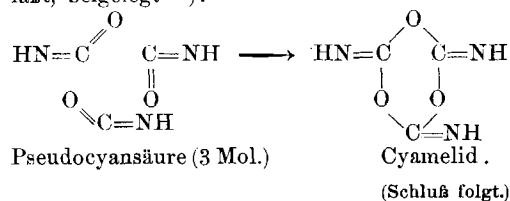


Von Arbeiten aus der Reihe der Kohlensäurederivate und der Cyanverbindungen zitiere ich nur die folgenden: bei der Oxydation des Harnstoffs durch unterchlorigsaure Salze (zu Kohlensäure und Stickstoff) läßt sich das theoretisch zu erwartende Zwischenprodukt, das Hydrazin, tatsächlich fassen; durch Zugabe von Benzaldehyd — Bildung von Benzalazin — kann man das Hydrazin vor Zersetzung schützen. Aus 1 l Urin lassen sich so 30—40 g Hydrazinsulfat gewinnen¹⁶⁷). Ein Dioxyguanidinbromhydrat $\text{OH} \cdot \text{N}(\text{NH}_2)_2 \text{C}(=\text{O})\text{NH} \cdot \text{OH} \cdot \text{HBr}$ hat H. Wieland durch Einwirkung von Bromcyan auf eine alkoholische Hydroxylaminlösung dargestellt¹⁶⁸). Nach A. Hantzsch und H. Bauer¹⁶⁹) sind Cyanursäure und Liebigs Cyanilsäure nicht stereoisomer, sondern identische Substanzen, während Cyamelid verschieden davon ist. Der Cyanuriring ist wie der Benzolring als „plan“ zu betrachten. Dem Cyamelid wird die folgende Konstitutionsformel, welche es als Polymeres des Carbimides erscheinen läßt, beigelegt¹⁷⁰):



Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen.

Von Dr. K. WINKELBLECH.

(Eingegeg. d. 6/4. 1906.)

Während der Übergang vom flüssigen (geschmolzenen) Zustand in den kristallinen bei einer bestimmten Temperatur plötzlich eintritt, kommen die amorphen Stoffe auf stetige Weise zustande. Amorphe, bzw. nicht kristalline Stoffe besitzen deshalb auch keinen eigentlichen Schmelzpunkt, und dasselbe wird für Gallerten gelten, soweit sie sich bei Erhöhung der Temperatur überhaupt verflüssigen. Nach Nernsts Ausdrucksweise⁴⁾ gelatinieren Lösungen leimartiger Substanzen nur „unterhalb gewisser“ Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur „entsprechend“ steigert. — Ganz einfach liegen die Verhältnisse hier also jedenfalls nicht, doch werden wir immerhin berechtigt sein, in der Praxis von einer Schmelz- bzw. Gerinnungstemperatur der betreffenden Gallerten zu sprechen.

Der richtigste Weg zur Bestimmung der Schmelztemperatur sollte der sein, daß eine größere

¹⁶⁷⁾ P. Schestakow, J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 1 ff.

¹⁶⁸⁾ Berl. Berichte 38, 1445 ff.

¹⁶⁹⁾ Berl. Berichte 38, 1005 ff.

¹⁷⁰⁾ Vgl. A. Hantzsch, Berl. Berichte 38, 1013 ff.

¹⁾ Theoretische Chem. 1893, 329.

Menge Gallerte bei Gegenwart eines flüssigen Anteils unter Röhren allmählich zum Zerfließen gebracht und dabei die Temperatur beobachtet würde, die eine Zeitlang anhält, um dann plötzlich anzusteigen. Der Versuch ergab jedoch bei dünner, ca. 10%iger Leimlösung kein brauchbares Resultat; die Temperatur stieg vielmehr bereits merklich, ehe die feste Phase verschwunden war.

