

Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 837—852

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

23. Oktober 1924, Nr. 43

Physikalisch-chemische Studien an medizinischen Silberpräparaten¹⁾.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut und Laboratorium
für angewandte Chemie der Universität München.

Von H. SCHLEE und W. THIESSENHUSEN.

(Eingeg. 23.6. 1924.)

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution der Lösungen der medizinischen Silberpräparate zu erhalten, wurde außer der an anderer Stelle²⁾ beschriebenen Bestimmung der Konzentration des Silberions von den a.a.O. aufgeführten Präparaten die elektrische Leitfähigkeit sowie die Anzahl und Größe der kolloiden Teilchen ihrer Lösungen ermittelt. Die untersuchten Präparate waren: Dispargen, Fulmargin, Argobol, Kollargol, Jodkollargol, Solargyl und Protargol, sowie die aus Silbersalvarsanlösungen durch Alkalien gefällten Silbersalvarsanbasen.

I. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

1. Versuchsanordnung.

Zu diesen Messungen wurde die bekannte, von F. Kohlrausch³⁾ angegebene Methode in der von W. Ostwald modifizierten Form benutzt. Die mit $\frac{1}{50}$ n.-Kaliumchloridlösung [$\alpha_{20} = 0,002505^4)$] bestimmte Widerstandskapazität des Arrhenius-Gefäßes, die sich während der Messungen nicht wesentlich veränderte, betrug $180,7 \cdot 10^{-3}$; ein zweites Arrhenius-Gefäß hatte eine Widerstandskapazität von $437,8 \cdot 10^{-3}$. Zum Lösen der Präparate wurde Leitfähigkeitswasser benutzt, das nach dem von Th. Paul⁵⁾ angegebenen Verfahren destilliert und aufbewahrt war und eine spezifische Leit-

fähigkeit von $\alpha_{20} = 0,6 - 0,8 \cdot 10^{-6}$ hatte. Dieser Wert des Leitfähigkeitswassers, in den folgenden Tabellen mit K_0 bezeichnet, wurde bei der Berechnung des spezifischen Leitvermögens der untersuchten Lösungen berücksichtigt. Während der Messungen befand sich das Widerstandsgefäß in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $20^\circ \pm 0,01^\circ$ gehalten wurde. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse wurden in den Tabellen 1—8 zusammengestellt, deren Spalten 3, 6 und 7 (bei Jodkollargol Spalten 3, 4, 9—12) aus den Tabellen 1—8 der oben angeführten Abhandlungen entnommen sind. Die grafischen Darstellungen der Tabellen wurden wegen des beschränkten Raumes in dieser Abhandlung weggelassen.

2. Versuchsergebnisse.

Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen nimmt ihre spezifische Leitfähigkeit ab; und zwar hält sich diese Abnahme annähernd parallel dem Silbergehalt. Von Dispargen z. B. zeigt die 0,016%ige Lösung einen Silbergehalt von $2,7 \cdot 10^{-1}$ mg-Atom in 1 l und ein Leitvermögen von $1,6 \cdot 10^{-5}$, die 2%ige Lösung hat bei einem Silbergehalt von $3,4 \cdot 10^{-1}$ eine Leitfähigkeit von $7,6 \cdot 10^{-4}$. Obwohl der Silbergehalt bei den einzelnen Präparaten sehr verschieden ist, zeigen die Leitfähigkeiten ihrer wässrigen Lösungen mit gleichem Prozentgehalt ungefähr die gleiche Größenordnung, die sich in der 0,031%igen Lösung um $2,5 \cdot 10^{-5}$, in der 0,25%igen um $1,6 \cdot 10^{-4}$ und in der 2%igen Lösung um $1,0 \cdot 10^{-3}$ bewegt. Da es sich bei der Herstellung der Verdünnungen nicht vermeiden läßt, daß mehr oder weniger Verunreinigungen mit in Lösung gehen, so muß man eigentlich erwarten, daß die Leitfähigkeit besonders in den starken Verdünnungen zunimmt, in denen diese Verunreinigungen immer mehr zur Geltung kommen. Berücksichtigt man bei der durch das Verdünnen hervorgerufenen Änderung der Leitfähigkeit den Grad der Verdünnung, wie es in Spalte 5 der Tabellen 1—5, 7 und 8 und Spalten 7 und 8 der Tabelle 6 geschehen ist, die das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit und der Verdünnung — die jeweils konzentrierteste Lösung = 1 — enthalten, so erkennt man, daß die Leitfähigkeit nicht gleichmäßig abnimmt und durch die Verunreinigungen nicht in dem der Verdünnung entsprechenden Maße beeinflußt wird.

¹⁾ Vgl. Bioch. Z. 148, 383 [1924].

²⁾ Ebenda 151, 27 [1924].

³⁾ F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen d. Elektrolyte, Leipzig u. Berlin 1916, B. G. Teubner, S. 6.

⁴⁾ Ostwald-Luthers Hand- u. Hilfsbuch z. Ausführung physiko-chem. Messungen. Herausgeg. v. R. Luther u. K. Drucker, Leipzig 1910, Akadem. Verlagsgesellschaft, 3. Aufl., S. 474.

⁵⁾ Z. Elektroch. 20, 179 [1914].

Tabelle 1.

Dispargen.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).
Silbergehalt des Präparates: 18,53 %.

Ver- such	Gehalt an Dispargen (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leit- fähigkeit α_{20} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus α_{20} und Verdünnung	[Ag ⁺]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO_3 - Lösung gleichen Ag ⁺ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungs- geschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Dispargenlösung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	$3,4 \cdot 10^1$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,4	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1,8
2	1	$1,7 \cdot 10^1$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,6	$1,2 \cdot 10^{-5}$	2,7
3	0,5	$8,6 \cdot 10^0$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,8	$8,4 \cdot 10^{-6}$	3,5
4	0,25	$4,3 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$11,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,9	$4,8 \cdot 10^{-6}$	3,4
5	0,125	$2,2 \cdot 10^0$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$13,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,8	$2,1 \cdot 10^{-6}$	2,6
6	0,063	$1,1 \cdot 10^0$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$15,0 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,6	$0,8 \cdot 10^{-6}$	1,8
7	0,031	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$17,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,6	$0,4 \cdot 10^{-6}$	1,4
8	0,016	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$20,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	$0,2 \cdot 10^{-6}$	1,3

Tabelle 2.

Fulmargiu.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Silbergehalt des Präparates: 0,13 %.

Ver- such	Gehalt an Fulmargiu (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leit- fähigkeit κ_{20} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus κ_{20} und Verdünnung	[Ag ⁺]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO_3 - Lösung gleichen Ag ⁺ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungs- geschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Fulmarginlösung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	100	$1,2 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^0$	20,0	$2,7 \cdot 10^{-4}$	67,5
2	50	$6,0 \cdot 10^0$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^0$	21,7	$1,4 \cdot 10^{-4}$	66,7
3	25	$3,0 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	23,3	$7,8 \cdot 10^{-5}$	70,9
4	12,5	$1,5 \cdot 10^0$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	22,7	$3,9 \cdot 10^{-5}$	70,9
5	6,25	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	21,3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	67,9
6	3,13	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	18,2	$8,0 \cdot 10^{-6}$	53,3
7	1,56	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	17,9	$3,9 \cdot 10^{-6}$	32,5

Tabelle 3.

