

M. Kröger¹³⁷⁾. Der Einfluß verschiedener Elektrolytzusätze auf die Viscosität der Kautschuklösungen wurde untersucht von H. R. Kruyt und W. A. N. Eggink¹³⁸⁾ [vgl. W. A. N. Eggink¹³⁹⁾]. Alle Säuren erniedrigen die Viscosität von Kautschuklösungen, während Ammoniak sie erhöht. Dies erklärt, warum bisher kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Viscosität einer Kautschuklösung und der Qualität des verwendeten Rohkautschuks gefunden werden konnte. Man muß durch Elektrolytzusatz den Einfluß der natürlich vorhandenen Elektrolyte beseitigen, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

Die Löslichkeit kristallinischer Substanzen in Kautschuk studierte G. Brunì¹⁴⁰⁾. Er fand, daß sich Kautschuk in bezug auf Lösung kristallinischer Substanzen wie eine Flüssigkeit verhält. Das Lösungsvermögen ist am größten für aromatische organische Verbindungen, geringer für Substanzen der aliphatischen Reihe, am geringsten für anorganische Körper.

(Schluß folgt.)

Studien über Leim und Gelatine*).

Von H. BECHHOLD.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 20./5. 1924.)

I. Klarheit. — II. Gallertfestigkeit.

Bei der Untersuchung von Leim ist man von der chemischen Prüfung immer mehr abgekommen, da die so erhaltenen Daten über die technischen Eigenschaften eines Leims oder einer Gelatine nur sehr wenig aussagen. Auf gewisse chemische Prüfungen, wie Wasser-, Arsengehalt usw., wird man natürlich stets zurückgreifen müssen, aber die physikalischen Eigenschaften geben doch ein viel zuverlässigeres Bild von dem Gebrauchswert.

Leider bedient man sich aber auch bei den physikalischen Untersuchungsmethoden noch sehr primitiver Hilfsmittel; teils hat man noch keine rechten Beziehungen zwischen den gemessenen Daten und den technischen Eigenschaften eines Leims oder einer Gelatine.

Wir haben uns deshalb in den letzten Jahren mit einer Verbesserung einiger Prüfungsmethoden befaßt, die teilweise nicht nur das erstrebte Ziel erreichten, sondern uns zugleich tieferen Einblick in einige theoretische Fragen gewährten¹⁾.

I. Die „Klarheit“.

Für manche Verwendungszwecke von Gelatine spielt die „Klarheit“ derselben eine erhebliche Rolle. Ich erinnere besonders an ihre Benutzung für die Photographie und für Speisen. — Man pflegt die Klarheit zu prüfen, indem man unter eine etwa 13 cm hohe 3%ige Schicht der betreffenden Gelatine (in einem Becherglas) ein mit Schreibmaschinenschrift beschriebenes Blatt legt. Dann unterscheidet man drei Stufen: Die Schrift ist deutlich lesbar, oder sie ist zwar noch lesbar, doch opalisiert die Gallerte, oder die Schrift ist nicht mehr lesbar, die Gallerte erscheint trübe.

¹³⁷⁾ Kolloid-Z. 33, 168—76.

¹³⁸⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32, 8—13.

¹³⁹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 317—31.

¹⁴⁰⁾ Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3, 51—53.

*) Durch ein Versehen wurde der 3. Teil vorliegender Arbeit bereits in Heft 30 abgedruckt.

¹⁾ Eine kurze vorläufige Mitteilung wurde gemacht auf der Jahresversammlung der „Kolloid-Gesellschaft“ Jena, 1. Okt. 1923 (vgl. Kolloid-Z. 1923, Heft 1).

Ich brauche kaum zu beweisen, daß diese Prüfung recht primitiv ist: Die Beleuchtung ist undefiniert, die Schrift ist undefiniert (je nachdem das Farbband mehr oder weniger abgeschrieben ist, oder die Schriftzüge schmaler oder breiter sind, wird sich das Resultat ändern) und an den beiden Grenzen ist der subjektiven Empfindung weitester Spielraum gelassen.