Weit besser und sogar gut läßt sich dagegen das beginnende Steifwerden beobachten. Dabei aber zeigt sich, daß eine warme Leimlösung bei anderer Temperatur gerinnt, je nachdem sie viel oder wenig Zeit hatte, sich abzukühlen. Eine Lösung z. B., die 100 g pro 1 l enthielt und bei Zimmertemperatur in einigen Stunden auf 18° gekommen war, wurde gelatiniert gefunden. War sie hingegen in ein Kaltwasserbad gebracht und das Thermometer nur wenig tief inmitten ihrer Oberfläche eingetaucht, so wurde erst bei 15° Steifwerden konstatiert²⁾. Bei dieser Temperatur nämlich ließ sich zugleich mit dem Thermometer keine Flüssigkeit mehr herausheben, während unmittelbar vorher noch solche abtropfte. Auf diese Art läßt sich in konzentrierteren Lösungen als der genannten ganz schön beobachten, in verdünnteren aber tritt Unsicherheit ein.

Dieselben Zahlen nun, die bei beschleunigter Abkühlung der ruhenden Flüssigkeit erhalten werden³⁾, findet man auf eine Weise, um deren Mitteilung es sich hier handelt, und die sicherere Beobachtung gestattet. Es stellte sich heraus, daß das Steifwerden so gut wie plötzlich eintritt, wenn man die Abkühlung unter fortwährendem, kräftigem Umschwenken und Umschütteln in einem Kältebad, also möglichst gleichmäßig durch die ganze Masse fortschreitend, vornimmt. Das Bild des reproduzierbaren Vorgangs ist dabei folgendes.

Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit wird in der Nähe der Gelatiniertemperatur merklich zäher, als bald bemerkt man, daß beim Umschütteln hineingeratene Luftblasen beim Stillhalten nur noch langsam aufsteigen. Bei weiterem Abkühlen haben diese dann keine eigene Bewegung mehr, verliert darauf das Ganze schnell die Beweglichkeit und behält dann das Thermometer seine Angabe bei. Bei dünnen Gallerten, z. B. von 2%iger Gelatinelösung, die beim Umschütteln leicht zerreißen, muß man allerdings schärfer beobachten: solche lassen sich leicht unter die zu bestimmende Gelatiniertemperatur abkühlen.

Man wird gut tun, ziemlich viel Flüssigkeit zum Versuch zu nehmen. Nachdem immer 500 ccm Lösung hergestellt waren, wurden jedesmal ca. 400 ccm davon verwendet. Das Übrige war aus dem Meßkolben entfernt, um das Umschütteln zu ermöglichen. Das Quecksilbergefäß des Thermometers befand sich immer ungefähr in der Mitte des Kölbenleibes.

Wiederholung der Messung an einer zum zweiten und dritten Male hergestellten Lösung, die verschieden lange Zeit bei ihrer Bereitung wie ihrer Behandlung in Arbeit gewesen war, ergab dasselbe

2) Andererseits bestand eine Gallerte, die bei 13° erhalten worden war, noch nach Stunden, während sie dann 18° zeigte.

3) Wenigstens bei konzentrierteren Lösungen.

Resultat, an dem auch erneutes Erwärmen auf 50—55° nichts änderte. Erhebliche Unterschiede zeigten natürlich alte, während eines bedeutenden Zeitraumes in einem kühlen Zimmer aufbewahrt gewesene Gelatinen bei erneuter Untersuchung^{4).}

Die an Gelatinelösungen abgestuften Gehalte gefundenen Gerinnungstemperaturen ergeben zusammen mit den (Prozent-)Gehalten einen ganz regelmäßigen Kurvenzug; bei den vorher gemessenen Leimlösungen („Tischlerleim“) fallen dagegen einige Punkte aus der Reihe heraus. Alle Lösungen hatten bei ihrer Bereitung 40° , für diese Temperatur gelten also die angegebenen Gehalte. Die abgewogene Substanz wurde nach ihrer Quellung (über Nacht, in kaltem Wasser) in dem Wasserüberschuss⁵) bei $40-50^{\circ}$ unter häufigerem Umrühren geschmolzen und, zur Herstellung des gewünschten Volumens von 40° das Ganze in einen 500 ccm Meßkolben gespült. Verdünnungen wurden ebenfalls bei 40° hergestellt, nachdem der betreffende Teil der Lösung bei 40° abgemessen war.

