

zeitiger Anwesenheit ungünstig wirkender Metalle, wie Kupfer, Veränderungen gar nicht oder nur in stark verlangsamer Weise.

III. Prüfung der Transformatorenöle.

1. Lieferungsbedingungen und Prüfung neuer Öle.

Die zurzeit gültigen Lieferungsbedingungen finden sich in der Elektrotechnischen Zeitschrift 1923, Nr. 25 und 51.

2. Grenzen der Verwendbarkeit gebrauchter Öle.

Die Verteerungszahl kann für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines gebrauchten Transformatorenöles nicht herangezogen werden, weil sie erstens nur zur Prüfung neuer Öle bestimmt ist und ein Bild geben soll, wie sich die Öle im Betrieb verhalten werden, und weil sich zweitens erfahrungsgemäß bei der Verteerung gebrauchter Öle hochmolekulare Schlammstoffe bilden, die nicht mehr in der Kißlingschen Lauge löslich sind.

Als Kriterium für die weitere Verwendbarkeit eines gebrauchten Transformatorenöles gilt in erster Linie die Säurezahl; es empfiehlt sich nicht, Öle mit einer Säurezahl von mehr als 1,4 weiter zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, daß die Isolierungen in erheblichem Maße angegriffen werden. Die zweite Bedingung ist die, daß die Viscosität des gebrauchten Öles sich nicht zu stark erhöht haben darf, da sonst keine ausreichende Kühlung des Transformators gewährleistet ist; die oberste Grenze der Viscosität sind 10 Englergrade bei 20°. Die Durchschlagsfestigkeit ist ebenfalls zu prüfen, doch ist darauf hinzuweisen, daß nach unseren Erfahrungen jedes reine Öl, d. h. wenn es sorgfältig getrocknet und durch Filtration von mechanischen Verunreinigungen befreit worden ist, die notwendige Durchschlagsfestigkeit besitzt, auch wenn es an sich noch so schlecht ist.

Daneben ist eine Prüfung der gebrauchten Öle auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Flammpunkt, wünschenswert, da verschiedentlich beobachtet worden ist, daß zum Nachfüllen der Transformatoren ungeeignete Öle verwendet worden sind. [A. 154.]

Physikalisch-chemische Studien an medizinischen Silberpräparaten.

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

Von H. SCHLEE und W. THIESSENHUSEN.

(Fortsetzung und Schluß von Seite 845.)

IV. Physikalisch-chemische Studien an selbsthergestellten Silberpräparaten.

Die kolloiden Silberpräparate des Handels enthalten stets Schutzstoffe, durch die eine größere Haltbarkeit der Präparate gewährleistet ist. Diese meist aus Eiweißstoffen bestehenden Schutzkolloide bedingen zum Teil das charakteristische Verhalten der Silberpräparate. Die Größe ihres Einflusses läßt sich jedoch bei der komplizierten Zusammensetzung dieser Schutzstoffe kaum feststellen. Deshalb wurden Silberkolloide untersucht, die keine anderen Bestandteile, vor allem keine Schutzkolloide enthielten. Da solche Präparate nur sehr kurze Zeit haltbar und infolgedessen im Handel nicht erhältlich sind, erschien es notwendig, sie selbst zu bereiten.

Tabelle 19.
Silberhydrosols der I. Reihe.

Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 200 ccm Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Nr. des Hydrosols	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Farbe des Hydrosols		Silbergehalt des Hydrosols				Elektrische Messungen				Ultramikroskopische Messungen				
		im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm	berechnet für 1 l		vAg	mg-Atom in 1 l	ϵ_c (Millivolt)	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$) [$K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$]	Silbergehalt (mg in 1 cmm)	Verdünnung des Hydrosols zum Zählen	Teilchenzahl		Linear-durchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$) [d]	[n]
				ge-wichts-analytisch (mg)	ge-wichts-analytisch (mg)	titrimetrisch (mg)							in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen) [m]	in 1 ccm des Ausgangshydrosols		
I	1			5			9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	5	grünlich-gelb	grünlich-gelb	1,4	14	14	7,7 · 10 ³	1,3 · 10 ⁻¹	266	5,1 · 10 ⁻²	7,9 · 10 ⁻⁶	1,4 · 10 ⁻⁵	1 : 20	3,27	1 · 10 ⁸	21
II	10	bräunlich-grünlich-gelb	bräunlich-grünlich-gelb	2,8	28	28	3,9 · 10 ³	2,6 · 10 ⁻¹	282	9,8 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁻⁵	2,8 · 10 ⁻⁵	1 : 40	4,19	4 · 10 ⁸	19
III	20	bräunlich-grünlich	bräunlich-grünlich	5,9	59	59	1,8 · 10 ³	5,5 · 10 ⁻¹	276	7,7 · 10 ⁻²	3,1 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻⁵	1 : 80	3,71	7 · 10 ⁸	20
IV	40	grünlich-braun	grünlich-braun	10,4	104	104	1,1 · 10 ³	9,0 · 10 ⁻¹	285	1,1 · 10 ⁻¹	3,4 · 10 ⁻⁵	9,7 · 10 ⁻⁵	1 : 160	3,46	12 · 10 ⁸	20