Wir haben deshalb einen sehr empfindlichen Trübungsmesser, das Kleinmannsche Nephelometer (von Schmidt und Haensch, Berlin) zur Untersuchung herangezogen. Für die, welche das Instrument nicht kennen, sei kurz gesagt, daß es auf dem Tyndalleffekt beruht. Ein Lichtstrahl, der auf eine Trübung fällt, wird von den trübenden Teilchen abgelenkt und vermittelt eines Lummer-Brodhunschen Würfels mit einer Vergleichstrübung verglichen. Je trüber eine Gallerte oder eine Flüssigkeit ist, um so mehr Licht wird abgelenkt, um so heller erscheint das Gesichtsfeld und umgekehrt. Es werden nun nicht verschiedene Helligkeitsintensitäten verglichen, sondern durch eine verschiebbare Blende wird ein Fenster so lange verkleinert, bis die Helligkeit der Vergleichstrübung und die der zu untersuchenden Trübung gleich sind. Die Größe der Fensteröffnung (Verschiebung der Blende) wird an einem Nonius abgelesen: Es lassen sich so äußerst geringe Helligkeitsverschiedenheiten feststellen.

Nachstehende Tabelle gibt einen Vergleich der „Klarheit“ auf Grund der üblichen Bestimmung mit der am Nephelometer ermittelten. Als „Trübung“ bezeichnen wir den reziproken Wert des Nephelometereffekts, bezogen auf die klarste Gelatine (Nr. I).

| Gelatinesorte | Klarheit | Nephelometer- ablesung | Trübung | Bemerkungen |
|---------------|----------|---------------------------|---------|---------------|
| I. | (1—)2 | 30 | 1 | grünlich |
| II. | 2 | 14,27 | 2,1 | bläulich-weiß |
| III. | 2(—)3 | 13,69 | 2,2 | „ „ |

Die Ablesung (Mittel aus 10 Ablesungen) war nicht ganz leicht, da die etwas verschiedene Färbung stört. — Aus den Daten geht aber ohne weiteres folgendes hervor: Die Genauigkeit bei der nephelometrischen Prüfung erstreckt sich mindestens bis auf die erste Dezimale, während sie bei der bisherigen Methode noch bei den ganzen Zahlen unsicher ist; die Genauigkeit ist somit mindestens zehnmals, tatsächlich etwa hundertmal größer. Wenn nun auch keine Divergenz zwischen den nephelometrischen und den bisherigen Daten sich ergibt, so erkennt man doch sofort einen bedeutenden Unterschied in dem Gradienten. Die Abnahme der „Klarheit“ von I nach II ist etwa ebenso stark wie von II nach III. Die Zunahme der Trübung von I nach II ist aber annähernd zehnmal so groß wie die von II nach III.

Es ist nicht ganz leicht, in eine Kritik des Prinzips der nephelometrischen Methode einzutreten, und ich verweise zu dem Zweck auf eine frühere Veröffentlichung²⁾. Auf Grund derselben könnte man die Frage aufwerfen, ob überhaupt Proportionalität in der Trübungszunahme herrschen wird. Dies hängt von der Dispersität der trübenden Teilchen ab. Ich möchte die Proportionalität als höchst wahrscheinlich bejahen. Keine Proportionalität oder eine ungenügende wäre anzunehmen im Gebiet der Lichtwellenlänge (bis herunter zu 400 oder 300 $\mu\mu$) und bei gröber dispersen Teilchen. Da jedoch die geprüften Gelatinen im Ultramikroskop keine Teilchen erkennen lassen, so ist anzunehmen, daß die Trübungen von dispersen Gebilden herrühren, die weit unter den kleinsten Wellenlängen von Licht liegen.

²⁾ Bechhold u. Hebler, Kolloid-Z. 1922, Bd. XXXI, S. 70—74.

II. Gallertfestigkeit.

Der gewiegte Leimtechniker prüft die „Gallertfestigkeit“ von Leimen und Gelatinen durch Betasten von Gallerten mit dem Finger und vergleicht sie mit geeigneten Standardgallerten. Die Methode setzt größte Übung und Erfahrung voraus; sie ist durchaus subjektiv; die Eignung zu derselben ist etwa so selten wie die zur Prüfung von Zigaretten tabak oder Wein.

