

## Studien über das Gel der Kieselsäure.

Von Robert Schwarz (Freiburg i. Breisgau). (Eingegangen am 9. Oktober 1920.)

In den letzten Jahren habe ich eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen, die sich mit dem Auflösungsprozeß der Kieselsäure in wässrigem Ammoniak beschäftigen. Die Resultate, aus denen sich unter anderem die Existenz von Ammoniumsalzen der Kieselsäure ergibt, sind in einer Anzahl von Abhandlungen<sup>1)</sup> wiedergegeben worden. Bei einer Materie wie der Kieselsäure zeigten sich nun, wie nicht anders zu erwarten, bei fortschreitender Beschäftigung auf diesem Gebiete mehr und mehr solche Probleme, die weniger rein chemischen als vielmehr kolloidchemischen Charakter besitzen. Aus diesem Grunde scheint es gegeben, an dieser Stelle eine zusammenfassende Diskussion der bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen vorzunehmen. Die teilweise recht umfangreichen Tabellen mit den Versuchsdaten sind im Interesse der Raumersparnis hier nicht noch einmal wiedergegeben. Ihretwegen sei auf die genannten Veröffentlichungen hingewiesen.

\* \* \*

Daß sich wasserhaltige Kieselsäure in Ammoniakwasser zu lösen vermag, ist bereits frühzeitig festgestellt<sup>2)</sup> und von mehreren Autoren weiterhin bestätigt worden<sup>3)</sup>. Bei allen Bestimmungen dieser Art handelte es sich freilich stets nur um die Feststellung derjenigen „löslichen“ Kieselsäure, die ein gewöhnliches Papierfilter zu passieren vermochte. Aus solchen Versuchen geht naturgemäß niemals hervor, ob die Auflösung auf der Bildung eines Ammoniumsilikates beruht. Diese Möglichkeit ist zwar vorhanden, ebensogut konnte aber lediglich eine Peptisation zum Hydrosol eingetreten sein. Und in der Tat lehrt denn auch schon die Betrachtung solcher Lösungen mit dem bloßen Auge, daß bei dem Prozeß in erheblicher Menge kolloide Kieselsäure gebildet wird.

Durch Verfolgung des Lösungsvorganges an Hand von Leitfähigkeitsmessungen<sup>4)</sup> zeigt sich nun aber, daß das Leitvermögen des Ammoniaks eine beträchtliche Zunahme erfährt,

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 2358 (1916), 52, 601 (1919); 53, 1, 1509 (1920).

<sup>2)</sup> Karsten, Pogg. Ann. 6, 357 (1826).

<sup>3)</sup> Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl. III, 1, S. 177.

<sup>4)</sup> Ueber die ersten Versuche in dieser Richtung vgl. E. H. Kanter, Diss. (Erlangen 1902), siehe auch E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem 9, 683.

mithin bis zu einem gewissen Grade ionen-disperse Kieselsäure gebildet wird, und zwar in solcher Menge, daß ihre Wirkung in bezug auf das Leitvermögen den hemmenden Einfluß der ebenfalls entstehenden kolloiden Teilchen erheblich überwiegt.

Als Ausgangsmaterial dienten für meine Versuche Kieselsäure-Gele und -Sole, die durch Zersetzung von Natriumsilikat, Siliziumfluorid, Siliziumchlorid und Siliziumwasserstoff gewonnen wurden. Auch die bei der Umsetzung von Dioxo-disiloxan mit Ammoniak entstehende Kieselsäure wurde in den Bereich der Untersuchungen einbezogen. Für die Reinigung diente das Dialysierverfahren.

Es wurde hierfür ein mit Kolloidmembran versehener Dialysator verwendet. Im inneren Gefäß kreiste zur Beschleunigung des Prozesses ein Rührer. Es ließen sich so innerhalb von acht bis zehn Tagen bei den aus Siliziumtetrachlorid hergestellten Gelen auch die letzten analytisch nachweisbaren Spuren von Chlor entfernen. Die Prüfung erfolgte in der Weise, daß das Gel in Natronlauge aus Natrium gelöst wurde, die Lösung mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt wurde. Es wurde das für rein befundene Gel dann noch weiter einige Tage der Dialyse überlassen. Als ein Beweis dafür, daß hier nun wirklich elektrolytfreie Kieselsäure vorliegt, kann die Tatsache angesehen werden, daß das molekulare Leitvermögen der mit solcherart gereinigten Gelen hergestellten Ammoniumsilikatlösungen völlig mit demjenigen von Lösungen übereinstimmt, die durch direkte Umsetzung des Ammoniaks mit Siliziumwasserstoff gewonnen wurden und bei denen die Anwesenheit eines Elektrolyten ausgeschlossen ist.