Tabelle 20.
Silberhydrosol der I. Reihe.

Vergleich der bei den elektrischen Messungen unmittelbar nach dem Zerstäuben und nach 25 Tage langem Aufbewahren der Hydrosol, sowie nach darauffolgendem 10 Minuten langem Einleiten von Kohlendioxyd erhaltenen Ergebnisse.

Nr. des Hydrosols	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Messungen unmittelbar nach der Zerstäubung (Spalten 11—13 der Tabelle 19)			Messungen nach 25 Tage langem Aufbewahren der Hydrosol			Messungen nach 10 Minuten langem Einleiten von Kohlendioxyd		
		ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	5	266	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	218	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	181	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
II	10	282	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	257	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	252	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
III	20	276	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	299	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	296	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
IV	40	285	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	307	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	303	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 22.
Silberhydrosol der II. Reihe.

Vergleich der bei den elektrischen Messungen unmittelbar nach dem Zerstäuben und nach 17 Tage langem Aufbewahren der Hydrosol, sowie nach darauffolgendem 10 Minuten langen Einleiten von Kohlendioxyd erhaltenen Ergebnisse.

Nr. des Hydrosols	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Messungen unmittelbar nach der Zerstäubung (Spalten 11—13 der Tabelle 21)			Messungen nach 17 Tage langem Aufbewahren der Hydrosol			Messungen nach 10 Minuten langem Einleiten von Kohlendioxyd		
		ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	ϵ_c (Millivolt)	$[Ag^+]$ berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	5	271	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	263	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	159	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
II	10	280	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	275	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	264	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
III	20	292	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	285	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	273	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
IV	40	297	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	298	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	284	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$

1. Versuchsanordnung.

Von den zahlreichen zur Herstellung kolloider Lösungen bekannten Methoden¹⁴⁾ wurde die elektrische Zerstäubung metallischen Silbers in der von G. Bredig¹⁵⁾ beschriebenen Anordnung gewählt. Es wurden vier Reihen Silberhydrosol in reinem Wasser und eine in 1/1000 n.-Natronlauge unter Einhaltung wechselnder Zerstäubungszeiten hergestellt. Da sich beim Zerstäuben auch größere Silberteile von der Kathode lösten, die sich auf dem Boden des Gefäßes als schwarzbrauner Niederschlag absetzten, wurden die Lösungen durch Papier filtriert. In den filtrierten Hydrosolen wurde der Silbergehalt bestimmt und in gleicher Weise wie bei den Silberpräparaten des Handels die Silberionkonzentration, spezifische Leitfähigkeit, Anzahl und Größe der kolloiden Teilchen sowie die während einer gewissen Zeit des Aufbewahrens entstandenen Veränderungen ermittelt. Diese Untersuchungen führten zu den in den Tabellen 19—26 zusammengestellten Ergebnissen.