An den einzelnen Flüssigkeiten wurden die Dichten bei erhöhter und stufenweise erniedrigter Temperatur gemessen und die erhaltenen Zahlen zur Interpolation auf gleiche Temperaturintervalle sowie zur Extrapolation auf die Dichte bei Gelatiniertemperatur (d. h. auf die Dichte der eben noch nicht gelatiniert gedachten Flüssigkeit) benutzt. Die Dichtemessungen geschahen mit Hilfe des 15°-Äraometers. Wegen der Undurchsichtigkeit der Lösungen wurde die Stelle abgelesen, wo deren Oberfläche an der Spindel abschnitt, und dann eine konstante, durch Schätzung erhaltene Addition gemacht^{6).}

Später wurden auch Lösungen gewogen. Aus dem Verhältnis der beiden Zahlenreihen:

g in 1 l	1 l = g nach Wägung?)	nach Dichte, 40° s)
300	1072	1071
200	1046	1045
150	1033	1030
100	1018	1017
75	1013	1011

folgt zugleich, daß die Zähigkeit der dicksten angewendeten Lösungen die Ablesung am Aräometer nicht beeinflußt.

Nach den unten gegebenen Tabellen tritt der Unterschied in der Beschaffenheit von Gelatine, „Kölner I“, „Kölner II“, und „Tischlerleim“ einer anderen Firma in der Dichte gleich konz. Lösungen kaum hervor, zeigen dagegen Sorten, deren Aussehen jedem Beobachter als unregelmäßig auffällt, ziemlich beträchtliche Abweichung. Wenn jedesmal 160 g pro 1 l gelöst war, unterschieden sich die 40°-Dichten:

„Mühlhäuser“ von Gelatine um 0,004
 „Russischer“ „ „ „ „ 0,021

⁴⁾ Siehe Tabelle unten

5) Später wurden auch Versuche an mehrfach ausgelagerten Leimen gemacht.

⁶⁾ 3 Skalenteile.

7) Korrigiert nach Auswägung des Meßkolbens mit Wasser von bekannter Temperatur.

8) Gefunden durch Multiplikation der Dichten mit 999,2.

Ein Weniger im Gehalt von 10% andererseits macht aus bei reinen Leimen

ab g pro l l: 300 200 100
rund 0,008 0,006 0,002

während die Gelatinierungszeit solcher dadurch im ganzen Bereich ziemlich gleichmäßig um rund 1° geändert wird.

Nach dem oben Gesagten entsprechen „g in 1 l“ der Substanz, wie sie mit Feuchtigkeitsgehalt und auch den löslichen Verunreinigungen vorgelegen hatte.

„Tischlerleim.“

g in 1 l	50°	40°	30°	25°	Gelatiniert b. Grad	dabei Dichte
300	1,068	1,072	1,075	1,079	23,5	1,081
250	1,055	1,059	1,064	1,066	21,5	1,068
200	1,042	1,046	1,049	1,051	20,2	1,053
150	1,027	1,031	1,035	1,036	18,2	1,038
100	1,015	1,018	1,022	1,023	13,5	1,026
50	1,006	1,009	1,010	1,010	9,5	1,012
120	1,019	1,024	1,027	1,028	16,2	1,031
80	1,011	1,013	1,016	1,017	12	1,019
60	1,007	1,009	1,012	1,012	10	1,015
40	1,003	1,006	1,008	1,009	8	1,011

Gelatine

200	1,042	1,047	1,050	—	26,0	1,051
160	1,031	1,036	1,039	1,041	24 5	1,041
100	1,014	1,018	1,022	1,023	21,5	1,024
80	1,011	1,014	1,016	1,018	20,2	1,019
50	1,005	1,008	1,010	1,011	17,3	1,013
40	1,004	1,006	1,008	1,009	15,5	(1,008)
25	—	—	1,005	1,006	10,5	