Man hat daher zahlreiche Apparate konstruiert (besonders in Amerika), um das gefühlsmäßige Urteil durch zahlenmäßige Messung zu ersetzen. Dies glaubte man dadurch zu erreichen, daß man Körper (mit teils ebenen, teils gewölbten Flächen) auf die Gallerte aufsetzte und diese belastete. Die Tiefe des Einsinkens sollte ein Maß für die Gallertfestigkeit sein. Andere Methoden bestimmten, wie hoch man belasten muß, bis die Gallerte einreißt. Auch die Torsion der Gallerte wurde zur Bestimmung ihrer Gallertfestigkeit herangezogen.

Meines Erachtens treffen alle diese Methoden nicht den Kern des Problems, das der Leimtechniker mit seiner Fingerbetastung viel richtiger erfaßt. Dieser empfindet nicht nur den Druck, welchen er auf die Gallerte ausüben muß, um einen gewissen Eindruck zu erzielen, sondern er empfindet auch die Elastizität derselben bei Abnahme des Drucks, er empfindet, wie rasch und wie vollkommen die eingedrückte Gallerte ihre ursprüngliche Form wieder einnimmt. Diesen Prozeß vernachlässigen die instrumentellen Methoden; es fehlt vor allem der Zeitfaktor.

Diese Mängel haben wir zu umgehen versucht und bedienten uns dazu eines für medizinische Zwecke konstruierten Instruments, des Elastometers von Schade (hergestellt von A. Zwickert, Kiel). Der Grundgedanke ist folgender: Auf eine Gallerte wird eine kleine Platte aufgesetzt, die mit beliebigen Gewichten belastet werden kann. Das Einsinken der Platte wird auf einen Schreibhebel (B) übertragen; er zeichnet seine Bewegungen zehnfach vergrößert auf eine sich drehende Walze auf, um die man Millimeterpapier legen kann. Damit man sicher weiß, ob die Platte nur lokal eingesunken ist, oder sich etwa die gesamte Gallertfläche verschoben hat, ruhen drei weitere unbelastete Plättchen auf der Gallertfläche und zeichnen durch einen zweiten Schreibhebel (A) das Niveau auf.

Durch abwechselndes Belasten der Platte und Entfernung des Gewichts erhält man Kurven, die sofort ein Urteil über die Tiefe des Einsinkens und die Elastizität gestatten. Man kann auch die Belastung so weit treiben, daß ein Einreißen erfolgt.

Vorversuche ergaben, daß für Leimprüfungen 25%ige, für Gelatineprüfungen 10%ige Gallerten am geeignetsten sind. Die vorgequollene Gelatine oder der Leim wurde auf dem Wasserbad geschmolzen, mit der erforderlichen Wassermenge gemischt und in Glasschalen mit flachem Boden und senkrechten Wänden gegossen, die etwa 70–90 mm Durchmesser hatten. Die Höhe der Leimschicht muß nicht weniger als 25 mm betragen. Ist sie zu gering, so erhält man bei zunehmender Belastung

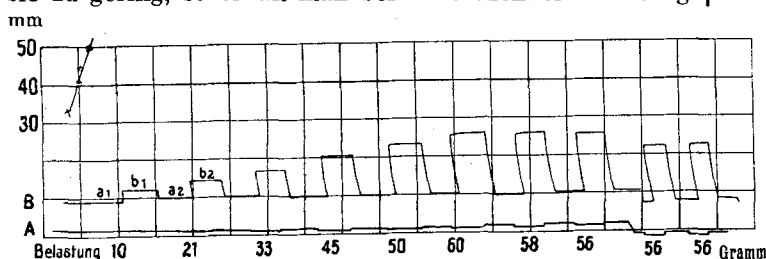


Fig. 1.

keine entsprechenden Ausschläge. Die Schalen werden nach dem Erstarren in den Eisschrank in eine feuchte Kammer gestellt und nach 24 Stunden elastometriert.

