

Brenzkatechin und Resorcin verhalten sich hierbei ähnlich wie das Gemisch der Schwelwasser-Phenole (Tabelle III), d. h. der Bromverbrauch sinkt langsam mit zunehmendem Alter der Lösungen. Dagegen nimmt der Bromverbrauch des Hydrochinons zunächst mit dem Alter der alkalischen Lösungen zu, um nach einem Maximum wieder abzusinken. Wir stellen uns diese Erscheinung so vor, daß das Hydrochinon sich allmählich in Brenzkatechin bzw. Resorcin umlagert und dieses dann sich in der alkalischen Lösung langsam oxydiert. Zunächst überwiegt der erste Vorgang, nach Verlauf von 48 Stunden der zweite.

Hiermit enden unsere Untersuchungen über die Di-oxybenzole. Sie zeigen, daß Brenzkatechin und Resorcin aus wässriger Lösung in einer dem Schweißwasser entsprechenden Verdünnung durch Chinolin-Benzol quantitativ extrahiert werden, und daß für sie die Annahme

Tabelle VII.

Ver- suchs- Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Alter der Lösung	Bromver- brauch	Extrah. Phenol- menge (Phenol- zahl)		Fehler %
				Std.	g	
18	Brenzkatechin	frische L.	0,0521	4,78	—	4,4
21	"	48	0,0477	4,38	—	12,4
22	"	72	0,0461	4,23	—	15,4
19	Resorcin	frische L.	0,0553	5,07	+ 1,4	
23	"	72	0,0553	4,89	—	2,2
20	Hydrochinon	frische L.	0,0265	2,43	—	51,4
24	"	24	0,0349	3,20	—	36,0
25	"	48	0,0405	3,72	—	25,6
26	"	72	0,0373	3,42	—	31,6

einer Bromaufnahme von drei Atomen Brom pro Molekül bei zweistündiger Bromierungszeit praktisch zutrifft. Hydrochinon wird bei normaler Versuchsausführung nur zu etwa 50% gefunden. Dieser Umstand scheint uns aber nicht allzu bedenklich, da das Hydrochinon, wenn es überhaupt in den Schweißwasser-Phenolen vorkommt, darin sicher nur in geringen Mengen enthalten ist. Wäre Hydrochinon in größerer Menge vorhanden, so würde die Bromierbarkeit der Schweißwasser-Phenole beim Altern der Phenolatlösung, entsprechend den Ergebnissen aus Tabelle VII, zunehmen, was aber nach Tabelle III nicht der Fall ist.

Größere Fehler konnten der Methode dadurch entstehen, daß bromierbare Körper, die nicht den Phenolen zuzählen sind, aus dem Schweißwasser in den Chinolin-extrakt und daraus in die Phenolatlösung gelangen. Bei Körpern neutralen Charakters, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Nitrilen, war dies nicht anzunehmen, da diese wohl in gewissem Umfange in den Chinolin-Benzol-Extrakt gelangen können, daraus aber nicht durch Natronlauge ausgezogen werden. Dagegen ist wohl anzunehmen, daß die Fettsäuren zum großen Teil den Weg der Phenole gehen werden. Es war daher von entscheidender Bedeutung, festzustellen, ob die Fettsäuren unter den gegebenen Verhältnissen bromierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden wässrige Lösungen mit je 5 g/l von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure hergestellt, die von Rosenthal im Schweißwasser nachgewiesen worden sind. Je 5 ccm dieser Lösungen wurden in üblicher Weise mit Bromid-Bromat-Lösung angesetzt, angesäuert und zwei Stunden stehengelassen. In keinem Falle trat Bromverbrauch ein. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Leim und Gelatine*).

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Nach einem Vorbericht für den Kongreß des Neuen Internationalen Verbandes für Materialprüfungen im Jahre 1931.)

(Eingeg. 28. Juni 1929.)

Allgemeine Prüfmethoden.

Einleitung.

Kennzeichnung des Unterschiedes von Gelatine und Leim. Die wesentliche chemische Substanz von Gelatine und Leim ist das zur Klasse der Gerüsteiweißstoffe (Skleroproteine) gehörige Glutin. Man gewinnt Leim und Gelatine in grundsätzlich gleicher Weise nach vorbereitenden Maßnahmen aus dem Kollagen tierischer Hämpe und Knochen durch Erhitzen mit Wasser (Hautleim und Hautgelatine, Knochenleim und Knochengelatine). Der Unterschied in der Gewinnung der beiden Produkte besteht nur darin, daß man bei der Gelatinefabrikation durch besonders sorgfältige Auswahl und Verarbeitung des Rohstoffes bemüht ist, ein von Beimengungen möglichst reines und unverändertes Glutin aus dem Kollagen zu erschmelzen.