2. Versuchsergebnisse.

Der Gehalt an Silber und Silberionen sowie die elektrische Leitfähigkeit stiegen mit zunehmender Zerstäubungszeit bei den in reinem Wasser hergestellten Reihen an, jedoch nicht immer in proportionalem Verhältnis. In den in verdünnter Natronlauge hergestellten Hydrosolen nahm die Silberionkonzentration, wenn auch unbedeutend,

ab, obwohl der Silbergehalt stark anwuchs. Ob der verhältnismäßig hohe Gehalt an Silberionen, der sich in den Lösungen aller Reihen um etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mg-Ion in 1 l bewegte, von ionisiertem Silbermetall stammte, oder vielmehr durch die Dissoziation der beim Zerstäuben gebildeten Silberverbindungen verursacht war, läßt sich aus den Untersuchungsergebnissen nicht mit Sicherheit ableiten. Die Zahl der kolloiden Teilchen war meist annähernd proportional dem in der Lösung vorhandenen Silber. Ihr Durchmesser war bei allen in Wasser hergestellten Hydrosolen nahezu der gleiche und bewegte sich um 20 μ herum; bei den in alkalischem Medium gewonnenen Solen schwankte er zwischen 29 und 40 μ .

Da sich beim Zerstäuben reichliche Mengen von Sauerstoffverbindungen des Silbers bilden, wurde eine Reihe (III) Hydrosol in Wasserstoffatmosphäre hergestellt (Tabelle 23) und der beim Abdampfen des filtrierten Hydrosols verbleibende Rückstand zur Prüfung auf Sauerstoffverbindungen des Silbers geglüht. Da hierdurch keine Gewichtsabnahme eintrat (Spalten 5 und 6), waren analytisch bestimmbare Mengen solcher Verbindungen in der kolloiden Lösung nicht vorhanden. Die bei der Untersuchung dieser Hydrosol gefundene Übereinstimmung mit den übrigen Reihen läßt erkennen, daß die Gegenwart von Luft beim Zerstäuben auf die Eigenschaften der Hydrosol keinen wesentlichen Einfluß ausübt.

Die in alkalischem Medium hergestellten Hydrosol (Tabelle 26) hatten eine dunklere Färbung und einen bedeutend höheren Silbergehalt als die rein wässrigen.

¹⁴⁾ The Svedberg, Die Methoden z. Herst. kolloider Lösungen anorgan. Stoffe, Th. Steinkopff, Dresden 1909, S. 1.

¹⁵⁾ Ebenda, S. 419.

Tabelle 21.
Silberhydrosole der II. Reihe.
Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 200 ccm Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Nr. des Hydro-sols	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Farbe des Hydrosols		Silbergehalt des Hydrosols						Elektrische Messungen				Ultramikroskopische Messungen				
		im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm	berechnet für 1 l		vAg	mg-Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c	κ_{20}	Silbergehalt (mg in 1 cmm)	Verdünnung des Hydrosols zum Zählen	Teilchenzahl		Linear-durchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$)		
					gewichts-analytisch	titrimetrisch								gewichts-analytisch	titrimetrisch			
																	(mg)	(mg)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
I	5	grünlich-gelb	grünlich-gelb	1,5	1,4	15	14	7,7 · 10 ³	1,3 · 10 ⁻¹	271	6,2 · 10 ⁻²	7,9 · 10 ⁻⁶	1,4 · 10 ⁻⁵	1 : 20	3,38	2 · 10 ⁸	21	
II	10	bräunlich-grün	bräunlich-grün, schwach fluoreszierend	3,7	3,7	37	37	2,9 · 10 ³	3,4 · 10 ⁻¹	280	9,0 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁵	3,7 · 10 ⁻⁵	1 : 50	3,68	4 · 10 ⁸	21	
III	20	bräunlich-grün	bräunlich-grün, mit bläulich-grauem Schimmer	4,4	4,3	44	43	2,5 · 10 ³	4,0 · 10 ⁻¹	292	1,4 · 10 ⁻¹	2,1 · 10 ⁻⁵	4,3 · 10 ⁻⁵	1 : 67	3,05	5 · 10 ⁸	21	
IV	40	grünlich-braun	blau-grau	6,2	6,1	62	61	1,8 · 10 ³	5,7 · 10 ⁻¹	297	1,7 · 10 ⁻¹	3,5 · 10 ⁻⁵	6,1 · 10 ⁻⁵	1 : 80	2,76	5 · 10 ⁸	23	

Tabelle 23.
Silberhydrosole der III. Reihe.
Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 200 ccm Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$) in Wasserstoffatmosphäre.