Argobol.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Ver- such	Gehalt an Argobol (mg-Atom in 1 l)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leit- fähigkeit κ_{20} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus κ_{20} und Verdünnung	[Ag ⁺]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO_3 - Lösung gleichen Ag ⁺ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungs- geschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Argobollösung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\frac{1}{2}$ -gesättigt	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	106	$1,1 \cdot 10^{-5}$	100,0
2	$\frac{1}{4}$ -"	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	98	$5,1 \cdot 10^{-6}$	81,0
3	$\frac{1}{8}$ -"	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	104	$2,8 \cdot 10^{-6}$	70,0
4	$\frac{1}{16}$ -"	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	100	$1,3 \cdot 10^{-6}$	50,0
5	$\frac{1}{32}$ -"	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	78	$0,5 \cdot 10^{-6}$	29,4
6	$\frac{1}{64}$ -"	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	111	$0,4 \cdot 10^{-6}$	36,3

Tabelle 4.

Protargol.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Silbergehalt des Präparates: 8,5 %.

Ver- such	Gehalt an Protargol (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leit- fähigkeit κ_{20} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus κ_{20} und Verdünnung	[Ag ⁺]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO_3 - Lösung gleichen Ag ⁺ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungs- geschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Protargollösung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4	$3,2 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^0$	12,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$	25,9
2	2	$1,6 \cdot 10^1$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^0$	18,1	$3,2 \cdot 10^{-4}$	32,3
3	1	$7,9 \cdot 10^0$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^0$	25,3	$2,2 \cdot 10^{-4}$	37,9
4	0,5	$3,9 \cdot 10^0$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^0$	33,3	$1,4 \cdot 10^{-4}$	41,2
5	0,25	$2,0 \cdot 10^0$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-1}$	41,0	$9,1 \cdot 10^{-5}$	48,4
6	0,125	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	55,1	$6,1 \cdot 10^{-5}$	55,5

Die bei der elektrometrischen Bestimmung der Konzentration des Silberions in den Lösungen der Silberpräparate festgestellte Zu- oder Abnahme der Dissoziation des Silbers beim Verdünnen tritt bei der elektrischen Leitfähigkeit nicht in gleicher Weise in Erscheinung. Die Konzentration des Silberions oder die durch die Dissoziation des Silbers gebildeten Ionen haben bei einigen Präparaten überhaupt keinen nennenswerten Anteil an der Leitfähigkeit der Lösungen. Dies zeigt sich deutlich beim Vergleich mit der nach der Formel

$$\kappa = I_K + I_A \cdot \eta^6$$

⁶⁾ F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen d. Elektrolyte, S. 103.

berechneten Leitfähigkeit von Silbernitratlösungen, die den gleichen Gehalt an Silberionen wie die entsprechenden Lösungen der Präparate haben. Für die letzteren ist aber der Wert der Leitfähigkeit der Silbernitratlösungen immer noch zu hoch, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions des Silberpräparates sicherlich nicht so groß ist wie die des NO_3^- -Ions.

Trotzdem macht die für Silbernitrat berechnete Leitfähigkeit der Silberverbindungen in den Lösungen von Kollargol, Jodkollargol und Solargyl, besonders in den stärkeren Konzentrationen, nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der Gesamtleitfähigkeit aus, wie aus den Zahlen der Spalte 9 der Tabellen 5 und 7, Spalte 15

Tabelle 5.
Kollargel.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,7 \cdot 10^{-6}$).
Silbergehalt des Präparates: 73,51 %.

Versuch	Gehalt an Kollargel (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leitfähigkeit α_{20} (cm $^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus α_{20} und Verdünnung	[Ag $^+$]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO $_3$ -Lösung gleichen Ag $^+$ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Kollargollösung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4	$2,7 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$
2	2	$1,4 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-4}$
3	1	$6,8 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$
4	0,5	$3,4 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-3}$
5	0,25	$1,7 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-2}$
6	0,125	$8,5 \cdot 10^0$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-2}$
7	0,063	$4,3 \cdot 10^0$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
8	0,031	$2,1 \cdot 10^0$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^0$
9	0,016	$1,1 \cdot 10^0$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^0$
10	0,008	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-1}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^0$
11	0,004	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^0$
12	0,002	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
13	0,001	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$11,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
14	0,0005	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$21,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
15	0,0002	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$37,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
16	0,0001	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$59,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
17	0,00006	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$72,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
18	0,00003	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$104,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
19	0,00002	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$52,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—

Tabelle 6.
Jodkollargolpräparate.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Silbergehalt des Präparates I: 32,10 %.

Silbergehalt des Präparates II: 29,97 %.

Versuch	Gehalt an Jodkollargol (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leitfähigkeit α_{20} (cm $^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus α_{20} und Verdünnung	[Ag $^+$]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO $_3$ -Lösung gleichen Ag $^+$ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Jodkollargol-lösung
					I	II	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4	$1,2 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$11,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
2	2	$6,0 \cdot 10^1$	$5,6 \cdot 10^1$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$10,6 \cdot 10^{-4}$	$11,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
3	1	$3,0 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$11,6 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
4	0,5	$1,5 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$12,8 \cdot 10^{-4}$	$12,8 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$
5	0,25	$7,4 \cdot 10^0$	$7,0 \cdot 10^0$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$13,6 \cdot 10^{-4}$	$13,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
6	0,125	$3,7 \cdot 10^0$	$3,5 \cdot 10^0$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$15,7 \cdot 10^{-4}$	$14,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$
7	0,063	$1,9 \cdot 10^0$	$1,7 \cdot 10^0$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$17,3 \cdot 10^{-4}$	$16,6 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$
8	0,031	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$19,2 \cdot 10^{-4}$	$17,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 7.
Solargyl.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Silbergehalt des Präparates: 26,65 %.