Demnach könnte man Gelatine als einen besonders reinen Leim bezeichnen, und es ergibt sich daraus, daß die Grenze zwischen den beiden Produkten eine fließende ist. Die charakteristische Anwendung der Gelatine ist die zu Speisezwecken und zur Herstellung von Folien, Filmen, plastischen Massen aller Art, z. B. in der Photoindustrie und Reproduktionstechnik. Das Hauptanwendungsbereich des Leimes ist

sein Gebrauch als Klebstoff in den Holz verarbeitenden Gewerben. Bei Gelatine ist es demnach vor allem Reinheit, Klarheit und Fähigkeit, feste Gallerten zu bilden, auf die es ankommt, beim Leim die Klebkraft.

Je nach diesen typisierten Anwendungen der Präparate und den in der Praxis weitgehend abgestuften und spezialisierten Forderungen, die man an sie stellt, werden die Prüfverfahren verschieden sein müssen. Doch die wesentlichste Beurteilung richtet sich auf die Bestimmung des Gehaltes an Glutinstanz, als der Substanz, die im Leim und in der Gelatine eigentlich die Trägerin der wertvollen Eigenschaften ist. Die hier zu besprechenden allgemeinen Prüfverfahren sind deshalb bis zu einem gewissen Grade einheitlich als Glutinbestimmungsmethoden zu werten.

Das Wesen der Qualitätsverschlechterung von Gelatine und Leim. Desaggregation des Glutins. Die chemische Konstitution dieser Glutinstanz und ihre bei der Verschlechterung der Qualität von Leim und Gelatine vor allem in Betracht kommende Verwandlung sind noch hypothetisch. Diese schädliche Verwandlung tritt bei längerem Erhitzen der wässrigen Lösungen auf höhere Temperaturen ein, ist also schon bei der Fabrikation bis zu einem gewissen Grade zu erwarten. Sie

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 85 [1925].

soll nicht verwechselt werden mit der noch schädlicheren aber durch passende Wahl der Wasserstoffionenkonzentration beim Verkochen vermeidbaren Hydrolyse der Proteine durch Säuren und Alkalien, bei welcher in wohlbekannter Weise unter Verringerung der Molekulargröße Hauptvalenzen des Proteins zwischen Carboxyl- und Aminogruppen gelöst werden. Die hier zu behandelnde Verwandlung findet auch bei einer für das Glutin „neutralen“ Reaktion, seinem isoelektrischen Punkt, [p_{II} rund 5,0]¹) statt, und besteht in einer irreversiblen, dem Wesen nach unbekannten Teilchenzerkleinerung, ohne daß hauptvalenzchemische Bindungen gelöst werden. Wie der Referent neuerdings in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. O. Graf Triang i nachweisen konnte²), sinkt bei wochenlangem Kochen der Glutinlösungen das Molekularggregatgewicht des Glutins, das in Wasser bei 20° zu rund 90 000 gefunden wurde, wesentlich ab, ohne daß durch Formoltitration (Sörensen), Alkoholtitration (Willstätter, Waldschmidt-Leitz) oder Einwirkung von salpetriger Säure (van Slyke) eine rein chemische Veränderung des Moleküls im Sinne der Aufspaltung von Bindungen nachweisbar wäre. Trotzdem sind die wertvollen Eigenschaften des Glutins, seine Fähigkeit, in wässriger Lösung zu gelatinieren und in dünnen Schichten zu dehnbaren, elastischen Filmen zu erstarren, seine Klebkraft fast völlig verschwunden.

Röntgenspektrographie von Gelatine und Leim. Diese technisch wertvollen Eigenschaften hängen offenbar mit dem Vermögen des intakten Glutinmoleküls zusammen, sich zu langgestreckten, fadenförmigen Moleküllaggregaten zu vereinen, wie sie besonders im Rohstoff, aus welchem das Glutin erschmolzen wird, im natürlichen, gewachsenen Faserkollagen, z. B. der tierischen Sehne, vorliegen. Dehnt man intakte aschefreie isoelektrische Gelatinegele auf 300% und darüber, so zeigen diese bis zur Erhärtung vom Lösungsmittel befreiten Gelstreifen ein Röntgendiagramm, das fast völlig dem Faserdiagramm tierischer Sehnen gleicht³). Zertrümmert man mit einem Hammertschlag solche Gelstreifen, so birst das Gebilde zu einer asbestartigen faserigen Masse⁴). Sowohl das Röntgenbild, das, wie erwähnt, die typische Form eines „Faserdiagramm“ besitzt, als auch die makroskopisch sichtbare Struktur der gedehnten Präparate weisen auf eine faserige Anordnung der Einzelteilchen infolge des Zuges hin. Diese Verkettung der Mizellen zu langgestreckten, durch Zug in der Faserachse parallel orientierten Gebilden deutet auf weitreichende übermolekulare Kräfte zwischen den Molekülen und Molekülverbänden hin. Sie verschwinden offenbar mit der Hitzedesaggregation ebenso wie die Klebkraft.