Nr. des Hydro-sols	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Farbe des Hydrosols		Silbergehalt des Hydrosols										Elektrische Messungen			Ultramikroskopische Messungen				
		im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm		berechnet für 1 l				mg-Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c	κ_{20}	Verdünnung des Hydrosols zum Zählen	Teilchenzahl		Linear-durchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$)				
				gewichts-analytisch		gewichts-analytisch		titrimetrisch	vor nach dem dem Glühen Glühen						(mg) (mg)	(mg) (mg)		(mg) (mg)	in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen)	in 1 cmm	
				vor dem dem Glühen	nach dem dem Glühen	titrimetrisch	vor nach dem dem Glühen														titrimetrisch
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
I	5	grünlich-gelb	grünlich-gelb	2,2	2,2	2,2	22	22	22	4,9 · 10 ³	2,0 · 10 ⁻¹	266	5,2 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁵	2,2 · 10 ⁻⁵	1 : 20	3,93	2 · 10 ⁸	23		
II	10	bräunlich-grünlich-gelb	bräunlich-grünlich-gelb, schwach fluoreszier.	3,4	3,4	2,9	34	34	29	3,7 · 10 ³	2,7 · 10 ⁻¹	278	8,4 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁵	2,9 · 10 ⁻⁵	1 : 40	3,48	3 · 10 ⁸	21		
III	20	bräunlich-grün	bräunlich-grün, mit blau-grau Schimmer	6,6	6,6	6,5	66	66	65	1,7 · 10 ³	6,0 · 10 ⁻¹	285	1,1 · 10 ⁻¹	2,0 · 10 ⁻⁵	6,5 · 10 ⁻⁵	1 : 80	4,26	8 · 10 ⁸	20		
IV	40	grünlich-braun	blau-grau	9,6	9,6	9,3	96	96	93	1,2 · 10 ³	8,6 · 10 ⁻¹	288	1,3 · 10 ⁻¹	3,2 · 10 ⁻⁵	9,3 · 10 ⁻⁵	1 : 160	3,78	13 · 10 ⁸	19		

Tabelle 25.
Silberhydrosole der IV. Reihe.

Nachweis der beim Aufbewahren innerhalb 64 Tagen eintretenden Veränderungen.

Nr. des Hydrosols	Ver-such	Tag der Messung (von der Herstellung des Hydrosols an gerechnet)	Silbergehalt des Hydrosols						Elektrische Messungen			Ultramikroskopische Messungen				
			in 100 ccm		berechnet für 1 l		vAg	mg-Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (mg-Ion in 1 l)	κ_{20} (cm ⁻¹ · Ohm ⁻¹)	Silber-gehalt (mg in 1 cmm) [c]	Ver-dün-nung des Hydro-sols zum Zählen	Teilchenzahl		Linear-durch-messer eines Teil-chens (μμ) [d]
			ge-wichts-analy-tisch (mg)	titri-me-trisch (mg)	ge-wichts-analy-tisch (mg)	titri-me-trisch (mg)								in 450 μ ³ (Mittel-wert aus 80 Zähl-ungen) [m]	in 1 cmm des Aus-gangs-hydro-sols [n]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
I	1	1	0,8	0,8	8	8	1,4 · 10 ⁴	7,0 · 10 ⁻²	230	1,2 · 10 ⁻²	3,3 · 10 ⁻⁶	0,8 · 10 ⁻⁵	1:10	3,60	0,8 · 10 ⁸	21
	2	2	—	—	—	—	—	—	222	9,2 · 10 ⁻³	6,4 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	3	4	—	—	—	—	—	—	220	8,2 · 10 ⁻³	7,2 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	4	8	—	—	—	—	—	—	242	2,0 · 10 ⁻²	7,5 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	5	16	—	—	—	—	—	—	227	1,1 · 10 ⁻²	7,5 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	6	32	—	—	—	—	—	—	222	9,0 · 10 ⁻³	7,7 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	7	64	0,4	0,4	4	4	2,9 · 10 ⁴	3,4 · 10 ⁻²	222	9,0 · 10 ⁻³	8,6 · 10 ⁻⁶	0,4 · 10 ⁻⁵	1:10	1,80	0,4 · 10 ⁸	21
II	1	1	1,3	1,3	13	13	8,4 · 10 ³	1,2 · 10 ⁻¹	259	3,9 · 10 ⁻²	4,6 · 10 ⁻⁶	1,3 · 10 ⁻⁵	1:12,5	4,84	1,4 · 10 ⁸	21
	2	2	—	—	—	—	—	—	258	3,7 · 10 ⁻²	7,6 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	3	4	—	—	—	—	—	—	252	3,0 · 10 ⁻²	7,9 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	4	8	—	—	—	—	—	—	251	2,9 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	5	16	—	—	—	—	—	—	249	2,7 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	6	32	—	—	—	—	—	—	248	2,5 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—
	7	64	0,9	0,9	9	9	1,2 · 10 ⁴	8,5 · 10 ⁻²	246	2,3 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻⁶	0,9 · 10 ⁻⁵	1:12,5	3,30	0,9 · 10 ⁸	21
III	1	1	2,1	2,1	21	21	5,1 · 10 ³	2,0 · 10 ⁻¹	267	5,4 · 10 ⁻²	9,3 · 10 ⁻⁶	2,1 · 10 ⁻⁵	1:20	5,67	2,5 · 10 ⁸	20
	2	2	—	—	—	—	—	—	262	4,4 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	3	4	—	—	—	—	—	—	258	3,8 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	4	8	—	—	—	—	—	—	257	3,6 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	5	16	—	—	—	—	—	—	257	3,6 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	6	32	—	—	—	—	—	—	256	3,5 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	7	64	2,1	2,1	21	21	5,1 · 10 ³	2,0 · 10 ⁻¹	254	3,3 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁵	2,1 · 10 ⁻⁵	1:20	5,0	2,2 · 10 ⁸	21
IV	1	1	4,8	4,8	48	48	2,3 · 10 ³	4,4 · 10 ⁻¹	277	8,0 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻⁵	4,8 · 10 ⁻⁵	1:50	4,63	5,2 · 10 ⁸	21
	2	2	—	—	—	—	—	—	275	7,3 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	3	4	—	—	—	—	—	—	272	6,5 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	4	8	—	—	—	—	—	—	273	6,8 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	5	16	—	—	—	—	—	—	272	6,6 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	6	32	—	—	—	—	—	—	270	5,9 · 10 ⁻²	1,7 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
	7	64	4,2	4,2	42	42	2,7 · 10 ³	3,9 · 10 ⁻¹	268	5,7 · 10 ⁻²	1,8 · 10 ⁻⁵	4,2 · 10 ⁻⁵	1:50	4,0	4,4 · 10 ⁸	21