Versuch	Gehalt an Solargyl (g in 100 ccm)	Silbergehalt (mg-Atom in 1 l)	Spezifische Leitfähigkeit α_{20} (cm $^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)	Produkt aus α_{20} und Verdünnung	[Ag $^+$]		Spezifische Leitfähigkeit für AgNO $_3$ -Lösung gleichen Ag $^+$ -Gehaltes	
					mg-Ion in 1 l	Prozent des Silbergehaltes	berechnet aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen	Prozent der Leitfähigkeit der Solargyllösung
					1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4	$9,9 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$
2	2	$4,9 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
3	1	$2,5 \cdot 10^1$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-2}$
4	0,5	$1,2 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$
5	0,25	$6,2 \cdot 10^0$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-1}$
6	0,125	$3,1 \cdot 10^0$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^0$
7	0,063	$1,5 \cdot 10^0$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^0$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^0$
8	0,031	$7,7 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^0$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^0$

und 16 der Tabelle 6 hervorgeht, die das Verhältnis der Leitfähigkeit der Silbernitratlösungen zu der gleich 100 gesetzten Leitfähigkeit der Präparate angeben. Bei den Präparaten der ersten Gruppe, die sich hinsichtlich ihrer Silberionenkonzentration in wässrigeren Lösungen ähnlich den normalen Silbersalzen verhalten, sind die entsprechenden Werte viel höher. So betragen sie bei Dispargen noch nicht 4 %, bei Fulmargin schwanken sie zwischen 32,5 und 70,9 %, bei Protargol zwischen 25,9 und 55,5 %. Die $\frac{1}{2}$ -gesättigte Lösung von Argobol, das nach den Angaben im Schrifttum 2 % Silberphosphat enthält, zeigt dieselbe Leitfähigkeit wie die entsprechende Silbernitratlösung. In den daraus hergestellten Verdünnungen nimmt das Leitvermögen des Präparates jedoch weniger stark zu als die entsprechenden Silbernitratlösungen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß aus der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigeren Lösungen der Silberpräpa-

Tabelle 8.
Silbersalvarsanbase.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen zweier Präparate in Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,8 \cdot 10^{-6}$).

Versuch	Gehalt an Silbersalvarsanbase	Spezifische Leitfähigkeit κ_{20} (cm $^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$)			
		Base I (Soda-Fällung)		Base II (CO $_2$ -Fällung)	
		gelöst bei Gegenwart von Luft	gelöst bei Abwesenheit von Luft	gelöst bei Gegenwart von Luft	gelöst bei Abwesenheit von Luft
1	$\frac{1}{1}$ -gesättigt	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
2	$\frac{1}{2}$ -	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
3	$\frac{1}{4}$ -	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
4	$\frac{1}{8}$ -	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
5	$\frac{1}{16}$ -	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$

rate die Konzentration des Silberions nicht berechnet werden kann, da die Präparate mehr oder weniger große Mengen von Elektrolyten enthalten, die keine Silberionen abspalten. Die Bestimmung des Leitvermögens gewährt also einen weiteren Einblick in die Konstitution der Lösungen der Silberpräparate.

II. Bestimmung von Größe und Anzahl der kolloiden Teilchen.

1. Versuchsanordnung.

Von den zur Bestimmung der Teilchengröße bekannten Verfahren⁷⁾ wurde die von Siedentopf und Zsigmondy⁸⁾ angegebene Methode benutzt, nach der die Teilchengröße aus der in einem bestimmten Volumen vorhandenen Anzahl der Teilchen berechnet wird. Unter der von Zsigmondy vorgeschlagenen Annahme, daß die kolloiden Teilchen die Form eines Würfels besitzen, berechnet sich der Durchmesser d eines Teilchens nach der Formel

$$d = \sqrt[3]{\frac{c \cdot v}{m \cdot s}},$$

wobei c die Menge des in 1 cmm der Lösung enthaltenen Silbers in Milligramm, v das Volumen des bestrahlten Raumes, m die darin vorhandene Anzahl der Teilchen und s das spezifische Gewicht der Teilchen bedeutet, das gleich dem des kompakten Silbers zu 10,47 angenommen wurde. Als Instrument diente ein Kardioidultramikro-

⁷⁾ E. Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Berlin u. Wien 1922, Urban & Schwarzenberg, Abt. III, Teil B, Heft 2, S. 313.

⁸⁾ Ann. d. Physik (4) 10, 1 [1903].

skop nach Siedentopf mit Kardioidenkondensor und dazu gehöriger Quarzkammer, deren Reinigung nach dem Verfahren von Siedentopf vorgenommen wurde. Die Beleuchtung geschah durch eine Kohlestiftbogenlampe, deren Wärmestrahlen durch eine halbprozentige, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Kupfersulfatlösung absorbiert wurden. Das durch eine Ehrlich sche Blende abgegrenzte Gesichtsfeld hatte eine Ausdehnung von $225 \mu^2$. Die zwischen Objektträger und Deckglas der Kammer gebildete Schichtdicke der Lösung betrug 2μ , so daß das Volumen des bestrahlten Raumes $v = 225 \mu^2 \cdot 2 \mu = 450 \mu^3$ war. c wurde aus dem Gehalt der Ausgangslösung an Präparat und dessen analytisch gefundenem Silbergehalt berechnet. Zum Zählen der Teilchen wurden diese Ausgangslösungen solange verdünnt, bis nur noch so viel Beugungsscheiben im Beobachtungsraum erschienen, wie mit einem Blick umfaßt und gezählt werden konnten, wobei durchschnittlich höchstens 5 Teilchen im Gesichtsfeld vorhanden waren. Die Teilchenzahl wurde durch je 80 einzelne Zählungen bestimmt; das hieraus gezogene Mittel ergab den Wert m . Aus m und v wurde zunächst die Menge der in 1 cmm enthaltenen Teilchen n berechnet. Die oben angegebene Formel erhält dann den Ausdruck

$$d = \sqrt[3]{\frac{c}{n \cdot s}}$$

Das zum Lösen der Präparate und zum Verdünnen der Ausgangslösungen verwendete Wasser wurde wiederholt geprüft und stets als optisch leer befunden.

2. Versuchsergebnisse.

In Tabelle 9 sind die untersuchten Silberpräparate nach der Größe ihrer kolloiden Teilchen in wässriger Lösung angeordnet. Die kleinsten Teilchen mit $21 \mu\mu$ besitzt das Kollargol, von dem die 1%-ige Lösung $76 \cdot 10^9$ Teilchen in 1 cmm enthält. Somit hat das Kollargol die größte Teilchenzahl, die durch den hohen Silbergehalt und durch den kleinen Durchmesser eines Teilchens bedingt ist. Eine ähnliche Teilchengröße, nämlich $21,6$ bzw. $18,7 \mu\mu$ fand J. Voigt⁹⁾ bei der Untersuchung von Kollargolpräparaten nach dem gleichen Verfahren. Die geringen Unterschiede gegenüber dem von uns gefundenen Wert von $21 \mu\mu$ sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß verschiedene Kollargolpräparate zur Untersuchung verwendet wurden. Hieraus erklären sich wohl auch die größeren Abweichungen in der Teilchenzahl, die bei J. Voigt $1400 \cdot 10^9$ bzw. $636,8 \cdot 10^9$ in 1 cmm beträgt.

Etwas größere Teilchen von $23 \mu\mu$ sind in Fulmargin vorhanden; seinem Silbergehalt von $1,3 \cdot 10^{-3}$ entsprechend ist die Teilchenzahl mit $11 \cdot 10^9$ in 1 cmm wesentlich kleiner als in Kollargol. Diese Werte befinden sich wieder in guter Übereinstimmung mit den von J. Voigt¹⁰⁾ angegebenen, der für Fulmargin eine Teilchengröße von $22,3 \mu\mu$ und eine Teilchenzahl von $13,4 \cdot 10^9$ in 1 cmm gefunden hat.