Von ebenso großer Bedeutung wie die Reinheit der Kieselsäure war für die Erzielung einwandfreier Ergebnisse die Indifferenz des Gefäßmaterials. Für alle Umsetzungen und Messungen in ammoniakalischer Lösung wurden Quarzglasgefäße benützt. Das Alkali des gewöhnlichen Glases ruft, wie später noch gezeigt wird, ganz erhebliche Störungen hervor. Quarzglas wird, wie analytische Untersuchung und Messung des Leitvermögens ergab, von Ammoniak der hier benützten Konzentration (3 n) nicht angegriffen.

Was das äußere Gepräge der Reaktion Ammoniumhydroxyd-Kieselsäure anlangt, so stellt sie eine langsam verlaufende Zeitreaktion dar. Ihre Geschwindigkeit hängt im wesentlichen vom Wassergehalt und der Zerteilungsform des Kieselsäurehydrates ab. Sie ist am größten bei Solen, wo sie in etwa zwölf Stunden beendet ist; bei Gelen schwankt sie je nach dem Wassergehalt von 12—200 Stunden, sie beträgt bei einem Hydrat mit 13 Proz. Wasser etwa 75 Stunden. Wesentlich geschwinder, nämlich innerhalb weniger Minuten verläuft die Reaktion solcher Siliziumverbindungen, die sich — wie z. B. das Dioxo-disiloxan<sup>5)</sup> — unter Wasserstoffentwicklung in Ammoniak zu Ammoniumsilikat umsetzen.

Es gelang nun infolge der Langsamkeit des Prozesses schrittweise den jeweiligen Zustand der Lösung zu verfolgen und festzustellen, wie weit in bestimmten Zeitabständen die Kieselsäure zum Sol peptisiert und wie weit als Salz zum molekulardispersen Zustand gelöst war.

Für die Bestimmung des Verhältnisses der kolloidisierten zur wahrhaft gelösten Kieselsäure diente die Tatsache, daß die kolloiden Teilchen gewöhnliche Papierfilter durchlaufen, durch die Zsigmondy'schen Ultrafilter höchster Feinheit aber vollkommen zurückgehalten werden. Das Verfahren war demnach folgendes:

Die Umsetzung des Kieselsäurehydrates mit Ammoniak erfolgte in einem gleichzeitig zur Messung der Leitfähigkeit dienenden Quarzglasgefäß. Die Zunahme des Leitvermögens wurde bis zu einer bestimmten Zeit messend verfolgt, unmittelbar nach der letzten Messung wurde die Lösung zunächst durch ein Papierfilter, dann weiter durch ein Membranfilter höchster Feinheit (Nr. 1200 von E. de Haen) filtriert. Auf diese Weise ließ sich die wahrhaft gelöste, die kolloid gelöste Menge und der unlösliche

<sup>5)</sup> Siliko-Ameisensäureanhydrid. Vgl. Nomenklatur der Siliziumverbindungen bei A. Stock, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 108 (1916).

Rückstand in jedem beliebigen Augenblicke der langsam verlaufenden Reaktion bestimmen. In einem Falle wurde beispielsweise der nach 8, 24, 48, 95 Stunden Versuchsdauer jeweils erreichte Zustand auf diese Art ermittelt und es zeigte sich, daß die im Ultrafiltrat befindliche Kieselsäuremenge bis zur Erreichung eines Maximums ständig größer wird, die in kolloider Lösung vorhanden gewesene Kieselsäuremenge dagegen bis zur Erreichung eines Minimums ständig kleiner wird. (Vgl. Tabelle I.) Da somit die wahrhaft gelöste Menge auf Kosten der kolloiden Kieselsäure wächst, kann man folgern, daß die Bildung der letzteren, die Peptisation der primäre Vorgang ist, dem als sekundärer die Salzbildung bzw. die Entstehung molekulardisperser Kieselsäure sich anschließt.