Die Hydrosole waren, besonders wenn sie viel Silber enthielten, nur sehr kurze Zeit haltbar. Beim Aufbewahren flockte das Silber teilweise aus, besonders schnell und stark in den alkalischen Solen. In den meisten Fällen war dann die Silberionkonzentration gesunken, während die Leitfähigkeit eine Zunahme erfahren hatte. Die Teilchenzahl nahm dem verminderten Silbergehalt entsprechend ab, während die Größe der in Lösung gebliebenen kolloiden Teilchen nahezu unverändert blieb. Das Auftreten dieser Alterungserscheinungen ist wahrscheinlich zum Teil auf die Wirkung der in der Luft vorhandenen Kohlensäure zurückzuführen, denn durch 10 Minuten langes Einleiten von Kohlendioxyd in die längere Zeit aufbewahrten Hydrosole der Reihe I und II wurden die durch das Aufbewahren eingetretenen Veränderungen noch verstärkt.

Zusammenfassung.

1. Von einer Reihe medizinischer Silberpräparate — Dispargen, Fulmargin, Protargol, Kollargol, Jodkollargol und Solargyl — wurden die spezifische Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen sowie die Anzahl und Größe der darin vorhandenen kolloiden Teilchen bestimmt und die beim Aufbewahren eintretenden Alterungserscheinungen studiert, wobei auch noch die Konzentration des Silberions berücksichtigt wurde. In gleicher Weise kamen nach dem Verfahren von G. Bredig hergestellte Silberhydrosole zur Untersuchung.

2. Die spezifische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der Silberpräparate hat bei sämtlichen Präparaten in den gleichen Konzentrationen annähernd den gleichen Wert. Dieser bewegt sich in der 0,031%igen Lösung um $2,5 \cdot 10^{-5}$ und in der 2%igen Lösung um $1,0 \cdot 10^{-3}$. Mit zunehmender Konzentration steigt also die Leitfähigkeit an, und zwar annähernd proportional dem Silbergehalt.