Die beiden Jodkollargolpräparate zeigen dieselbe Teilchengröße von $23 \mu\mu$. Auch die Anzahl der Teilchen in 1 cmm der 1%-igen Ausgangslösung hat in beiden Präparaten, wenn man den geringen Unterschied im Silbergehalt von 0,02 g in 100 ccm der Lösung berücksichtigt, mit $25 \cdot 10^9$ für Präparat I und $23 \cdot 10^9$ für Präparat II die gleiche Größenordnung.

In der 1%-igen Protargollösung mit 0,09 g Silber in 100 ccm sind $5 \cdot 10^9$ Teilchen vorhanden mit einem linearen Durchmesser von $27 \mu\mu$. Die gleiche Größe zeigen

⁹⁾ Bioch. Z. 62, 283 [1914].

¹⁰⁾ Ebenda, S. 285.

Tabelle 9.
Größe und Anzahl der kolloiden Teilchen in den Lösungen der Silberpräparate.

Lfd. Nr.	Präparat	Ausgangslösung			Verdünnung der Ausgangs- lösung zum Zählen	Teilchenzahl		Lineardurch- messer eines Teilchens ($\mu\mu$)	
		Gehalt an Präparat (g in 100 ccm)	Gehalt an Silber			[c]	in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen)		
			(g in 100 ccm)	(mg in 1 cmm)			[m]	[n]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	Kollargol	1	0,74	$7,4 \cdot 10^{-3}$	1 : 7500	4,55	$76 \cdot 10^9$	21	
2	Fulmargin (flüssig)	100	0,13	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1 : 1000	4,93	$11 \cdot 10^9$	23	
3	Jodkollargol I	1	0,32	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1 : 3200	3,5	$25 \cdot 10^9$	23	
4	Jodkollargol II	1	0,30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1 : 3200	3,2	$23 \cdot 10^9$	23	
5	Protargol	1	0,09	$0,9 \cdot 10^{-3}$	1 : 400	4,9	$5 \cdot 10^9$	27	
6	Dispargen	1	0,19	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1 : 2000	2,0	$8 \cdot 10^8$	27	
7	Solargyl	1	0,27	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1 : 250	2,26	$1 \cdot 10^9$	59	

Tabelle 10.

Dispargen.

Untersuchung wässriger Lösungen nach 9 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Alte Lösungen												Frische Lösungen				
	% Gehalt der Lösung an Dispargen (g in 100 ccm)	Volum der Lösung (ccm)	Bodenkörper			Filtrierte Lösungen						Ag-Gehalt berechnet aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)	ε_c	[Ag ⁺] aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)	ε_{20}		
			Ag-Gehalt titrimetrisch bestimmt (mg)		für 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)	Dispargen-gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 6 (mg)	Dispargen-gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 7 (g)	Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 8 (g)			v _{Ag}						
			titrimetrisch bestimmt (mg)	für 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)	Dispargen-gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 6 (mg)	Dispargen-gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 7 (g)	Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 8 (g)	mg-Atom im 1 l	ε_c	[Ag ⁺] berechnet aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	2	13	3,8	29,0	156,3	1,84	0,34	$3,2 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	326	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^1$	288	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	
2	1	11	1,9	17,2	92,9	0,91	0,17	$6,4 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^1$	319	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^1$	283	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	
3	0,5	12	1,5	12,3	66,2	0,43	0,08	$1,3 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^0$	302	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^0$	274	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	
4	0,25	12	1,1	8,8	47,3	0,20	0,04	$2,9 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^0$	262	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^0$	259	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	
5	0,125	15	0,7	4,9	26,5	0,10	0,02	$5,9 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^0$	224	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^0$	239	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	
6	0,063	13	0,4	2,8	15,3	0,05	0,009	$1,2 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	187	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^0$	216	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	
7	0,031	36,5	0,2	0,4	2,3	0,03	0,005	$2,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	177	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	197	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	

*) Die alten Lösungen waren mit gewöhnlichem destilliertem Wasser hergestellt worden.

Tabelle 11.

Fulmargin.

Untersuchung wässriger Lösungen nach 10 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Alte Lösungen												Frische Lösungen				
	% Gehalt der Lösung an Fulmargin (ccm in 100 ccm)	Volum der Lösung (ccm)	Bodenkörper			Filtrierte Lösungen						Ag-Gehalt berechnet aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)	ε_c	[Ag ⁺] aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)	ε_{20}		
			Ag-Gehalt titrimetrisch bestimmt (mg)		für 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)	Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 6 (mg)	v _{Ag}	mg-Atom im 1 l	ε_c	[Ag ⁺] berechnet aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)							
			titrimetrisch bestimmt (mg)	für 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)	Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung, berechnet aus Spalte 6 (mg)	v _{Ag}	mg-Atom im 1 l	ε_c	[Ag ⁺] berechnet aus ε_c (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
1	100	10	1,8	17,9	0,11	$9,6 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^1$	334	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^1$	363	$2,4 \cdot 10^0$	$4,0 \cdot 10^{-4}$			
2	50	8	0,8	10,3	0,05	$2,0 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^0$	327	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^0$	348	$1,3 \cdot 10^0$	$2,1 \cdot 10^{-4}$			
3	25	8	0,4	5,3	0,03	$4,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^0$	304	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^0$	332	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$			
4	12,5	8	0,3	3,3	0,01	$8,3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^0$	272	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^0$	313	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$			
5	6,25	7	—	—	0,008	$1,3 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	248	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	295	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$			
6	3,13	8,5	—	—	0,004	$2,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	248	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	273	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$			
7	1,56	10	—	—	0,002	$5,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	248	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	255	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$			

die Teilchen von Dispargen, dessen 1%ige Lösung mit 0,19 g Silber in 100 ccm $8 \cdot 10^8$ Teilchen in 1 cmm enthält.

Während sich bei den bisher genannten Präparaten die Teilchendurchmesser in der gleichen Größenordnung, zwischen 21 und 27 $\mu\mu$, bewegen, wurden bei Solargyl bedeutend größere Teilchen mit einem Durchmesser von

59 $\mu\mu$ gefunden. Infolgedessen ist hier auch die Anzahl der Teilchen mit $1 \cdot 10^8$ in 1 cmm der 1%igen Lösung trotz des hohen Silbergehaltes von 0,27 % sehr gering.