Die Festigkeit des Leimes nimmt zwar trotz konstanten Wassergehalts noch weiter etwas zu, doch erwies sich die Zunahme auf Grund von mehr als 30 Versuchen als unbedeutend (bis zu 5 Tagen gemessen) und es kommt ja nur darauf an, die Gallerten unter gleichen Bedingungen, d. h. nach gleichen Zeiten zu messen. Jedenfalls ist nach 24 Stunden das Maximum der Gallertfestigkeit nahezu erreicht. — Die so elastometrierten Leime geben Kurven, von denen hier zwei zum Vergleich abgebildet seien. Fig. 1 zeigt die einer Gelatine, Fig. 2 die eines Knochenleimes. Die untere, fast horizontal verlaufende Linie A rührt von dem Schreibhebel A her, zeigt also die Bewegung der drei unbelasteten Plättchen. Wir sehen daraus, daß die Gesamtfläche der Gallerte durch das Einsinken der belasteten Mittelplatte nur bei höheren Belastungen ganz wenig in Mitleidenschaft gezogen wird — und wir können sie als das Niveau ansehen. Die eigentliche Belastungskurve ist B. Im Moment der Belastung (ausgedrückt in Gramm) sinkt die Platte und steigt der Schreibhebel; man erhält also eine Vertikallinie (a_1) (in mm). Währenddessen dreht sich die Walze weiter, und der Hebel zeichnet eine Horizontale (b_1) auf. Entfernt man das Gewicht, so zeichnet der

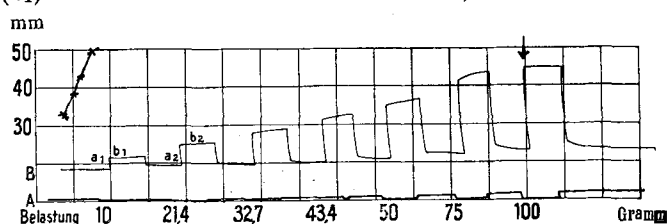


Fig. 2.

Schreibhebel wieder eine Vertikale (a_2), und zwar von oben nach unten, dann schreibt er eine Horizontale (b_2). Legt man höhere Gewichte auf, so erhält man höhere Vertikallinien usw., bis bei übermäßiger Belastung die Oberfläche unter Umständen einreißt. Vergleichen wir nun die Gelatine- und die Knochenleimkurve, so fällt Verschiedenes auf (Fig. 1 u. 2): Trotzdem die Gelatine 10%ig und der Knochenleim 25%ig ist, sinkt die Platte bei gleicher Belastung im Knochenleim doch tiefer ein. Das ist nicht überraschend. Viel charakteristischer ist folgendes: Wird bei der Gelatine das Gewicht weggenommen, so schnell sie prompt auf ihre ursprüngliche Höhe zurück, gleichgültig, ob die Belastung klein oder groß war; sie erweist sich somit als vollkommen elastisch. Ganz anders der Knochenleim. Schon von 32 g Belastung

ab kehrt das Leimniveau nicht mehr ganz auf das Niveau vor der Belastung zurück und je stärker wir belasten, desto stärker tritt dies in die Erscheinung. Diese unvollkommene Elastizität, diese Retardierung (welche der Leimsachver-

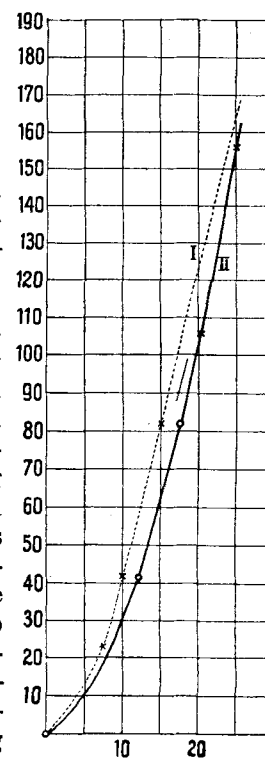


Fig. 3.