Eine unmittelbare Differenzierung zwischen unbeführten und in der Qualität geschwächten Glutinpräparaten liefert die Röntgenaufnahme ungedehnter Gelatineblättchen. Die intakte Gelatine zeigt unter anderem einen scharfen peripheren Interferenzring, der durchaus einer Kristallinterferenz entspricht, während die organ-

¹⁾ O. Gerngross u. St. Bach, Biochem. Ztschr. 143, 542 [1923].

²⁾ Vgl. auch H. Pringsheim u. O. Gerngross, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 61, 2090 [1929].

³⁾ J. R. Katz u. O. Gerngross, Naturw. 13, 900 [1925]. O. Gerngross u. J. R. Katz, Kolloid-Ztschr. 39, 182 [1926].

⁴⁾ J. R. Katz u. O. Gerngross, Kolloid-Ztschr. 39, 180 [1926].

nische Substanz⁵) des Leimes mit abnehmender Qualität diese Differenzierung immer schwächer ergibt, wie aus dem Vergleich von Abb. 1 und 2 zu erkennen ist⁶).

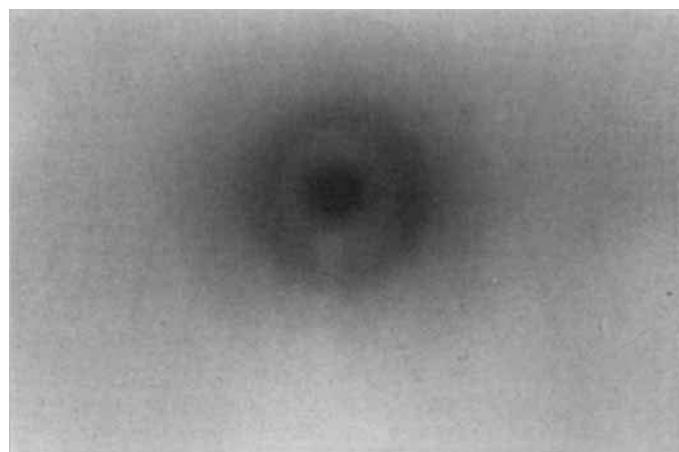


Abb. 1.
Isoelektrische Gelatine.
Belichtet 12 h mit Cu-Strahlung.

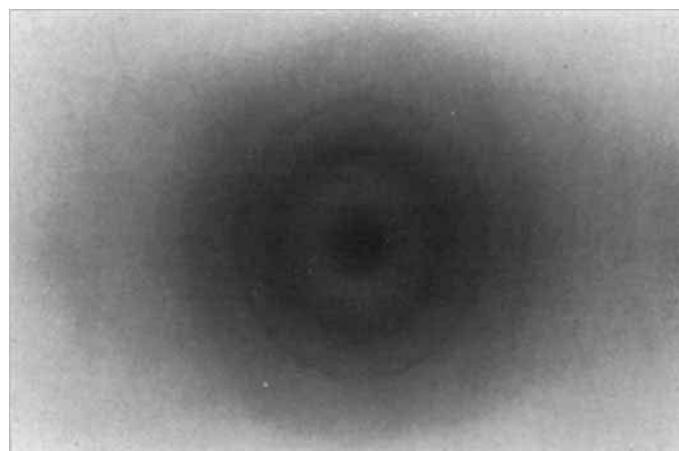


Abb. 2.
Abgebaut Gelatine (53 h auf 100°).
Belichtet 12 h mit Cu-Strahlung.

So vermittelt das Röntgenspektrrogramm eine direkte Qualitätsprüfung, die vorläufig allerdings nur wissenschaftliches und nicht praktisches Interesse besitzt, da man, um differenzierte Bilder zu bekommen, die Präparate bis zu 24 Stunden dem Röntgenlicht aussetzen muß, und da es andere viel raschere und billigere Qualitätsprüfungsverfahren gibt.

I. Bestimmung des Wassergehaltes. Der Wassergehalt für Leime ist in Deutschland durch den Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL) in Berlin mit 17% nach oben begrenzt, obwohl man darüber einig ist, daß noch 18% zulässig wären, ja, daß vielfach ein hoher Wassergehalt bei Tafelleim ein Charakteristikum für gute Qualität ist. So schwankt der Wassergehalt der qualitativ weniger wertvollen Knochen-Tafelleime zwischen 12 und 14%, der der qualitativ höherwertigen Haut-Tafelleime gewöhnlich zwischen 14 und 17%.