Verschiedene Leimsorten

160 g in 1 L

Grad	50	40	30	25	Gelatiert b. Grad	dabei Dichte
Gelatine . . .	1,031	1,036	1,039	1,041	24,5	1,041
,Kölner I“ .	1,029	1,034	1,037	1,039	17,3	1,041
,Kölner II“ .	1,030	1,034	1,038	1,040	16,2	1,042
,Mühlhäuser“ .	1,037	1,040	1,044	1,045	13,2	1,048
,Russischer“ ⁽⁹⁾	1,053	1,057	1,061	1,062	11,5	1,066

80 g in 1 l]

Gelatine . . .	1,011	1,014	1,016	1,018	20,0	1,019
„Tischlerleim“ ¹⁰⁾	1,011	1,013	1,016	1,017	11,0	1,020
„Kölner I“ .	1,010	1,013	1,015	1,017	11,0	1,020
„Kölner II“ .	1,011	1,013	1,016	1,017	8,7	1,021
„Mühlhäuser“	—	—	1,020	1,020	7,0	1,023
„Russischer“ .	1,023	1,025	1,027	1,027	4,0	1,030

Glutin („tierisch“) von Merck, das aus bekanntem Grund alkalisch reagierte, bei der Auflösung Rückstand hinterließ, und dessen Blättchen braungelbe Farbe hatten, ergab:

80 g in 1 l | 1,011 | 1,014 | 1,016 | 1,017 | 8,0 | 1,022
 40 g in 1 l | 1,003 | 1,008 | 1,008 | 1,009 | 3,0 | 1,012

⁹⁾ Deutlich alkalisch

10) Derselbe wie oben, aus einer anderen Drogenhandlung als die übrigen Leime.

Alte Gelatinen: Lösungen, von denen je ein bei 40° abgemessener Teil (200 ccm) in offenen Arzneigläsern im kühlen Zimmer aufbewahrt war, und deren konzentrierteste selbst dann später keine einheitliche Gelatine mehr darstellte, ergaben, nachdem sie bei 40° zu 500 ccm gelöst waren:

Alter in Tag.	Gehalt		Dichte 35°		Gelatin. b. Grad	
	urspr.	jetzt	jetzt	sollte	jetzt	sollte
			Gelatine (roch leimig)			
21	100	40	1,007	1,007	8	15,5
22	100	40	1,007	1,007	8	15,5
22	200	80	1,014	1,015	15	20

Tischlerleim (weißer Bodensatz)

6	150	60	1,010	1,011	10	10
20	160	64 ¹¹⁾	1,011	—	5	11,5
33	150	75	1,014	(1,015)	nicht mehr	12
37	250	100	1,019	1,020	2	13,5

Wurde nun aber nach Erwägungen, die besonders von J o r d i s ausgehen (s. u.), eine teilweise Reinigung der Substanz (je 50 g) von löslichen Salzen dadurch vorgenommen, daß das Quellungswasser nach ca. 12 Stunden abgegossen und fünfmal nach je 2 Stunden das Wasser (je ca. 200 ccm) erneut wurde, so fand sich das in der folgenden Tabelle Angegebene. In ihr sind zum Vergleich einige nach früherer Art wiederholte Proben mit aufgeführt, besonders weil die diesmal benutzten Stoffe einer anderen Lieferung entstammen. — Bei den oben mitgeteilten Versuchen wurde mit Kasseler Trinkwasser gearbeitet; hier sind nun auch solche mit destilliertem Wasser angestellt worden.

Die Kolumnen 1 entsprechen 100 g in 1 l,
Die Kolumnen 2 entsprechen 50 g in 1 l.

T bedeutet Trinkwasser,
D bedeutet destilliertes Wasser.

I. Quellungswass. mitbenutzt	II. ausgelaugte Subst.	
	1.	2.
Gelatine ¹²⁾ T.	19,2	13,2
Gelatine D.	21,0	16,7
Kölner I T.	13,5	7,7
Kölner I D.	14,2	8,0
Russisch. ¹³⁾ D.	10,8	3,0
	noch etwas alkalisch.	
Mühlhäuser D.	7,3	—
	8,2	

Man sieht, daß das Gerinnen in reinem Wasser leichter stattfindet als in unreinem, und daß das Reinigen der Stoffe dieselbe Wirkung hat.