ständige mit dem Finger fühlt) gibt sich durch folgendes noch viel deutlicher zu erkennen: Bei der Gelatine sind die obere und untere Linie b_1 und b_2 der Kurve B wirkliche Horizontalen, scharf setzt die Horizontale ein, scharf setzt sie ab: vollkommene Elastizität. Ganz anders beim Knochenleim: hier verlaufen b_1 und b_2 unter einem Winkel, d. h. während der Belastung sinkt die Platte nach, bei Entfernung der Belastung hebt sich das eingedrückte Niveau des Leims erst nach und nach, erreicht aber nicht seine ursprüngliche Höhe.

Diese Kurven sind so charakteristisch, daß man bei einiger Übung vom bloßen Anschauen auf die Qualität des Leimes und seine Gallertfestigkeit schließen kann.

Diese Kurven bieten nun die Möglichkeit, auch zahlenmäßig die Güte eines Leimes festzustellen; sie ergibt sich aus zwei Daten: 1. Tiefe des Einsinkens bei gleicher Belastung; 2. Winkel von b_1 und b_2 gegen die Horizontale, den man direkt als tang. auf dem Millimeterpapier ablesen kann. Bei Gelatine ist er = 0, bei Leimen = 0,1, 0,15, 0,2 usw., indem man als Horizontale 10 mm wählt. Je größer tang. ist, desto schlechter der Leim.

Um ein Bild von den großen Unterschieden zu geben, seien hier einige Daten nur beispielsweise angeführt:

| Tiefe des Einsink. (10 f.) in mm. | | Belastung 50 g 75 g 100 g | | |
|-----------------------------------|---------|---------------------------|---|----------------------|
| Probe VIII | bei 30% | Knochenleim | A | 7,5 g 12 g 17 g |
| " XII | " 30% | " | B | 9,5 g 13 g 17,5 g |
| " IXb | " 30% | Lederleim | A | 3,5 g 5 g 6,5 g |
| " Xb | " 30% | " | B | 3 g 4 g 6,5 g |
| " XIIIb | " 10% | Gelatine | A | 17,5 g 23,5 g 30,5 g |
| " XIVb | " 10% | " | B | 14,5 g 20,5 g 25 g |
| " XVc | " 10% | " | C | 12 g 18 g 20,5 g |

Die Gelatinen und die Leime lassen sich natürlich nicht vergleichen, da erstere 10%, letztere hier 30% sind; aber die zahlenmäßigen Unterschiede untereinander (man vergleiche z. B. die Knochen- und die Lederleime) sind in die Augen springend.

Wir glauben nun mit keinem zu großen Fehler aus den Kurven eines Leims angenähert den Gehalt desselben an Glutin ablesen zu können (dabei sind wir uns vollkommen klar, daß zur schlüssigen Beweisführung noch ergänzende Untersuchungen erforderlich wären). Dazu vergleichen wir nicht die Tiefe des Einsinkens bei gleicher Belastung, sondern die erforderliche Belastung, um gleiches Einsinken von 1 mm (auf dem Millimeterpapier 10 mm) zu erzielen. Zunächst werteten wir unsere beste Gelatine aus, indem wir die entsprechenden Bestimmungen mit 7,5-, 10-, 15%iger Gelatine vornahmen, und diese als Kurve aufzeichneten (vgl. Fig. 3). Die Vergleichsgelatine nahmen wir als 100%ig an.

| Bezeichnung des Leimes bzw. der Gelatine | Trockengehalt der Gallerte | Belastung in g bei 1 mm Eindruck | Gehalt an Glutin in 100 g Ware |
|--|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Leime I | 25 % | 22 | 24 |
| " II | 25 % | 39 | 38 |
| " III | 25 % | 59 | 50 |
| " IV | 25 % | 83 | 61 |
| Gelatine V | 10 % | 29 | 85 |
| " VI | 10 % | 39 | 95 |
| " VII | 7,5 % | 23 | 100 |
| " VII | 10 % | 42 | 100 |
| " VII | 15 % | 82 | 100 |