⁵⁾ Es ist zu beachten, daß größere Mengen Aschebestandteile Interferenzen geben können, welche aber von den Glutininterferenzen leicht zu unterscheiden sind.

⁶⁾ Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von O. Gerngross u. J. R. Katz; Filmaufnahmen von Dipl.-Ing. P. Köppen, Techn. Hochschule Charlottenburg.

Die fast allgemein übliche und meistens beschriebene Wassergehaltsbestimmung durch Trocknung der gepulverten Präparate hat den Nachteil, daß die Zerkleinerung zwecks Erlangung eines richtigen Durchschnittes mühselig ist, und daß vor allem beim Pulvern Wasserverlust eintritt und Ergebnis und Zeitdauer der Bestimmungen von der Feinheit der Mahlung abhängen. Viel besser ist ein anderes, ebenfalls längst geübtes, im Gegensatz zur „Pulvertrocknung“ als „Soltrocknung“ zu bezeichnendes Verfahren, wie neuerdings durch eingehende Versuche erhärtet wurde. Es besteht darin, daß ein größeres Quantum des zu untersuchenden Leimes in einer bestimmten Menge Wasser gelöst oder eine solche Lösung bekannter Konzentration bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt wird. Man entnimmt dann einen kleinen aliquoten Teil der Lösung, dampft ihn in einer flachen Aluminiumschale von etwa 7 cm Durchmesser zu einem sehr dünnen Film ein, der relativ rasch bei 100 bis 105° getrocknet werden kann⁷⁾). Bemerkenswert ist dabei, daß das Sol-Trocknungsverfahren etwas höhere Werte offenbar dadurch liefert, daß beim Eintrocknen der Lösung wasserdampfflüchtige Stoffe in größerer Menge als beim Pulver-Trocknungsverfahren entführt werden.

Auch die Xylol-Destillationsmethode, z. B. im Apparat nach Aufhäuser (D. R. P. 377 057), zu beziehen durch E. Dittmar u. Vierth, Hamburg 15, scheint anwendbar zu sein.

II. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen. Die starke pH-Abhängigkeit wichtiger Qualitätsmerkmale, vor allem der Viscosität und der Gelatinierungsgeschwindigkeit, ferner aber auch die Kontrolle, ob es sich um ein Präparat handelt, dessen pH-Wert nicht zu weit von der Norm abweicht, machen die Bestimmungen der [H⁺] unerlässlich. Der pH-Wert von Knochenleimen liegt im allgemeinen zwischen 4,8 und 6, von Hautleimen zwischen pH 7 und 8. Gelatine soll womöglich neutral sein. Die Prüfung erfolgt in etwa 1%iger Lösung. Die [H⁺] ändert sich in dem stark gepufferten System nur wenig in den weiten Konzentrationsgrenzen von 0,6 bis 10% Leim- bzw. Gelatinegehalt.

Es zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß wohl Gelatinen potentiometrisch gemessen werden können, wenngleich die konstante Einstellung des Potentials einige Zeit erfordert; Haut- und Knochenleime lassen sich jedoch, wie der Referent fand, überhaupt nicht elektrometrisch bestimmen. Offenbar enthielten alle untersuchten Präparate Stoffe, welche die Einstellung des Potentials verhinderten. Von den colorimetrischen Methoden hat sich die mit den einfärbigen Indikatoren nach L. Michaelis unter Verwendung neuartiger, farbstabiler Indikatorfarbscheiben (gefärzte Komparator-Gläser für Di-Nitrophenol, Para-Nitrophenol und Meta-Nitrophenol der Firma F. Hellige & Co., Freiburg i. B.) besonders bewährt.

III. Glutinfällungsmethoden. Wie in der Einleitung erörtert wurde, ist die hochkolloide Glutinsubstanz der eigentlich wertvolle Bestandteil in Gelatine und Leim. Es wäre ein ideales Prüfverfahren, wenn man quantitativ mit chemischen Methoden die Glutinsubstanz erfassen könnte. Dieses Ziel verfolgen Qualitätsbestimmungen durch Fällung mit Alkohol, mit

⁷⁾ Vgl. über spezielle Ausführungsformen „Zwanglose Mitteilungen“ des DVM. Nr. 13, S. 161 [1929]; O. Gerngross, Collegium 1929, S. 193; Kunstdünger und Leim 26, S. 195 [1929]. E. Sauer, Kunstdünger und Leim 26, S. 113.

Tannin, mit Pikrinsäure, mit verschiedenen anorganischen Salzen, verhältnismäßig umständliche aber dennoch keine zuverlässigen Ergebnisse liefernde Verfahren.