Was die Zunahme des Leitvermögens des hier stets benützten 3n-Ammoniaks bei dem Auflösungsprozeß anlangt, so beträgt sie — abgesehen von später zu besprechenden Ausnahmen — bei 18° für 0,1 g wahrhaft gelöste, d. h. im Ultrafiltrat ermittelte SiO<sub>2</sub> 0,00075 rezipr. Ohm. Mit anderen Worten ist also der Quotient  $\Delta k/m = 75 \cdot 10^{-4}$ . Dieser Quotient, Q genannt, wird in gleicher Größe erhalten, ob das zur Umsetzung benützte Kieselsäurehydrat durch Hydrolyse von Siliziumfluorid, -chlorid, Natriumsilikat oder auch Siliziumwasserstoff entstanden ist. Er bleibt auch dann, wenn man die einmal entstandenen Lösungen sich monatelang selbst überläßt, stets konstant. Irgendwelche nachträgliche Veränderungen scheinen sich somit in den Salzlösungen, die ja stets noch einen Ueberschuß an Ammoniak enthalten, nicht abzuspielen. Anders dagegen liegen die Verhältnisse, wenn vor der Umsetzung mit Ammoniak das Kieselsäurehydrat irgendwelchen Einflüssen unterworfen ist.

Hierher gehören insbesondere der freiwillige oder durch Erhitzen hervorgerufene Wasserverlust und die Alterung des Kieselsäuregels.

Tabelle I.  
Kieselsäuregel mit 12,7 Proz. Wassergehalt. 0,1500 g in 80 ccm 3n-NH<sub>3</sub>, T=18°.

Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Gelöste SiO <sub>2</sub> im Ultrafiltrat	Ungelöst g	Kolloid gelöst g	In Prozenten		
					gelöst	ungelöst	kolloid gelöst
1	8	0,0456	0,0195	0,0239	30,6	53,4	16,0
2	24	0,0688	0,0611	0,0209	46,2	41,0	12,8
3	48	0,0842	0,0484	0,0164	56,5	32,5	11,0
4	95	0,0952	0,0417	0,0121	63,9	28,0	8,1

Was zunächst die durch Erhitzen erzielte Wasserabgabe anbetrifft, so hat sie eine Verkleinerung des Quotienten  $Q$  zur Folge. Jedoch sinkt dieser Wert nicht kontinuierlich mit gleichmäßig abnehmendem Wassergehalt, sondern bleibt bis zu einem bestimmten Punkt konstant, um dann sprunghaft zu einer neuen Stufe abzusinken. Von den zahlreichen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen sei hier eine Reihe wiedergegeben, die mit einem Gel aus Siliziumtetrachlorid ermittelt wurde. (Tabelle II.)

Tabelle II.  
Gel aus Siliziumchlorid.

Wassergehalt des Gels	$Q \cdot 10^4$
89,0	76
Sol	74
16,0	70
8,5	70
4,5	46
1,0	42
(500%) 0,0	30
(1000%) 0,0	0

Die Zahlen zeigen, daß die wasserreichen Gele — ebenso auch die Sole — von höchstem Wassergehalt bis herab zu einem Wassergehalt von etwa 15 Proz. den  $Q$ -Wert 70—75 ergeben, daß bei weiterer Verminderung des Wassergehaltes bis zu etwa 2 Proz. der  $Q$ -Wert sich um 50 bewegt, um schließlich bei stark entwässerten Gelen mit 0,5—2 Proz. Wasser auf Werte unter 30 und 25 herabzusinken. Wird die Entwässerung durch starkes Glühen endlich vollkommen, so erlischt schließlich die Löslichkeit und damit auch die Erhöhung der Leitfähigkeit. Es ist zu bemerken, daß einmal bis zu einem bestimmten Grade entwässerte Gele, deren Wassergehalt nachträglich durch Quellung wieder stark erhöht wurde, auch dann stets den ihrem ursprünglichen Wassergehalt entsprechenden niederen Wert für  $Q$  beibehalten und nicht den dem neuerworbenen, hohen Wassergehalt entsprechenden Wert liefern. Nachträgliche Wasseraufnahme vermag also die Veränderungen, die die Kieselsäure durch Wasserungsverlust einmal erlitten hat, nicht wieder rückgängig zu machen.