Das ist begreiflicherweise nur als ein Versuch anzusehen. Zur vollen Auswertung müßte eine viel größere Anzahl von Vergleichspunkten der Kurve gemessen werden. Es scheint mir aber doch aus diesen Daten klar ersichtlich zu sein, daß hier ein Weg vorliegt, wirklich zuverlässige Daten über die Gallertfestigkeit zu gewinnen,

und daß diese Daten alles Zahlenmäßige enthalten, was der Leimprüfer bisher gefühlsmäßig erfaßte; vor allem aber, daß diese Prüfungsmethode viel mehr leistet als alle bisherigen zur Bestimmung der Gallertfestigkeit herangezogenen Methoden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich in wirksamster Weise von meinem damaligen Assistenten Dr. F. Hebler unterstützt, dem ich hier meinen Dank ausspreche. [A. 107.]

Zur Theorie photographischer Vorgänge.

Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Rostock-Warnemünde in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie vorgetragen von

Dr. LÜPPO-CRAMER, Schweinfurt.

(Eingeg. 19./6. 1924.)

Gelegentlich der letzten Hauptversammlung in Jena wurde ich von mehreren Herren aufgefordert, einige meiner besonders charakteristischen und teilweise sehr seltenen Präparate vorzuführen, welche die komplizierten photographischen Vorgänge illustrieren.

Bekanntlich hängen die meisten Vorgänge in der photographischen Chemie von der Teilchengröße, sowohl des Halogensilbers als auch des Silbers ab. Man sieht in dem Projektionsbilde die Farbenskala des kolloiden Silbers, in der die Farben von Gelb über Orange und Rot nach Blau gehen, und zwar mit zunehmender Teilchengröße. Man kann diese Farben auf verschiedene Weise erhalten, z. B. durch Auslösung einer Silberreduktion bei Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid mit variierter Keimzahl oder durch Verstärkung der kleinsten gelben Teilchen durch naszierendes Silber. Auch grünes Silber kann man willkürlich herstellen, doch lassen sich diese grünen Schichten nicht ohne Farbenänderung eintrocknen. Feuchtet man aber diese Platte an, so geht die in trockenem Zustande schmutzige undefinierbare Mischfarbe in ein reines Grün über.

Auch das schwarze Silber der Negative ist aus kleinen Teilchen aufgebaut; es läßt sich durch bloßes Kochen mit Wasser zu einem gelbbraunen Sol von kolloider Teilchengröße peptisieren. Umgekehrt kann man außer durch Verstärkung mit naszierendem Silber auch aus dem roten durch photochemische Zersetzung einer Chlorsilbergelatineschicht entstandenen Silber mehr oder weniger schwarzes Silber herstellen. Eine sogenannte Aristoschicht auf Glas wurde an der Stelle des dunklen inneren Kreises einige Stunden lang auf eine Schale mit Wasser zum Quellen gelegt und alsdann mit der Schale zusammenliegend von der Rückseite im Sonnenlichte belichtet. Die trockenen Stellen laufen hierbei rein rot an, während in dem Schalenkreise, in dem das naszierende Silber oder dessen gelöste Salze die Gelegenheit zum Wandern hatten, eine Reifung zu den größeren schwarzbraunen Teilchen stattfand.

Auch durch bloße Belichtung einer Bromsilberplatte kann man unter gewissen Bedingungen die Farben des Silbers erzeugen. Eine feinkörnige Bromsilbergelatineplatte, die mit Silbernitrat imprägniert war, wurde unter der Sensitometerskala sehr lange im Sonnenlichte bestrahlt. Nach der Belichtung erscheint das Bild zunächst in undefinierbarer dunkler Tönung auf allen Feldern gleichmäßig. Fixiert man aber, so treten die Farben von Gelb über Rot nach Blau hervor. Das Gelb ist hier allerdings nicht sehr rein, weil die Platte trocken ist; in nassen Zuständen sind die am wenigsten belichteten Felder rein gelb. Es ist ja bekannt, daß die Farben des kolloiden Silbers ebenso wie die des Goldes sich beim Auftrocknen ändern.