Gute Dienste leistet hingegen bei Gelatine die kürzlich vorgeschlagene, rasch und leicht ausführbare Methode, bei welcher 5 g des Präparates, in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 20 cm³ einer 2-n-Sulfo-Salicylsäure-Lösung versetzt, auf 100 cm³ aufgefüllt werden. Man bestimmt nach zwei Stunden bei 25° die Fällungshöhe in Kubikzentimeter, die mit fallender Qualität der Gelatine abnimmt⁸⁾). Haut- und Knochenleim lassen sich jedoch nach diesem Verfahren nicht vergleichen, da Hautleime ähnlich Gelatine flüssige, viscose Fällungen, Knochenleime hingegen flockige voluminöse Fällungen (vgl. Abb. 3) ergeben. Diese scharfe Unterschiedlichkeit er-

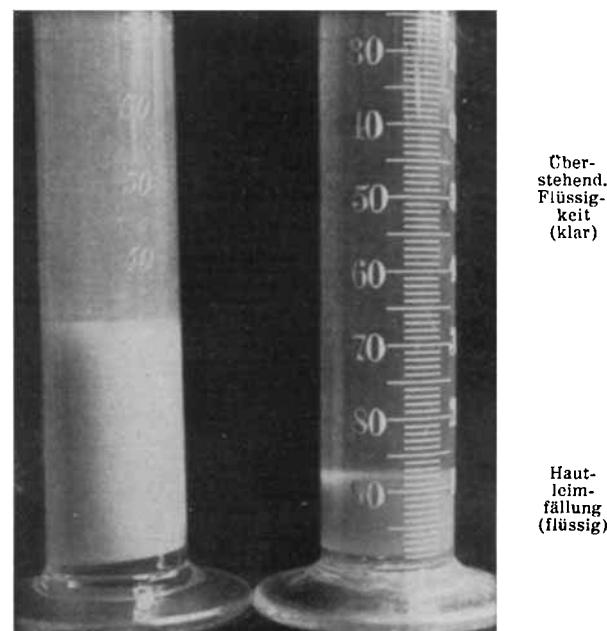


Abb. 3.

möglichst es sogar, die Sulfo-Salicylsäurefällung als ein wertvolles Mittel für rasche und zuverlässige Unterscheidung von Haut- und Knochenleimen zu gebrauchen⁹⁾.

IV. Viscositätsbestimmung. In Deutschland betrachtet man die Viscositätsbestimmung als das am einfachsten und am zuverlässigsten zu ermittelnde Qualitätsmerkmal für Glutinpräparate. Während für Gelatine irgendwelche Abmachungen wegen Konzentration, Temperatur und anzuwendender Apparatur nicht bestehen, werden Leime in 17% „handelsübliche Substanz“ enthaltender Lösung im Englerapparat viscosimetriert, und zwar Hautleime bei 40°, Knochenleime bei 30°. Nimmt man als Durchschnitt in den Handelsprodukten 15% Wasser und 1,5% Asche an, so haben diese Lösungen einen Gehalt von durchschnittlich 14,8% eigentlicher Leimsubstanz.

Die Verschiedenheit der Meßtemperatur bei Haut- und Knochenleimen scheint den Vergleich dieser Präparate untereinander zu erschweren, und zwar in dem Sinne, daß die bei 30° geprüften Knochenleime im Ver-

⁸⁾ Wo. Ostwald u. R. Köhler, Kolloid-Ztschr. 43, 345 [1927].

⁹⁾ O. Gerngross u. H. Maier-Bode, Kolloid-Ztschr. 48, Heft 2, 184 [1929].

gleich zu den bei 40° , also höherer Temperatur, viscosimetrierten Hautleimen höhere Viscositäten vortäuschen. Nun zeigt es sich aber, daß Knochenleime von gleicher Bindekraft wie Hautleime, bei ein und derselben Temperatur gemessen, geringere Viscositäten als diese Präparate anzeigen. Die Viscositäten von Haut- und Knochenleimen sind also an und für sich nicht direkt miteinander vergleichbar, und es hat eine gewisse Begründung, die bei gleicher Bindekraft weniger zähflüssigen Knochenleime bei niedriger Temperatur als die Hautleime zu prüfen, vor allem auch um eine bessere Differenzierung der Knochenleime untereinander zu erhalten. Es wurden daher in einer Sitzung des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM) in Berlin vorgeschlagen, Hautleime bei 40° und Knochenleime billigerweise bei 30 und 40° zu viscosimetrieren. In Deutschland fabrizierte Hautleime haben unter den angegebenen Bedingungen bei 40° Viscositäten von etwa 3 bis 10 Englergraden, Knochenleime bei 40° bloß 1,6 bis 2,6, bei 30° 2,1 bis 4,9 Englergrade. Neben der Engler-Apparatur wurden in Deutschland die Klever-Capillare und der Vogel-Ossag-Apparat mit Vorteil für die Viscositätsbestimmung der Glutinpräparate herangezogen.