Außer dem Wassergehalt hat auch das Alter des Kieselsäuregels einen Einfluß auf die Größe des Wertes von  $Q$ . Mit Hilfe der Umsetzung in wässrigem Ammoniak und der Ermittlung der Leitfähigkeit der entstehenden Ammoniumsilikatlösungen gelang es, die Er-

scheinung des Alterns des Kieselsäuregels zu verfolgen. Es wurde ein wasserreiches Gel, das durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid entstanden war, und eine gleichmäßig durchsichtige, fast wasserklare Gallerte darstellte, der Alterung ohne künstliche Wasserentziehung überlassen. Als Nullpunkt galt die Beendigung des Dialysierprozesses, wo das Gel durch Abfiltrieren vom umgebenden Wasser befreit wurde. Sein Wassergehalt betrug in diesem Augenblick 95 Proz. Es wurde unter Luftabschluß in einem Exsikkator ohne Trocknungsmittel aufbewahrt. Der Wert für  $Q$  ergab sich am frischen Präparat wie erwartet zu 70. Als das Gel 22 Tage alt geworden war, hatte es noch 91 Proz. Wasser, also nur 4 Proz. verloren. Dagegen ergab sich aus der Löslichkeit und Leitfähigkeit in Ammoniak der Wert  $Q = 48$ . Nach weiteren 6 Tagen zeigte das Gel die Erscheinung des Umschlags, es wurde kreideartig weiß. Eine jetzt vorgenommene Bestimmung ergab den  $Q$ -Wert = 28. Der Wassergehalt war in diesem Zeitpunkte noch immer sehr hoch, er betrug 83 Proz.

Da ein Teil des Präparates nicht umgeschlagen war, sondern rein äußerlich unverändert erschien, wurde an ihm wiederum eine Bestimmung des  $Q$ -Wertes vorgenommen und es ergab sich, daß in diesem klaren, nicht zum Umschlag geneigten Gele der Wert gleich dem ursprünglichen, für junge, wasserreiche Gele charakteristischen, nämlich gleich 75 geblieben war. Der Wassergehalt war noch immer recht beträchtlich, er betrug 75 Proz. Als nach einer sehr langen Zeit, nach 57 Tagen, auch dieser Teil des Gels den Umschlag erfuhr, wurde eine abermalige Bestimmung gemacht. Nun ergab sich auch hier der niedrige, an dem ersten Teile nach dem Umschlag ermittelte Wert  $Q = 30$ .

Das stufenweise Absinken der Leitfähigkeit sowohl bei der Wasserentziehung durch Erhitzen wie bei der Alterung ohne wesentlichen Wasserverlust läßt sich dadurch erklären, daß das  $SiO_2$ -Molekül Veränderungen erleidet, die als Polymerisation oder Kondensation anzusprechen sind und die auch bei der nachträglichen chemischen Umsetzung, in diesem Falle also der Salzbildung mit Ammoniumhydroxyd erhalten bleiben, indem sich hierbei jeweils entsprechend der erreichten Polymerisationsstufe des Kieselsäureanhydrids die zugehörigen Polysilikate bilden.

Hierbei ist besonders beachtenswert, daß der im Laufe der Alterung auftretende Umschlag das äußere Kennzeichen für die Erreichung einer weiteren Polymerisationsstufe ist, wobei es natür-

lich zunächst unbewiesen bleibt, ob die molekularen Veränderungen eine direkte Ursache für das Zustandekommen des Umschlags bilden. Insofern scheint dieses nicht der Fall zu sein, als nämlich der Umschlag dann nicht von einem Absinken des  $Q$ -Wertes begleitet ist, wenn er in sehr kurzer Zeit, etwa in zwei Tagen, dadurch herbeigeführt wird, daß man dem Gel überkonzentrierter Schwefelsäure das Wasser entzieht. Es bleibt in solchen Fällen  $Q = 75$ , d. h. eine Alterung hat noch nicht stattgefunden, obwohl bereits Wasserabgabe erfolgte und der Umschlag eingetreten war.

