natur sind, so können wir die chemisch-adsorptiven Wirkungen der Salzlösungen von den mehr physikalischen getrennt darstellen, wie dies schematisch in Fig. 7 getan worden ist. Stellt man sich nun beide Vorgänge gleichzeitig in Wirkung vor und veranschaulicht dies z. B. dadurch, dass man das algebraische Mittel¹⁾ beider Kurven nimmt (Kurve III), so sieht man, wie in der Tat nach einem scheinbar normalen Anstieg wegen der plötzlichen Zunahme der Adsorption ein deutliches Minimum, entsprechend unseren empirischen Kurven, entsteht. Damit nun der zweite, reine Quellungs- teil der Kurve sich anschliessen kann, ist es nötig, dass der Adsorptionswert bei der Konzentration sich nicht mehr oder nur sehr wenig ändert, dass er mit anderen Worten ein Konzentrationsmaximum erreicht hat. Leider geht aus den Versuchen Wilh. Ostwalds und Kelbereins noch nicht hervor, ob ein derartiges Adsorptionsmaximum z. B. in dem einfacheren Fall von Kohle und Säure vorhanden ist. Sehr wahrscheinlich gemacht wird indessen dies durch die Tatsache der nur teilweisen und dann konstanten Reaktionsänderung sich in verdünnter Säure und Alkali auflösenden

1) Eigentlich sind beide Kurven direkt zu addieren; das obige Verfahren zeigt aber wesentlich dieselben Resultate.

Albumins, sowie durch die obigen Versuche mit Gelatine, in denen bei weiterem Elektrolytzusatz eher eine Verminderung der Alkalifärbung eintrat. — Wir sehen also, dass auch die Form der Abhängigkeit der angenommenen Ionenproteide von der Konzentration der ersteren den einzigen einfachen und eindeutigen bisher bekannten quantitativen Messungen derartiger Adsorptionsverbindungen voll-

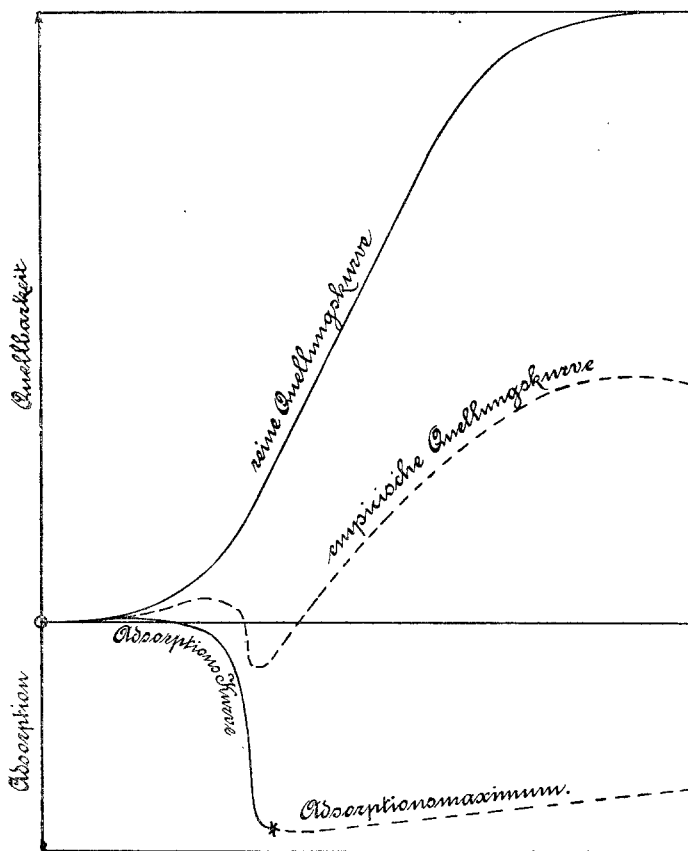


Fig. 7. Theoretische Ableitung der empirischen Quellungskurve aus der reinen Quellungskurve plus der Adsorptionskurve, welche anlehnend an Versuche von Wilh. Ostwald hyperbolisch gezeichnet ist. Die Adsorption wirkt der Quellung entgegen, und ihre Kurve hat dementsprechend die zur Quellung entgegengesetzte Richtung.

kommen entspricht insofern, als die theoretische Einführung einer gleichartigen Kurve mit der allgemeinen physikalischen Quellungskurve zusammen in der Tat (zunächst für die behandelten Salze) die charakteristische und komplizierte empirische Kurvenform er-

gibt und somit die Vermutung der Bildung von Ionergelatine unterstützt.

Etwas abweichend von diesem allgemeinen Verhalten scheinen sich die Säure- und Alkalikurven zu benehmen. Hier würde der der Abszisse parallele Hyperbelast der Adsorptionskurve ganz ausserordentlich kurz sein müssen, d. h. die Adsorptionswirkung von H^+ und OH^- -Ionen muss bereits in sehr niedrigen Konzentrationen so gross sein, dass der physikalische Quellungseinfluss hier fast gar keine Rolle spielt. In der Tat ist dies sehr wahrscheinlich aus den folgenden Gründen, die uns einen weiteren, ziemlich schlagenden Unterstützungspunkt für die Annahme einer Bildung von Ionergelatine und für die Berechtigung der ihnen hier zugeschriebenen Rolle abgibt. Es wurde bereits oben erwähnt, dass der einzige bisher bekannte Fingerzeig, welche Art von Ionenkolloid oder welche Art hauptsächlich bei der Berührung eines Kolloids und einer dissoziierten Lösung gebildet wird, in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen besteht. Es zeigt sich nun, dass, obschon bei den verwendeten Salzen stets das Anion hauptsächlich eine Adsorptionsverbindung mit der Gelatine einging und aus der Lösung verschwand, für das NO_3^- , welches am langsamsten wandert, auch die grösste Konzentration nötig ist, um das Adsorptionsmaximum zu erreichen, während das Cl^- als das schneller wandernde schon bei einer kleineren Konzentration das erste kleine Kurvenmaximum mit dem folgenden Minimum verursacht. Von allen bekannten Ionen nun sind die H^+ - und OH^- -Ionen bei weitem die am schnellsten wandernden, und es ist daher nicht zu verwundern, dass sie schon bei sehr niedrigen Konzentrationen den besagten Einfluss ausüben. Auch diese Tatsachen unterstützen also stark die Annahme derartiger Adsorptionsverbindungen zwischen Ionen und Gelatine sowie die Wahrscheinlichkeit, dass die gegebene physikalisch-chemische Analyse der Quellungskurven der Wirklichkeit entspricht.