3. Durch die Bestimmung des Leitvermögens läßt sich unter Berücksichtigung der auf elektrometrischem Wege ermittelten Konzentration des Silberions die Anwesenheit von Elektrolyten, die keine Silberionen abspalten, und in gewissen Grenzen die Menge derselben feststellen, so daß sich hieraus Anhaltspunkte für die Kenntnis der Konstitution der Silberpräparate in wässriger Lösung gewinnen lassen.

4. Die Anzahl und Größe der kolloiden Teilchen wurde nach dem Verfahren von Siedentopf und Zsigmondy ultramikroskopisch bestimmt. Die Teilchenzahl ist im allgemeinen proportional dem Gehalt an Silber und schwankt zwischen $1 \cdot 10^8$ und $76 \cdot 10^8$ Teilchen in 1 cmm der 1%igen Lösungen. Die Größe der Teilchen bei den meisten Präparaten bewegt sich zwischen 21 und $27 \mu\mu$. Auffallend groß ($59 \mu\mu$) sind die Teilchen bei Solargyl.

Die wässrigen Lösungen der Silberpräparate wurden mehrere Monate lang aufbewahrt und dann nach

Tabelle 24.
Silberhydrosole der IV. Reihe.

Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 1000 ccm Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Nr. des Hydro- sols	Farbe des Hydrosols		Silbergehalt des Hydrosols						Elektrische Messungen				Ultramikroskopische Messungen				
	Zeit- dauer der Zer- stäubung (Minuten)	im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm		berechnet für 1 l		vAg	mg-Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c	κ_{20}	Ver- dün- nung des Hydro- sols zum Zählen	Teilchenzahl		Linear- durch- messer eines Teil- chens ($\mu\mu$)	
				ge- wichts- analy- tisch	titri- me- trisch	ge- wichts- analy- tisch	titri- me- trisch							in 450 μ^3 (Mittel- wert aus 80 Zäh- lun- gen)	in 1 cmm des Aus- gangs- hydro- sols		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	10	sehr schwach gelblich	sehr schwach gelblich	0,8	0,8	8	8	$1,4 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	230	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	1:10	3,60	$1 \cdot 10^8$	21
II	20	gelblich	gelblich	1,3	1,3	13	13	$8,4 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	259	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1:12,5	4,84	$1 \cdot 10^8$	21
III	40	grünlich-gelb	grünlich-gelb	2,1	2,1	21	21	$5,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	267	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1:20	5,67	$3 \cdot 10^8$	20
IV	80	bräunlich-grünlich	bräunlich-grünlich	4,8	4,8	48	48	$2,3 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	277	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	1:50	4,63	$5 \cdot 10^8$	21

Tabelle 26.

Silberhydrosole der V. Reihe.

Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 200 ccm $1/1000$ n-Natronlauge ($K_0 = 9,2 \cdot 10^{-5}$).

Nr. des Hydro-sols	Zeitdauer der Zer-stäubung (Minuten)	Farbe des Hydrosols		Silbergehalt des Hydrosols				Elektrische Messungen			Ultramikroskopische Messungen				
		im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm titrimetrisch (mg)	berechnet für 1 l (mg)	vAg	mg. Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c (cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹) [$K_0 = 9,2 \cdot 10^{-5}$] (mg.-lon in 1 l) [c]	Verdünnung des Hydro-sols zum Zählen	Teilchenzahl			Linear-durchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$)	
											in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen) [m]	in 1 cmm des Ausgangs-hydrosols [n]	[d]		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
I	5	gelb-braun	braun	4,2	42	2,6 · 10 ³	3,9 · 10 ⁻¹	286	1,2 · 10 ⁻¹	2,7 · 10 ⁻⁵	4,2 · 10 ⁻⁵	1 : 50	1,15	1 · 10 ⁸	32
II	10	gelbbraun-grau	dunkelgrau	9,2	92	1,2 · 10 ³	8,6 · 10 ⁻¹	280	9,2 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻⁵	9,2 · 10 ⁻⁵	1 : 50	3,16	4 · 10 ⁸	29
III	20	gelblich-dunkelgrau	dunkelgrau	17,8	178	6,1 · 10 ²	1,7 · 10 ⁰	260	4,1 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻⁵	17,8 · 10 ⁻⁵	1 : 100	1,17	3 · 10 ⁸	40
IV	40	(fast undurchsichtig) dunkelgrau	(undurchsichtig) dunkelgrau												
			(undurchsichtig)	17,9	179	6,0 · 10 ²	1,7 · 10 ⁰	268	5,7 · 10 ⁻²	4,2 · 10 ⁻⁵	17,9 · 10 ⁻⁵	1 : 100	1,60	4 · 10 ⁸	36

den gleichen Gesichtspunkten untersucht. Dabei konnten folgende Veränderungen festgestellt werden:

5. Sämtliche Lösungen hatten einen Bodenkörper abgesetzt, dessen Menge mit steigendem Gehalt der Lösungen an Präparat zunahm, und der eine Verringerung des Silbergehaltes der Lösungen verursacht hatte.

6. Die Silberionkonzentration hatte im allgemeinen abgenommen; nur in den konzentrierten Lösungen von Dispargen und Solargyl sowie in allen Verdünnungen des Kollargols war sie erheblich größer geworden.

7. Die elektrische Leitfähigkeit war in allen Lösungen mehr oder weniger stark angestiegen.

8. Die Anzahl der kolloiden Teilchen hatte bei allen Präparaten abgenommen. Die Teilchengröße war bei Kollargol, Fulmargin und Dispargen nahezu gleich geblieben; bei Jodkollargol, Protargol und Solargyl hatte sie etwas zugenommen.

Tabelle 27.

Silberhydrosol der V. Reihe.

Vergleich der bei den elektrischen Messungen unmittelbar nach dem Zerstäuben und nach eintägigem Aufbewahren der Hydrosol erhaltenen Ergebnisse.

Nr. des Hydro- sols	Zeit- dauer der Zer- stäu- bung	Messungen unmittelbar nach der Zerstäubung (Spalt. 9—11 der Tabelle 26)			Messungen nach eintägigem Aufbewahren der Hydrosol		
		ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c	$\%_{20}$	ϵ_c	[Ag ⁺] berechnet aus ϵ_c	$\%_{20}$
	(Minu- ten)	(Milli- volt)	(mg-Ion in 1 l)	(cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	(Milli- volt)	(mg-Ion in 1 l)	(cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7	8
I	5	286	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	279	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
II	10	280	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	286	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
III	20	260	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	285	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
IV	40	268	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	305	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$

9. Die Bestimmung der Konzentration des Silberions gibt Anhaltspunkte zum Nachweis von Alterungserscheinungen eines Silberpräparates, so daß sie zur Prüfung seiner gleichmäßigen Beschaffenheit beim Aufbewahren dienen kann.

10. Von den durch elektrische Zerstäubung nach G. Bredig gewonnenen Silberhydrosolen waren vier Reihen in Leitfähigkeitswasser und eine Reihe in $\frac{1}{1000}$ n-Natronlauge hergestellt. Die beim Zerstäuben in Lösung gehende Silbermenge nimmt mit der Zerstäubungsdauer zu, jedoch nicht immer in proportionalem Verhältnis zur Zeit. Ebenso verhalten sich die Konzentration des Silberions, die nur in den in verdünnter Natronlauge hergestellten Solen mit zunehmender Zerstäubungszeit unbedeutend abnimmt, die spezifische Leitfähigkeit und die Anzahl der kolloiden Teilchen, deren Größe sich in fast allen mit reinem Wasser hergestellten Hydrolysen um 20 $\mu\mu$ bewegt, während sie bei den in alkalischem Medium gewonnenen zwischen 29 und 40 $\mu\mu$ schwankt.

11. Die verhältnismäßig hohe Silberionkonzentration der Hydrosol von durchschnittlich etwa $1 \cdot 10^{-1}$ mg-Ion in 1 l läßt vermuten, daß beim Zerstäuben das Silber zum Teil nicht als Metall, sondern in Form von Silberverbindungen kolloid in Lösung geht.

12. Diese Hydrosol sind nur kurze Zeit haltbar; beim Aufbewahren tritt eine mehr oder weniger starke Ausflockung ein. Auf diesen Vorgang scheint auch die in der Luft vorhandene Kohlensäure einen Einfluß auszuüben.

Herrn Geheimrat Prof. D. Th. Paul, der die Anregung zu vorliegender Arbeit gegeben und uns bei ihrer

Ausführung und Abfassung mit wertvollen Ratschlägen unterstützt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aus. [A. 153.]

Berichtigung.