V. Gallertfestigkeit. Der Bestimmung der Gallertfestigkeit wird in Deutschland nicht die große Aufmerksamkeit wie in U. S. A. gewidmet. Die außerordentliche Temperaturabhängigkeit der Gallertfestigkeit, die einen genauen, für viele Stunden konstant zu haltenden Thermostaten erfordert, erschwert die exakte Durchführung der Messung in einfacheren Laboratorien. Gut bewährt hat sich das nach einem Vorschlag des Referenten verbesserte Glutinometer von C. Greiner, Neuß a. Rh.¹⁰). (Abb. 4.)

Es besteht im wesentlichen aus dem Stempel, der, im untersten Teil (h) halbkugelförmig ausgebildet, die zu prüfende Leimfläche unter einem bestimmten Gewicht belastet, im mittleren Teil (g) als Zahnstange fungiert und endlich im obersten Teil die Waagschale (f) trägt. Dieser Stempel ist durch ein Gegengewicht (e) ausbalanciert, das mittels einer Schnur und der Rolle (d) mit dem Stempel in Verbindung steht. Die Zahnstange (g) geht durch ein in der Mitte des Gestelles befestigtes Räderwerk und nimmt bei einer Auf- und Abwärtsbewegung einen Zeiger (i) mit, der die Bewegung auf einer in 200

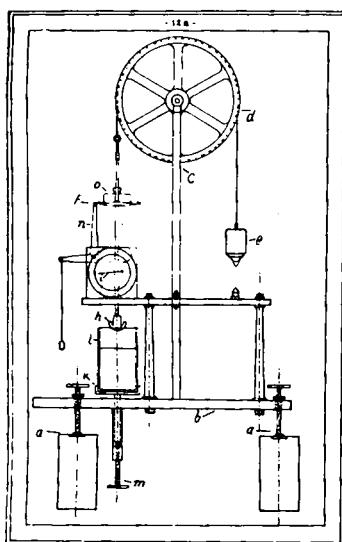


Abb. 4. „Glutinometer“ für die Bestimmung der Gallertfestigkeit in „Greiner-Grade“.

„Greinergrade“ eingeteilten Kreisskala registriert. Einem Greinergrad entspricht ein Einsinken von $\frac{1}{20}$ mm. Unter der Stempelmitte befindet sich eine Platte (k) zur Aufnahme der mit Gallerte gefüllten Gläser (l), die mit einer Mikrometerschraube (m) gehoben und gesenkt werden kann, so daß die Gallertoberfläche beim Beginn des Versuches an den in Nullstellung befindlichen Stempel herangeführt werden kann. Man belastet die Waagschale mit 10, 50, 100, 200 g (o), löst die Arretiervorrichtung (n) aus, und liest die Greinergrade ab. Die Apparatur differenziert außerordentlich fein. Es ist sehr bemerkenswert, daß in den weiten Grenzen von pH 4,4 bis 9,02 die Gallertfestigkeit 10%iger Gele in dieser Apparatur pH-unabhängig ist, was durch viele in verschiedenen Labora-

¹⁰) O. Gerngross, Kolloid-Ztschr. 40, 285 [1926].

torien arbeitende Experimentatoren bestätigt wurde. Es ist möglich, daß die relativ großen Abmessungen des Stempels ($r = 9,75$ mm) und die Kleinheit des die Gallerte aufnehmenden Gefäßes (innerer Durchmesser = 47 mm) Ursache dieser nicht unerwünschten Erscheinung sind.

Mit dieser Apparatur wurde an 13 verschiedenen, aus Chromlederfallspänen gewonnenen Lederleimen erwiesen, daß solche Leime im Vergleich zur Viscosität eine auffallend erhöhte Gallertfestigkeit besitzen, der keineswegs eine entsprechend erhöhte Klebkraft entspricht.

Endlich sei erwähnt, daß es gelingt, aus dem Ein-dringsmodul, den man mit der Apparatur feststellen kann, den Elastizitätsmodul der Dehnung E_D abzuleiten, so daß man hier wohl das erste Mal die Gallertfestigkeit, die eine technische Apparatur angibt, auf absolutes Maß zu bringen imstande ist. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß offenbar das in Amerika für exakte Gallertfestigkeitsbestimmungen herangezogene, allerdings viel kompliziertere und kostspieligere Bloom-Gelometer für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls der Dehnung geeigneter sein dürfte¹¹⁾.

VI. Schmelzpunktsbestimmung. Nach eingehenden Versuchen einer größeren Zahl von Bearbeitern hat sich das folgende Verfahren als besonders praktisch sowohl für Gelatine als auch für Leim erwiesen¹²⁾. (Abb. 5.)