Zusammenfassung.

Die allgemeineren Resultate der vorliegenden sowie der zwei früher über Quellungerscheinungen veröffentlichten Abhandlungen sind die folgenden:

1. Im Anschluss an die grundlegenden Arbeiten Hofmeister's, welche einen spezifischen Einfluss von Salzen auf die Quellbarkeit von Gelatine nachwiesen, wurden die Konzentrationswirkungen

von Säuren, Alkali sowie zunächst Chloriden und Nitraten untersucht und gefunden, dass auch diese spezifischer Natur sind, d. h. dass die Kurven, welche die Abhängigkeit der Quellungsstärke von der Konzentration darstellen, nicht einem einzigen Faktor (z. B. dem osmotischen Druck) parallel oder proportional gehen und damit stetige Linien darstellen, sondern dass mehrere Maxima und Minima vorhanden sind.

2. Es stellt sich heraus, dass die allgemeine Gestalt der Quellungskurven in Säure, Alkali und den behandelten Salzen (Chloriden und Nitraten) dieselbe ist und daher zu einer gemeinsamen Analyse auffordert. Beim Versuch einer solchen liessen sich die Kurven in zwei Teile teilen, deren einer, bei höheren Konzentrationen gelegene eine Kurve dritten Grades, und zwar die physikalisch wohlbekannte Hysteresiskurve darstellte, und infolgedessen als ein derartiges Abhängigkeitsverhältnis mit den Elastizitäts- und besonders Strukturverhältnissen der Gelatine als hindernden Faktor gedeutet werden kann. Für den ersteren Kurventeil wurde die Annahme des Auftretens von Adsorptionsverbindungen zwischen Ionen und Gelatine wahrscheinlich gemacht, neben anderen insbesondere aus folgenden Gründen:

a) Es findet beim Vermischen von Gelatinelösungen mit Elektrolyten (Chloriden und Nitraten) eine Reaktionsänderung der Lösung statt, wobei das Kation zurückbleibt und durch Verbindung mit OH' des Wassers alkalische Reaktion gibt.

b) Es ist möglich, aus zwei theoretischen Kurven; von denen die eine die besprochene physikalische oder allgemeine Schwellungskurve ist, die andere eine theoretische hyperbolische Adsorptionskurve (entsprechend den Untersuchungen von Wilh. Ostwald über die Adsorption von Säure durch fein verteilte Kohle) darstellt, durch Kombination beider den komplizierten Typus der empirischen Konzentrationskurve theoretisch darzustellen.

c) Die Konzentration der Elektrolyten, bei welcher die vermuteten Adsorptionsverbindungen ihr Adsorptionsmaximum erreicht haben, ist um so grösser, je langsamer die Wanderungsgeschwindigkeit des betreffenden in die Adsorptionsverbindung eingehenden Ions ist und entspricht somit der einzigen Regel, welche bisher mit einigem Erfolg für die selektive Bildung einer bestimmten Art Ionenkolloids beim Zusammenbringen von Kolloiden und Ionen angewendet worden ist, obschon darauf hingewiesen wurde, dass diese

Regel nicht streng zu gelten scheint und die ihr zugeschriebenen Erscheinungen jedenfalls als Einzelfälle einer noch allgemeineren Beziehung werden erkannt werden.

3. Die in den früheren sowie vorliegenden Untersuchungen beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass eine vollständige Parallelität oder Spiegelbildlichkeit zwischen den Quellungskurven und den Viskositätskurven verdünnter Gelatinelösungen mit entsprechenden Zusätzen usw. besteht, derart, dass die Maxima der Quellung den Minimis der inneren Reibung (soweit die Untersuchungen von von Schroeder die Kurvengestalt aufzeigen) entsprechen. Diese Übereinstimmung geht sogar so weit, dass die genannten ausgezeichneten Punkte, mit Berücksichtigung der geringeren Genauigkeit der Quellungsmethode, bei denselben Konzentrationen auftreten, sich also als (praktisch) unabhängig von der Konzentration der Gelatinelösungen erweisen, ein Verhalten, das nicht zu erwarten ist. Diese Tatsache der Spiegelbildlichkeit der beiden Erscheinungen ergibt die Folgerung, dass beiden Eigenschaften: Quellung und Viskosität von Kolloiden, dieselbe physikalisch-chemische Variable, welche von Wilh. Ostwald, Hofmeister usw. als „mechanische Affinität“ bezeichnet und gehandhabt wurde, zugrunde liegt. Andererseits aber ermöglicht dieser enge Zusammenhang beider kolloider Eigenschaften, aus Messungen der inneren Reibung, welche viel schneller und genauer als Quellungsversuche ausgeführt werden können, Rückschlüsse auf konzentrierte Lösungen desselben Kolloids zu ziehen, ein Umstand, der für manche z. B. biologische Zwecke, wie bei anderer Gelegenheit gezeigt werden soll, nicht ohne Nutzen ist.