Wir werden also an der z. Zt. gültigen Erklärung des Umschlags festhalten: Der rein äußerliche Vorgang beruht auf der Bildung winziger Hohlräume, die mit Wasserdampf bzw. Luft gefüllt sind. Dieses Gemisch hat einen anderen Brechungsexponenten als das umgebende Gemisch Kieselsäure-flüssiges Wasser.

Möglich wäre auch, daß das Eintreten des Umschlags und die Erreichung der Polymerisationsstufe mit dem  $Q$ -Wert 25 nur ein zufälliges Zusammentreffen wäre. Sehr wahrscheinlich scheint mir das nach unseren Versuchen allerdings nicht, sofern man eben nur den „freiwillig“ eintretenden Umschlag in Betracht zieht, der bei noch sehr hohem Wassergehalt erst in vorgerücktem Alter des Geles eintritt. Es mag daran erinnert werden, daß van Bemmelen den Umschlag durch eine Umwälzung im Bau des Gels, eine neue Koagulation oder Gelbildung zu erklären versuchte. Gegen diese Auffassung sprach sich Bütschli<sup>6)</sup> aus, indem er hervorhob, daß diese Koagulation durch Wasserzusatz beliebig wieder rückgängig gemacht und beim Eintrocknen beliebig wieder hervorgerufen werden könne. Aus unserem Befunde folgt nun, daß bei dem langsam alternen Gele der Umschlag doch von einer „Umwälzung“ im Bau, allerdings in anderer Hinsicht als van Bemmelen annahm, begleitet sein kann, und zwar einer solchen, die, wie oben hervorgehoben wurde, durch nachträgliche Wasseraufnahme nicht wieder rückgängig gemacht zu werden vermag. Denn wie schon betont, ändert sich der einmal erreichte  $Q$ -Wert nicht wieder, wenn auch der Wassergehalt später künstlich wieder vergrößert wird.

Die Größe des Quotienten  $Q$  hängt außer vom Wassergehalt und den eben besprochenen Erscheinungen des Alterns auch noch von der

Entstehungsbedingung des Kieselsäuregels ab. Wir fanden, daß bei der Hydrolyse des Siliziumfluorides mit Wasser von  $100^{\circ}$  ein Gel gebildet wird, das in vielen Eigenschaften sich erheblich von dem normalen Gel, wie es aus dem Fluorid oder Chlorid bei  $0^{\circ}$  oder Zimmertemperatur entsteht, unterscheidet. Dieses Gel liefert in sehr wasserreichem und frischem Zustande den  $Q$ -Wert = 25, gealtert oder künstlich entwässert den Wert 13. Hier liegt also vermutlich von vornherein eine höher polymerisierte Form der Kieselsäure vor, die unter denselben Einflüssen, wie sie oben für die gewöhnliche Kieselsäure gekennzeichnet wurden, auch dieselbe Art der Veränderung erleidet.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich diese „b-Kieselsäure“ von der gewöhnlichen „a-Säure“ durch ihr geringeres Reaktionsvermögen gegenüber Flußsäure und Alkalilauge. Beispielsweise wird von fünfprozentiger NaOH bei  $18^{\circ}$  die a-Säure in 2 Stunden bis auf 5 Proz. gelöst, wogegen die b-Säure fast unlöslich ist, von ihr verbleibt ein Rückstand von 83 Proz.

Sehr viel geringer ist auch das Adsorptionsvermögen der b-Säure gegenüber Methylenblau. Die gewöhnliche Kieselsäure wird, wie bekannt, durch den Farbstoff schön dunkelblau angefärbt, die b-Säure dagegen bekommt nur einen ganz schwachen hellblauen Schimmer.