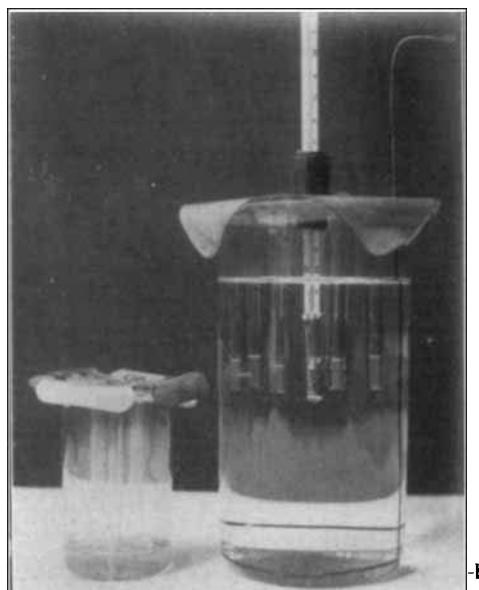


Abb. 5. Schmelzpunktsbestimmung von Gelatine und Leim.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man Glasröhrchen von 8 cm Höhe und etwa 4 mm l. W. Die Röhren sind am oberen Ende umgebördelt, so daß sie beim Durchstecken durch einen gelochten Blechdeckel hängen bleiben. Ein Becherglas a von etwa der Höhe der Glasröhrchen, das einen solchen Deckel besitzt, wird möglichst genau 10 mm hoch mit der 15 Minuten auf etwa 40° gehaltenen Gelatine- bzw. Leimlösung bestimmter Konzentration (10—20%ige Sole) gefüllt. Man steckt nun in senkrechter Lage drei der Glasröhrchen ein und bewahrt das Becherglas möglichst horizontal

¹¹) H. Mendel, Über die Gallertfestigkeit von Gelen, insbesondere von Haut-, Chromleder- und Knochenleim und ihre Beziehung zur Viscosität der Präparate. Diss. T. H. Berlin 1929; Chem.-Ztg. 53, 591 [1929].

¹²) Zwanglose Mitteilungen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik 1929, S. 164.

6 h bei 6 bis 7° auf. Dabei bildet sich ein Gallertpfropfen von etwa 10 mm Höhe in den Röhrchen, welche mit dem Pfropfen vorsichtig aus dem erstarrten Gel herausgezogen werden.

Ein zweites größeres Becherglas b, das mit einem Deckel versehen ist, der in der Mitte ein Loch für das Thermometer, konzentrisch darum sechs Löcher für die mit Gelatine oder Leim präparierten Röhrchen und seitlich ein Loch für den Rührdraht besitzt, wird mit Wasser bis nahezu an den oberen Rand gefüllt.

Man hängt nun je drei der mit derselben Gelatine präparierten Glasröhren, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, in die sechs Löcher des Deckels des Gefäßes b und erwärmt langsam unter Rühren derart, daß für eine Temperatursteigerung von 1° genau 1 Minute nötig ist. Wenn die Gallerter schmilzt, wird sie in den Röhrchen durch den Wasserdurchdringung in die Höhe gehoben und die Temperatur in diesem Moment abgelesen. Versuche, das Wasser im Gefäß b durch eine organische Flüssigkeit (CCl_4) zu ersetzen, ergaben, daß Wasser gleichmäßige und besser feststellbare Werte liefert.

Auch die einfache Tropfpunktsbestimmung im „Tropfpunktsbestimmer nach Ubbelohde“¹³⁾ unter Anwendung 15%iger Gele, die vorher 2 Stunden bei 0° aufbewahrt wurden, hat sich als anwendbar erwiesen.

VII. Glutinbestimmung auf Grund der Gelatinierungsgeschwindigkeit. „Erstarrungszeitzahlen.“ Diese neuartige Methode¹⁴⁾ ist Gegenstand eingehender Prüfung eines großen Kreises von Bearbeitern im Schoße des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, Berlin, gewesen¹⁵⁾. Man mißt dabei die Gelatinierungsgeschwindigkeit der auf pH 7–7,5 gebrachten Gelatine- bzw. Leimlösung, die man so weit verdünnt, daß die Erstarrung zwischen 20 und 30 Minuten bei 15° eintritt. Als Gelatinierungspunkt wird der Moment betrachtet, bei welchem die in Reagensgläsern be-

¹³⁾ Erhältlich bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 65, Scharnhorststraße 22.

¹⁴⁾ Lenk, Collegium 1926, 572. Der Vorschlag, die nach dieser Methode gewonnenen Werte „Erstarrungszeitzahlen“ zu nennen, stammt von Prof. J. Eggert.