Im Hinblick auf die medizinische Anwendung der kolloiden Silberpräparate zur Injektion ist ein Vergleich der Größe der kolloiden Teilchen mit der Größe der Blutkörperchen von gewissem Interesse. Da die letzteren

Nr. der Lösung		Untersuchung wässriger Lösungen nach 17 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.										Protargol.					Alte Lösungen		Filtrierte Lösungen					Frische Lösungen				
		Bodenkörper		Ag-Gehalt		Protargol-Gehalt		Ag-Gehalt		Protargol-Gehalt				Ag-Gehalt		[Ag] ¹⁾		[Ag] ²⁾										
		Volum		Größe des		Mittel		bei 105°		titrimet.		für 100		für 100		[Ag] ¹⁾		[Ag] ²⁾										
1	4	17,5	6	1900	19	483	33,5	2,9	16,5	191,4	195,0	3,81	0,32	3,3 · 10 ⁻¹	3,0 · 10 ⁻¹	370	3,2 · 10 ⁰	1,9 · 10 ⁻³	3,2 · 10 ¹	379	4,5 · 10 ⁰	—	—					
2	2	5,2	7	4840	5	8395	15,3	1,9	3,7	29,4	43,5	1,96	0,17	6,5 · 10 ⁻¹	1,5 · 10 ⁻¹	360	2,1 · 10 ⁰	1,1 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ¹	370	3,1 · 10 ⁰	—	—					
3	1	1,4	8	970	5	290	9,3	0,8	5,7	66,4	67,2	0,93	0,08	1,4 · 10 ⁻²	7,4 · 10 ⁻²	346	2,1 · 10 ⁰	6,5 · 10 ⁻⁴	7,9 · 10 ⁰	365	2,5 · 10 ⁰	—	—					
4	0,5	1,4	6	730	5	175	5,0	0,4	2,9	35,7	33,6	0,47	0,04	2,7 · 10 ⁻²	3,7 · 10 ⁻²	340	9,7 · 10 ⁻¹	3,6 · 10 ⁻⁴	3,9 · 10 ⁰	355	1,7 · 10 ⁰	—	—					
5	0,25	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
6	0,125	2,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			

Tabelle 12.
Untersuchung wässriger Lösungen nach 17 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

einen mittleren Durchmesser von $7 \mu^{11)}$ besitzen, sind sie außerordentlich viel größer als die kolloiden Teilchen der Silberpräparate.

III. Nachweis der Veränderungen der Präparate beim Aufbewahren.

Bekanntlich erleiden die Lösungen von kolloidem Silber, wie die kolloiden Metalle überhaupt, auch wenn ihnen Stoffe, wie z. B. Eiweißsubstanzen, als Schutzkolloide zugefügt sind, beim Aufbewahren Veränderungen, die sich nach längerer Zeit durch Ausflockungen bemerkbar machen, und die man als „Alterungserscheinungen“ bezeichnet. Solche Veränderungen können auch bei den Präparaten in fester Form auftreten. Dadurch werden die Präparate oder ihre Lösungen nicht nur in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt, sondern sie können auch bei ihrer medizinischen Anwendung zu schweren Schädigungen des Organismus Anlaß geben. Diese Verhältnisse und ihre „große Bedeutung für die subkutane und noch mehr für die intravenöse Anwendung dieser Präparate“ hat unlängst auch T. H. Paull¹²⁾ betont und eindringlich gefordert, den Vorgang des „Alterns“ kolloider Silberpräparate sorgfältig zu beachten, unter Hinweis auf die großen Gefahren, die mit der Anwendung mangelhaft herstellter, längere Zeit oder in ungeeigneter Weise aufbewahrter Lösungen solcher Präparate verbunden sind. Bei der Unsicherheit, die über die Deutung der sich beim Altern kolloider Präparate und ihrer Lösungen abspielenden Vorgänge herrscht, erschien es möglich, daß die Untersuchung von aufbewahrten und dadurch veränderten Lösungen der Silberpräparate in der gleichen Richtung, wie sie an frisch bereiteten Lösungen vorgenommen worden war, einen Einblick in diese Verhältnisse gewährte. Es wurden deshalb auch hier die Konzentration des Silberions und die Leitfähigkeit sowie die Größe und Anzahl der Teilchen bestimmt.

1. Versuchsanordnung.

Nach Feststellung der äußeren Beschaffenheit und der Menge der Lösung wurde zunächst der Bodenkörper durch Filtrieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, sein Silbergehalt titrimetrisch bestimmt und hieraus sein Gehalt an Präparat berechnet. In einem Falle (Protargol) war er im Gegensatz zu dem der übrigen Präparate so grob dispers, daß auch seine Korngröße mikroskopisch gemessen werden konnte; gleichzeitig wurde sein Gewicht nach einstündigem Trocknen bei 105° bestimmt. In den abfiltrierten Lösungen, die in den meisten Fällen nur 10–20 ccm betrugen, wurde der Gehalt an Präparat (Spalte 7 der Tabellen 10, 14–17, Spalte 13 der Tabelle 12) aus der Differenz ihrer ursprünglichen Konzentration (Spalte 2) und dem Gehalt des Bodenkörpers (Spalte 6 bzw. 12 der Tabelle 12) berechnet, woraus sich ihr Silbergehalt ergibt. Die Ermittlung der anderen Größen — Konzentration des Silberions, spezifische Leitfähigkeit, Zahl und Größe der kolloiden Teilchen — geschah in gleicher Weise wie bei den frisch hergestellten Lösungen.

2. Versuchsergebnisse.

Die so erhaltenen Ergebnisse finden sich in den Tabellen 10–17 zusammengestellt, die außerdem noch der besseren Übersichtlichkeit wegen in den Spalten 14–17 (bzw. 12–15 der Tabelle 11 und 20–23 der Tabelle 12), die an anderer Stelle [vgl. ¹⁾ und ²⁾] mitgeteilten Werte für die Konzentration des Silbers und des Silberions

¹¹⁾ L. Mohr u. R. Staehlin, Handb. d. inneren Medizin, Berlin, 1912, J. Springer, IV. Band, S. 136.

¹²⁾ Z. ang. Ch. 36, 347 [1923].

sowie die spezifische Leitfähigkeit der frisch bereiteten Lösungen enthalten. Die Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchungen sind in einer besonderen Tabelle 18 nach denselben Richtlinien wie die der Tabelle 9 zusammengestellt.

Aus diesen Ergebnissen, die bei der Untersuchung der über einen Zeitraum von 9—17 Monaten aufbewahrten Lösungen oder festen Präparate erzielt wurden, geht hervor, daß sich in dieser Zeit sowohl in den festen Präparaten als auch in ihren wässerigen Lösungen Veränderungen eingestellt haben, die auf ihren Gehalt an wirksamen Stoffen von meist tiefgehendem Einfluß sind. Diese Veränderungen konnten bei den Lösungen in fast allen Fällen schon äußerlich an dem Auftreten eines Bodenkörpers, bei Jodkollargol II außerdem noch an der Verfärbung der überstehenden Flüssigkeit erkannt werden. Der gebildete Bodenkörper hatte stets die gleiche Farbe wie das feste Präparat; seine Menge richtete sich nach der Konzentration der ursprünglichen Lösungen, und zwar derart, daß sie mit steigender Verdünnung immer geringer wurde, und in den verdünntesten Lösungen eine Ausflockung meist nicht mehr stattgefunden hatte. Diese Ausflockung hatte zur Folge, daß sich die überstehende Lösung in entsprechender Weise in ihrem Silbergehalt änderte. In den niedrigeren Konzentrationen blieb er

im Vergleich zu den frischen Lösungen meist unverändert; je stärker aber die Lösungen mit steigender Konzentration ausflockten, desto mehr Silber war ihnen ent-

Tabelle 13.

Protargol.