In Nr. 41 der vorliegenden Zeitschrift muß die Überschrift des Referates *Sch e i b e* auf S. 794 richtig heißen: „Über die Zuordnung der Absorptionsbanden gelöster Körper zu bestimmten Bindungen“, nicht Bedingungen.

Neue Apparate.

Schnellviscosimeter.

Von Dr. K. Schaefer.

Auf Seite 696 dieser Zeitschrift macht H. W. Klever Mitteilung von einem Schnellviscosimeter aus Glas, welches bei einem Rauminhalt von 30 ccm ermöglichen soll, die Viscosität im bestimmten Verhältnis zum Engler-Instrument zu messen. Die Idee von Klever, eine Art Glaspipette zu verwenden, ist nicht neu, sondern bereits durch das von Dr. Stern in Nr. 41 der Chemikerzeitung 1923 veröffentlichte Viscosimeter bekannt geworden; in dieser Abhandlung wurden eingehende Zahlen mitgeteilt. Es hat sich beim Viscosimeter von Stern herausgestellt, daß betriebssichere Analysen nur bei Verwendung eines größeren Pipetteninhalts erzielt werden können. Das Viscosimeter von Stern hat sich für alle Flüssigkeiten bewährt, da es mit verschiedenen Ausflußöffnungen geliefert wird. Es wurde und wird noch heute verwendet vor allem zur Untersuchung von Colloidiumlösung und hat sich ferner bewährt bei der Untersuchung von kondensierter Milch, bei der Bestimmung der Viscosität der Porzellanmassen.

Da die äußere Form beider Apparate vollkommen identisch ist, und die Idee der Verwertung einer Pipette bereits von Dr. Stern veröffentlicht wurde, kann von einer Neukonstruktion nicht die Rede sein.

Hierzu bemerkt Helmut W. Klever:

Nach den Behauptungen von K. Schaefer könnte es so scheinen, als sei mein auf S. 696 und 698 dieser Zeitschrift beschriebenes Schnellviscosimeter „vollkommen identisch“ mit dem von E. Stern¹⁾ veröffentlichten Apparate; ferner wird die Neuheit der Idee, Glaspipetten zur Viscositätsmessung zu verwenden, so ausschließlich Stern zugewiesen, daß man zur Ansicht kommen könnte, sie sei erst durch diesen Autor „bekannt geworden“; endlich könnte es nach Schaefer den Anschein haben, als sei betriebssichere Viscositätsmessung nur mit großvolumigen Glaspipetten möglich (Apparat Stern), dagegen mit kleinen Pipetten, d. h. auch in meinem Apparate, ausgeschlossen.

Gegenüber diesen Behauptungen ist es notwendig, die Entwicklung der hauptsächlichsten Typen von Schnellviscosimetern, soweit sie von der Glaspipette Gebrauch machen, zu betrachten, wobei natürlich nicht im entferntesten auf alle Konstruktionen eingegangen und nur das hauptsächlichste berührt werden kann. Dann ergibt sich die ideelle Stellung des Sternschen Apparates gegenüber dem meinigen und den übrigen Konstruktionen von selbst.

Meines Wissens hat zuerst J. R. Reilly in den amerikanischen Patentschriften Nr. 671 658 vom 8. Dezember 1900 und Nr. 687 334 vom 17. April 1901 die Glaspipette zur Schnellviscosimetrierung verwendet. Er benutzt als Meßgefäß eine mit gläsernem Dampfmantel geheizte, graduierte Glaspipette mit langer Ausflußcapillare. Diese Capillare reicht in ein unterhalb stehendes, von dem Meßgefäß getrennt gehaltenes, metallenes Ölvorratsgefäß durch einen Tubus hinunter. Das Ölvorratsgefäß wird mit einem Flüssigkeitsbade geheizt. Letzteres ist durch Gummischlauch mit dem Dampfmantel der Pipette verbunden, sonst ist es geschlossen. So wird das Ölmeßgefäß mit den Dämpfen des Ölvorratsgefäß-Heizbades geheizt. Der Apparat gestattet rasche Wiederholung von Kontrollmessungen, ist aber eigentlich nur für Messungen bei 100° geeignet. Seine Verwendung z. B. bei 20°, 30° oder 50° setzt nämlich die Be-

¹⁾ Ch. Z. 47, 291 [1923].