¹⁵⁾ Zwanglose Mitteilungen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik 1929 I. c.

findlichen Gallerter beim Umstülpen der Gläser keine Durchbiegung des Meniskus mehr zeigen. Man berechnet alsdann die „Erstarrungszeitzahl“ in Prozenten aus der Formel $g = -0,55x + 1,8$, wobei x den Logarithmus der Minutenzahl bedeutet. Aus der angewandten Verdünnung der Lösung des Präparates, bei welcher die Erstarrungszeit gemessen wurde, läßt sich alsdann die „Glutinkonzentration“ als Qualitätsmaß errechnen. Diese ohne besondere Apparatur durchführbare neue Methode besitzt ohne Zweifel einen gewissen Wert.

VIII. Fugenfestigkeitsprüfung. Es ist sattsam bekannt, daß die Prüfung der Festigkeit der Leimfuge, welche eigentlich das unmittelbare Maß für die Qualität des Leimes vorstellt, großen objektiven Schwierigkeiten begegnet. Die größte dürfte wohl diejenige sein, daß die Leimkraft auch weitgehend von dem zu verleimenden Material und nicht nur von der Qualität des Leimes abhängig ist. Als die zuverlässigste Methode kann derzeit die Rudeloffsche Methode¹⁶⁾ bezeichnet werden, bei welcher nach einer genauen Vorschrift Rotbuchenklötzchen bestimmter Abmessungen verleimt und durch eine Kraft, die senkrecht zur Fuge angreift, zerrissen werden.

Tatsächlich ergab sich nun, daß in der Bewertung von 15 verschiedenen Leimen, die in der Arbeit des wiederholt erwähnten Leimprüfungsausschusses in verschiedenen Laboratorien auf Viscosität, Gallertfestigkeit, Schmelzpunkt und „Erstarrungszeitzahlen“ geprüft wurden, eine lückenlose Übereinstimmung herrschte; die Graduierung einiger dieser Leime nach der Fugenfestigkeit zeigte hingegen gewisse Abweichungen von dem allgemeinen Ergebnis. Es handelte sich dabei vor allem um einen Knochenleim, der in Anbetracht der Wichtigkeit dieses Befundes wiederholt vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem geprüft wurde. Wenn es sich bei diesem Fall auch um eine seltene Anomalie zu handeln scheint, so zeigt er doch die Grenzen dessen an, was die „Kurzprüfverfahren“ für die Bewertung der Bindekraft der Leime leisten können.

[A. 115.]

¹⁶⁾ M. Rudeloff, Mitt. a. d. Staatl. Materialprüfungsamt 36, 2 [1918]; 37, 33 [1919].

Über die Verwendung der Abbeschen Zahl zur refraktometrischen Konstitutionsermittlung flüssiger organischer Verbindungen.

Von Dr. W. BIelenberg.

Chemische Abteilung des Braunkohlenforschungsinstitutes der Bergakademie Freiberg i. Sa.

(Eingeg. 29. April 1929.)

Die Spektrochemie organischer Verbindungen bedient sich in der Hauptsache

1. der Molekularrefraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Dichte}}$
2. der Molekulardispersion $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \cdot \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Dichte}}$
oder
3. des molekularen Brechungskoeffizienten $\text{Mol.-Gew.} \cdot n_D^{20}$.

Diese Ausdrücke enthalten sämtlich das Molekulargewicht, dessen Größe also entweder bekannt sein oder ermittelt werden muß. Wenn auch diese Bestimmung keine sonderlichen Schwierigkeiten bereitet, so erfordert sie immerhin einen fühlbaren Zeitaufwand. Für die schnelle Orientierung, z. B. bei der Untersuchung flüssiger Brennstoffe, würde eine Formel, welche die Kenntnis des Molekulargewichts nicht voraussetzt, den Vorzug

verdienen, wofür sie in ähnlichem Maße wie die genannten einen Einblick in die Konstitution gestattet.

Darmois¹⁾ hat nun

4. die spezifische Dispersion $\frac{n - n'}{\text{Dichte}}$

vorgeschlagen, die in erster Linie von ihm für die Untersuchung von Erdölfraktionen vom $Kp. < 150^\circ$ vorgesehen ist. Sie hat nach seinen Angaben für die einzelnen homologen Reihen verschiedene, aber jeweils nahezu konstante Größe und beträgt für

gesättigte aliphatische K-W-Stoffe . . .	$156 \cdot 10^{-4}$
gesättigte cyclische K-W-Stoffe	$154 \cdot 10^{-4}$
ungeättigte aliphatische K-W-Stoffe	
mit 1 Doppelbindung	$190 \cdot 10^{-4}$
mit 2 Doppelbindungen	$225 \cdot 10^{-4}$
aromatische K-W-Stoffe	$300 \cdot 10^{-4}$

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 171, 952 [1920].