Untersuchung eines 17 Monate aufbewahrten Präparates.

Versuch	Gehalt der Lösung an Prot- argol (g in 100 ccm)	Ag-Gehalt				ϵ_c (Millivolt)	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	α_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹) [K ₀ =0,6 · 10 ⁻⁶]
		in 100 ccm (mg)	in 1 l (g)	vAg	mg- Atom in 1 l			
1	4	340	3,4	$3,2 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	375	$4,0 \cdot 10^0$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
2	2	170	1,7	$6,4 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^1$	367	$2,9 \cdot 10^0$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
3	1	85	0,85	$1,3 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^0$	358	$2,0 \cdot 10^0$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
4	0,5	42,5	0,43	$2,5 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^0$	347	$1,3 \cdot 10^0$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
5	0,25	21,3	0,21	$5,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^0$	336	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
6	0,125	10,6	0,11	$1,0 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	325	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

zogen. Hand in Hand damit ging in den meisten Fällen eine Verminderung der Silberionenkonzentration, deren Kurven im übrigen im gleichen Sinne wie bei den

Tabelle 14.

Kollargol.

Untersuchung wässriger Lösungen nach $10^{1/2}$ Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Alte Lösungen												Frische Lösungen				
	Bodenkörper				Filtrierte Lösungen								Ag-Gehalt		ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	α_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹) [K ₀ =0,7 · 10 ⁻⁶]
	%-Ge- halt der Lö- sung an Koll- argol (g in 100 ccm)	Volum der Lösung (ccm)	Ag-Gehalt titri- metri- sch bestimmt (mg)	für 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 5 (mg)	Kollargol- gehalts- titrat in 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 6 (g)	Kollargol- gehalts- titrat in 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 7 (g)	Ag-Gehalt in 100 ccm berech- net aus Spalte 7 (g)	vAg	mg- Atom in 1 l	ϵ_c (Milli- volt)	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	α_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹) [K ₀ =3,3 · 10 ⁻⁶]					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	4	12,5	20,1	161,1	219,2	3,78	2,78	$3,9 \cdot 10^0$	$2,6 \cdot 10^2$	158	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^2$	83	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	
2	2	14	10,8	77,4	105,2	1,89	1,39	$7,7 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^2$	172	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^2$	96	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
3	1	12,5	5,8	46,7	63,5	0,94	0,69	$1,6 \cdot 10^1$	$6,4 \cdot 10^1$	181	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^1$	111	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	
4	0,5	16,5	3,2	19,1	26,0	0,47	0,35	$3,1 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	187	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^1$	119	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
5	0,25	15,5	1,6	10,2	13,9	0,24	0,17	$6,2 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^1$	198	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^1$	133	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	
6	0,125	14	0,8	5,6	7,7	0,12	0,09	$1,3 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^0$	209	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^0$	155	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 15.

Solargyl.

Untersuchung wässriger Lösungen nach 9 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Alte Lösungen												Frische Lösungen				
	Bodenkörper				Filtrierte Lösungen								Ag-Gehalt		ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	α_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹) [K ₀ =0,6 · 10 ⁻⁶]
	%-Ge- halt der Lö- sung an Sol- argyl (g in 100 ccm)	Volum der Lösung (ccm)	Ag-Gehalt titri- metri- sch bestimmt (mg)	für 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 5 (mg)	Solar- gylge- halt in 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 6 (g)	Solar- gylge- halt in 100 ccm Lösung berech- net aus Spalte 7 (g)	Ag-Gehalt in 100 ccm berech- net aus Spalte 7 (g)	vAg	mg- Atom in 1 l	ϵ_c (Milli- volt)	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	α_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹) [K ₀ =3,3 · 10 ⁻⁶]					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	4	17	7,7	45,5	170,6	3,83	1,02	$1,1 \cdot 10^1$	$9,5 \cdot 10^1$	181	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^1$	180	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	
2	2	19	2,6	13,8	51,9	1,95	0,52	$2,1 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^1$	188	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^1$	183	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	
3	1	20,5	1,5	7,2	27,0	0,97	0,26	$4,2 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^1$	194	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^1$	189	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	
4	0,5	17	1,1	6,2	28,2	0,48	0,13	$8,5 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$	207	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^1$	201	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	
5	0,25	16,5	—	—	0,25	0,07	0,07	$1,6 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^0$	221	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^0$	225	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
6	0,125	17,5	—	—	0,13	0,03	0,03	$3,2 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^0$	224	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^0$	245	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
7	0,063	19,5	—	—	0,06	0,02	0,02	$6,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^0$	225	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^0$	250	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 16.
Jodkollargol I.

Untersuchung wässriger Lösungen nach 10 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Volum der Lösung (g in 100 ccm)	Alte Lösungen										Frische Lösungen							
		Bodenkörper				Filtrierte Lösungen													
		Ag-Gehalt		Jodkollargolgehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)		Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 6 (g)		Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 7 (g)		ε_c		[Ag ⁺] berechnet aus ε_c [K ₀ = 3,3 . 10 ⁻⁶]		Ag-Gehalt		ε_c		[Ag ⁺] berechnet aus ε_c [K ₀ = 0,6 . 10 ⁻⁶]	
		titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17			
1	4	16	24,5	153,2	477,2	3,52	1,13	9,5 · 10 ⁰	1,1 · 10 ²	—225	1,9 · 10 ⁻¹⁰	4,6 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ²	—169	1,7 · 10 ⁻⁹	9,8 · 10 ⁻⁴			
2	2	15	10,5	69,8	217,3	1,78	0,57	1,9 · 10 ¹	5,3 · 10 ¹	—205	4,0 · 10 ⁻¹⁰	2,5 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ¹	—157	2,7 · 10 ⁻⁹	5,3 · 10 ⁻⁴			
3	1	11	4,8	43,5	135,8	0,86	0,28	3,9 · 10 ¹	2,6 · 10 ¹	—190	7,2 · 10 ⁻¹⁰	1,2 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ¹	—143	4,8 · 10 ⁻⁹	2,9 · 10 ⁻⁴			
4	0,5	14,5	2,8	19,2	59,9	0,44	0,14	7,6 · 10 ¹	1,8 · 10 ¹	—168	1,7 · 10 ⁻⁹	7,1 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ¹	—125	9,8 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁴			
5	0,25	14	1,4	10,1	31,6	0,22	0,07	1,5 · 10 ²	6,5 · 10 ⁰	—143	4,8 · 10 ⁻⁹	4,2 · 10 ⁻⁴	7,4 · 10 ⁰	—113	1,6 · 10 ⁻⁸	8,5 · 10 ⁻⁵			
6	0,125	12	1,2	9,6	30,0	0,10	0,03	3,5 · 10 ²	2,8 · 10 ⁰	—94	3,3 · 10 ⁻⁸	2,0 · 10 ⁻⁴	3,7 · 10 ⁰	—94	3,3 · 10 ⁻⁸	4,9 · 10 ⁻⁵			
7	0,063	14	1,3	9,0	28,1	0,03	0,01	9,8 · 10 ²	1,0 · 10 ⁰	—71	8,1 · 10 ⁻⁹	1,1 · 10 ⁻⁴	1,9 · 10 ⁰	—72	8,1 · 10 ⁻⁸	2,7 · 10 ⁻⁵			
8	0,031	45	0,4	0,8	2,5	0,03	0,01	1,2 · 10 ³	8,6 · 10 ⁻¹	—61	1,2 · 10 ⁻⁷	7,8 · 10 ⁻⁵	9,3 · 10 ⁻¹	—58	1,4 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻⁵			

Tabelle 17.
Jodkollargol II.