Da nun, entgegen der herrschenden Annahme oder Ausdrucksweise, ein gewisser Kolloidanteil der Leime auch in „kaltes“ Wasser¹⁴⁾ übergeht und im Fall II für die Lösung verloren ist, so kann

¹¹⁾ 250 ccm abgemessen gewesen.

¹²⁾ Ihr Wasseraufguß reagierte sauer. Ihre Laugungen wurden schneller ausgeführt als beim Leim und zwar innerhalb weniger Stunden.

¹³⁾ War gelblichweiß und ergab etwas geringere Dichten als der frühere.

¹⁴⁾ Hier 13° und weniger.

dadurch das Ergebnis der Messung immerhin beeinflußt werden. — Wieviel in einer bestimmten Zeit vom Wasser aufgenommen wird, hängt von der Schichtdicke bzw. der Oberfläche des Stoffes ab, denn es wurde (für das Auge) nachgewiesen, daß von Gelatine weit mehr gelöst wird als von Tischlerleim. Vom Russischen gelangt, wegen seiner Durchsetzung mit Füllstoff besonders wenig in das Wasser.

Eine wirkliche Reinigung der Kolloide wird nach dem, was J o r d i s an Kieselsäuregel fand¹⁵⁾, schwer halten. Erschien ein solches Gel nämlich durch häufiges Ausziehen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur neutral und ebenso das ablauende Wasser, so trat doch, wenn dann heißes Wasser aufgebracht wurde, je nach der Mutterlauge, in der das Gel entstanden war, saure oder alkalische Reaktion ein.

Im Anschluß an die Erhöhung der Gerinnungstemperatur, die nach (teilweiser) Reinigung der Leime erhalten wird, sei hier kurz die Ansicht mitgeteilt, die sich J o r d i s¹⁶⁾, von anorganischen Kolloiden ausgehend, gebildet hat. Der Solzustand ist nach ihm nur durch die Gegenwart gewisser Beimengungen bedingt, die man früher als bloße Verunreinigungen aufgefaßt hatte. Sie wirken aber auf die amphoteren Kolloide ein, und ohne sie würde nur das Gel bestehen können. Außerdem können Zusätze je nach ihrer Menge bzw. Konzentration verschieden wirken: so können gewisse Mengen HCl auf Kieselsäuresol fällend wirken, während größere Lösung herbeiführen.

Daß große Mengen chemisch indifferenter Stoffe in Leimsolutions keinen sehr großen Einfluß ausüben brauchen, geht aus folgenden Zahlen hervor.

Auf 1 l kamen:

	g	g	Gelatiniert bei Grad
100 1. Gelatine u.	88	Glycerin	21,3
50 "	44	"	16,0
100 2. Gelatine "	100	Rohrzucker	22,3
50 "	50	"	16,0
100 "	200	"	21,2
50 "	100	"	14,5
200 Kölner I	133	Glycerin	21
100 "	67	"	15
50 "	34	"	10
100 1. Gelatine "	100	Kochsalz	15
50 "	50	"	10
25 "	25	"	4

Hinsichtlich der Gelatinierfähigkeit der verschiedenen Leimsorten sei noch erwähnt, daß der Unterschied der Gerinnungstemperatur gleich konz. Lösungen eines Leimes und guter Gelatine bei unreinen Leimen mit der Verdünnung größer wird, bei reineren Leimen dagegen ein annähernd konstanter ist. Als mittlere Unterschiede dieser Art ergaben sich etwa:

Guter Leim gegen Gelatine . . . 7,5° Differenz.
Der Mühlhäuser gegen Gelatine 12,5° "
Der Russische I gegen Gelatine 15° "

¹⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 11, 288 u. 835 (1905).

¹⁶⁾ Ber. d. phys.-med. Soz. Erlangen 36, 47 bis 107 (1904).