Untersuchung wässriger Lösungen nach 9 Monate langem Aufbewahren und Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Nr. der Lösung	Volum der Lösung (g in 100 ccm)	Alte Lösungen										Frische Lösungen							
		Bodenkörper				Filtrierte Lösungen													
		Ag-Gehalt		Jodkollargolgehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 5 (mg)		Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 6 (g)		Ag-Gehalt in 100 ccm Lösung berechnet aus Spalte 7 (g)		ε_c		[Ag ⁺] berechnet aus ε_c [K ₀ = 0,6 . 10 ⁻⁶]		Ag-Gehalt		ε_c		[Ag ⁺] berechnet aus ε_c [K ₀ = 0,6 . 10 ⁻⁶]	
		titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet	titri-metrisch bestimmt	für 100 ccm Lösung berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17			
1	4	13	11,6	89,0	297,0	3,70	1,11	9,7 · 10 ⁰	1,0 · 10 ²	—253	6,2 · 10 ⁻¹¹	3,4 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ²	—225	1,7 · 10 ⁻¹⁰	1,1 · 10 ⁻³			
2	2	13	5,3	40,5	135,0	1,87	0,56	1,9 · 10 ¹	5,2 · 10 ¹	—244	8,7 · 10 ⁻¹¹	2,5 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ¹	—210	3,3 · 10 ⁻¹⁰	5,9 · 10 ⁻⁴			
3	1	14	3,4	24,0	80,2	0,92	0,28	3,9 · 10 ¹	2,6 · 10 ¹	—227	1,7 · 10 ⁻¹⁰	1,2 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ¹	—193	6,6 · 10 ⁻¹⁰	3,1 · 10 ⁻⁴			
4	0,5	11,5	2,2	19,0	63,5	0,44	0,13	8,2 · 10 ¹	1,2 · 10 ¹	—195	5,9 · 10 ⁻¹⁰	5,0 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ¹	—178	1,2 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁴			
5	0,25	12,5	1,6	13,0	43,5	0,21	0,07	1,7 · 10 ²	5,7 · 10 ⁰	—173	1,5 · 10 ⁻⁹	2,7 · 10 ⁻⁴	7,0 · 10 ⁰	—156	2,8 · 10 ⁻⁹	8,6 · 10 ⁻⁵			
6	0,125	12	1,2	10,1	33,6	0,09	0,03	3,9 · 10 ²	2,5 · 10 ⁰	—159	2,6 · 10 ⁻⁹	1,4 · 10 ⁻⁴	3,5 · 10 ⁰	—137	5,9 · 10 ⁻⁹	4,6 · 10 ⁻⁵			
7	0,063	13	0,9	6,6	22,1	0,04	0,01	8,9 · 10 ²	1,1 · 10 ⁰	—129	8,1 · 10 ⁻⁹	7,2 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁰	—125	9,3 · 10 ⁻⁹	2,6 · 10 ⁻⁵			
8	0,031	45	2,4	5,3	17,6	0,01	0,004	2,6 · 10 ³	3,8 · 10 ¹	—107	2,0 · 10 ⁻⁸	4,3 · 10 ⁻⁵	8,7 · 10 ⁻¹	—107	2,0 · 10 ⁻⁸	1,4 · 10 ⁻⁵			

Tabelle 18.

Größe und Anzahl der kolloiden Teilchen in den 9–17 Monate lang aufbewahrten Lösungen der Silberpräparate.

Lfd. Nr.	Präparat	Ausgangslösungen						Vervielfachung der Ausgangslösung zum Zählen	Teilchenanzahl			Lineardurchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$) [d]		
		Zeit der Aufbewahrung (Monate)	Ursprüngl. Gehalt an Präparat (g in 100 ccm)	Gehalt an Silber (g in 100 ccm)		Gehalt an Silber (mg in 1 ccm)			in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen) [m]	in 1 ccm der Ausgangslösung [n]				
				[c]	[e]	[c]	[e]							
1	2	3	4	5	6	7	8		9	10				
1	Kollargol	10 ^{1/2}	1	0,69	6,9 · 10 ⁻³	1 : 7500	3,93		66 · 10 ⁹		22			
2	Fulmargin (flüssig)	10	100	0,11	1,1 · 10 ⁻³	1 : 1000	3,85		9 · 10 ⁹		23			
3	Jodkollargol I	10	1	0,28	2,8 · 10 ⁻³	1 : 3200	1,30		9 · 10 ⁹		31			
4	Jodkollargol II	9	1	0,28	2,8 · 10 ⁻³	1 : 3200	1,34		10 · 10 ⁹		30			
5	Protargol	17	1	0,08	0,8 · 10 ⁻³	1 : 400	2,60		2 · 10 ⁹		32			
6	Dispargen	9	1	0,17	1,7 · 10 ⁻³	1 : 2000	1,74		8 · 10 ⁹		28			
7	Solargyl	9	1	0,26	2,6 · 10 ⁻³	1 : 250	1,63		0,9 · 10 ⁹		65			

frischen Lösungen verlaufen. Dies trifft auch für die frisch bereiteten Lösungen des 17 Monate lang in festem Zustande aufbewahrten Protargols (Tabelle 13) zu, wenn man sie mit denen des frischen Präparates vergleicht. Bei Dispargen (Tabelle 10) stellt sich von der 0,25%igen Lösung an in den stärkeren Konzentrationen eine

wesentliche Erhöhung der Konzentration des Silberions ein, und ebenso sind bei Solargyl (Tabelle 15) von der 0,5%igen Lösung an die Werte der alten Lösungen etwas höher als die der frischen. Besonders auffallend erscheint die Änderung der Silberionenkonzentration durch das Stehen der Lösungen bei Kollargol (Tabelle 14). Ihre

gleichmäßige Zunahme in allen Verdünnungen, die in der 4%igen Lösung das 19 fache und in der 0,25%igen das etwa 8 fache beträgt, zeigt ein deutliches Abweichen von dem Verhalten der übrigen Präparate der gleichen Gruppe.

Die spezifische Leitfähigkeit der aufbewahrten Lösungen hatte in allen Fällen eine mehr oder weniger starke Erhöhung erfahren, über deren Ursache sich zurzeit nichts Bestimmtes aussagen läßt.

Die Zahl der in der Lösung vorhandenen kolloiden Teilchen hatte durch das Aufbewahren bei allen Präparaten abgenommen, besonders in den beiden Präparaten Jodkollargol I und II, deren frische Lösungen 2,8- bzw. 2,3 mal soviel Teilchen enthielten wie die alten Lösungen, sowie bei Protargol, bei dem ihre Anzahl auf zwei Fünftel der ursprünglichen Menge gesunken war. In diesen drei Präparaten sowie im Solargyl hatte auch der Durchmesser der einzelnen Teilchen zugenommen, während er bei den übrigen Präparaten nahezu gleich groß geblieben war. Anscheinend vermögen die Teilchen, wenn sie eine für das betreffende Präparat bestimmte Größe überschritten haben, nicht mehr kolloid in Lösung zu bleiben.

Mit Hilfe der angewandten Methoden lassen sich die bei kolloiden Silberpräparaten auftretenden Alterungserscheinungen mit Sicherheit nachweisen. Zwar kann man die in ihren Lösungen eingetretenen Veränderungen in vielen Fällen schon äußerlich wahrnehmen, wenn sie sich durch Verfärbung oder Bildung eines Bodenkörpers bemerkbar machen. Während es aber mit den bisherigen Untersuchungsverfahren, wie analytische Bestimmung des Silbergehaltes, nicht möglich war, einen tieferen Einblick in die Veränderungen solcher Stoffe zu gewinnen, gestatten Untersuchungen in den hier angeführten Richtungen auch in Fällen, in denen die bisherigen Methoden versagen, oder keine äußeren Merkmale auf eine Veränderung oder Verschiedenheit hinweisen, eine Prüfung auf die gleichmäßige Beschaffenheit bei der Herstellung sowie auf Veränderungen, die beim Aufbewahren der Präparate und beim längeren Stehen ihrer Lösungen eintreten. Während die Bestimmung der Leitfähigkeit und die der Teilchengröße nur qualitativen Aufschluß zu geben vermögen, erhält man durch die Ermittlung der Teilchenzahl und insbesondere der Konzentration des Silberions auch quantitativ Anhaltspunkte für die gleichmäßige Zusammensetzung und für die Alterungserscheinungen der kolloiden Silberpräparate. Es ist also, wie bereits von Th. Paul¹³⁾ hervorgehoben wurde, ein wünschenswertes Ziel, die Vorschriften der Arzneibücher zur Prüfung kolloider Silberpräparate dahin zu ergänzen, daß neue Methoden, wie Bestimmung der Teilchenzahl und -größe sowie die der Silberionenkonzentration in ihren wässerigen Lösungen, zum zuverlässigen Nachweis aufgetretener Veränderungen aufgenommen werden.

(Fortsetzung folgt.)

Zum hundertjährigen Jubiläum des Physikalischen Vereins (1824—1924) zu Frankfurt a. M.

Von F. MAYER in Frankfurt a. M.

(Eingeg. 8./9. 1924.)

Die heutige Zeit, in der sich alle Kräfte anspannen, dem Vaterlande politische und wirtschaftliche Freiheit wiederzugeben, ist nicht dazu angetan, Feste zu feiern; dennoch darf der hundertjährige Geburtstag einer Stätte, die trotz aller Wechselseiten des Geschickes heute wie

vor dem Kriege der freien naturwissenschaftlichen Forschung und Lehre dient, nicht ohne Beachtung bleiben. Dürfen wir doch hoffen, daß die Naturwissenschaft in dem Ringen um Selbständigkeit in erster Linie eine führende Rolle spielen wird.

Am 24. Oktober 1824 ist auf Betreiben des Mechanikers J. V. Alberth und des Stiftsarztes an dem Krankenhaus Senckenberg Dr. Ch. Neff der Physikalische Verein zu Frankfurt a. M. gegründet worden. In seinem ersten, für das Jahr 1831 herausgegebenen Jahrbuch, das dem hohen Senat der freien Stadt Frankfurt gewidmet ist, heißt es: „Der seit dem 24. Oktober 1824 in hiesiger Stadt gegründete Physikalische Verein tritt mit der Herausgabe dieses Jahrbuches zum ersten Male vor ein größeres Publikum. Kenntnisse in der Physik und Chemie allgemeiner zu verbreiten, diese Wissenschaften soviel als möglich zu fördern und zu bereichern und gegenseitige Belehrung, dies war der Zweck, weshalb mehrere Freunde der Naturwissenschaften zur Bildung desselben zusammentraten.“

Man muß sich vor Augen halten, daß damals die Forschung von Physik und Chemie vielfach vereinigt war, ja häufiger in der Hand von Ärzten lag. In dem Jahrbuch selbst ist wenig von Chemie enthalten, eine Tabelle der spezifischen Gewichte von Säuren, Metallen, Edelsteinen, Erzen und Gesteinen ist der einzige Beitrag, der allenfalls in dies Gebiet fällt. Die bescheidene Unterkunft, die der kleine Verein fand, welcher nach Ablauf eines Jahres doch schon 200 Mitglieder zählte, war in dem Hause eines seiner Gründer, nämlich Alberths Behausung zum Löwenberg, jetzt Töngesgasse 45. Die Tätigkeit des Vereins war eine ganz wahllose, die Mitglieder hielten Vorträge, nur gelegentlich wurden Fachleute herangezogen. Erst im Jahre 1833 kommt es zur Anstellung eines besoldeten Dozenten, Prof. Wiebel aus Wertheim, der Vorträge über Physik und Chemie hielt. Endlich brachte ein Abkommen mit der Dr. Senckenbergischen Stiftungsadministration vom 7. August 1834 dem Verein Räume in dem Museumsgebäude an der Bleichstraße, und im Jahre 1835 wird nach dem Weggange Wiebels R. Böttger als Dozent für Physik und Chemie angestellt. Fast ein halbes Jahrhundert hat dieser kenntnisreiche, erforderliche und begabte Chemiker dort gewirkt, ihm verdankt der Physikalische Verein neben der Großzügigkeit und Freigebigkeit Frankfurter Bürger und neben der opferwilligen Hingabe der Vorstandsmitglieder seine Größe und sein Ansehen.

Aus dem Jahresbericht 1841 ist zu entnehmen, daß neben der physikalischen Vorlesung Böttger wöchentlich einstündig Experimentalchemie mit besonderer Rückicht auf die Zwecke allgemeiner Bildung und des bürgerlichen Lebens las und ferner eine anderthalbstündige Übung im Elementarunterricht in der Chemie abhielt, während in der traditionellen (heute noch bestehenden) Zusammenkunft der Mitglieder am Samstag abends 7—8 Uhr neue Fragen aus der Chemie und Physik besprochen wurden. Von Zeitschriften, welche der Verein um diese Zeit hielt, sind schon Liebigs Annalen, Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie und Dinglers polytechnisches Journal zu verzeichnen. Aus der Zahl der Ehrenmitglieder seien die Namen Berzelius, Doeberle, Liebig und Mitscherlich, aus der Zahl der korrespondierenden Mitglieder Bunsen, Fresenius, Merck, Will und Wöhler angeführt.

Die überragende Persönlichkeit von Böttger drückt der naturwissenschaftlichen Richtung des Vereins ihr

¹³⁾ Z. ang. Ch. 36, 347 [1923].