Das Verhalten der b-Säure erinnert in gewisser Hinsicht an die b-Zinnsäure, die der a-Zinnsäure gegenüber ähnliche Unterschiede aufweist. Es sei daran erinnert, daß Mecklenburg<sup>7)</sup> durch Eingießen von Stannisulfat in Wasser von  $100^{\circ}$  eine typische b-Zinnsäure erhielt, die sich ebenso wie die unter ähnlichen Bedingungen erhaltene b-Kieselsäure durch ihr geringeres Absorptionsvermögen und ihre kleinere Reaktionsfähigkeit gegenüber Salzsäure von der a-Säure unterscheidet. Mecklenburg erklärt das verschiedene Verhalten der beiden Formen durch die verschiedene Größe der Primärteilchen. Im Sinne dieser Theorie werden wir ohne Bedenken auch für die b-Kieselsäure größere Primärteilchen annehmen können, um den Unterschied im Verhalten gegenüber der gewöhnlichen Kieselsäure zu erklären.

Was die mittelst der geschilderten Reaktionen entstehenden Ammonium-Silikatlösungen selbst anbetrifft, so sind sie nach der Ultrafiltration vollkommen klar. Sie zeigen das

<sup>6)</sup> O. Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur der Kieselsäuregeällten (Heidelberg 1909), 370.

<sup>7)</sup> W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 207 (1912).

Tyndallphänomen nicht und sind unbegrenzte Zeit haltbar. Ihre Leitfähigkeit verändert sich nicht, es tritt also keine nachträgliche Bildung kolloider Kieselsäure durch Hydrolyse ein. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die entstandene

Verbindung kein einfaches Silikat, sondern eine komplexe Verbindung darstellt.

Ueber Untersuchungen, die sich mit dieser Frage befassen, wird demnächst gesondert berichtet werden.

## Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure.

Von Robert Wintgen (Göttingen) und Karl Krüger (Bonn).

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

Die Fähigkeit der Gelatine und der Eiweißkörper im allgemeinen, Salzsäure zu binden, ist bereits häufig untersucht worden. Von neueren Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, seien die Veröffentlichungen Pauli's und seiner Schüler (s. u.), die von Procter (s. u.) und Jacques Loeb<sup>1)</sup> genannt. Wo. Pauli<sup>2)</sup> hat die Ergebnisse seiner diesbezüglichen umfangreichen und bedeutamen Untersuchungen in der kürzlich erschienenen ersten Hälfte seiner Kolloidchemie der Eiweißkörper zusammengefaßt. Eine Zusammenstellung der älteren Literatur findet sich bei R. Höber<sup>3)</sup> und T. B. Robertson<sup>4)</sup>. Da zur Untersuchung der Bindung von Elektrolyten an Eiweißkörper die gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel wegen Störung des Gleichgewichts in der Regel nicht anwendbar sind, werden neuerdings hauptsächlich physikalisch-chemische Methoden zur Bestimmung der ungebundenen Salzsäure bzw. der Konzentration der freien Wasserstoffionen angewandt. Von diesen Methoden verdient die heute allgemein übliche Methode der Gasketten zweifellos vor allen andern den Vorzug. Wir haben bei schon einige Jahre zurückliegenden, anfänglich mit einem andern Ziel unternommenen Untersuchungen, über die der eine<sup>5)</sup> von uns seinerzeit kurz berichtete, uns der Methylzetatkatalyse bedient. (F. A. Hoffmann<sup>6)</sup> und O. Cohnheim<sup>7)</sup> maßen die

Wasserstoffionenkonzentration in Salzsäure-Gelatinegemischen mit Hilfe der Katalyse der Rohrzuckerinversion.)

Die Gelatine (Marke Non plus ultra) stammte aus den Deutschen Gelatinewerken A.-G. in Höchst am Main. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der lufttrocknen Gelatine wurde sie bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wasserverlust in Proz. 17,27 und 17,23, im Mittel 17,25. Die folgenden Angaben beziehen sich der Einfachheit halber, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, stets auf lufttrockne Gelatine. Der Aschengehalt betrug 1,66 Proz. Die Gelatine reagiert schwach sauer, 1g in CO<sub>2</sub>-freiem Wasser gelöst verbrauchte mit Phenolphthalein als Indikator (Umschlag unscharf) 3,34; 3,66; 3,32; 3,69, im Mittel 3,51 ccm 0,05 n NaOH. Diese Azidität, die natürlich bei den Titrationen der späteren Messungen mit zum Ausdruck kommt, ruft selbst keine Beschleunigung der Esterverseifung hervor, wie aus folgenden Vergleichsversuchen ersichtlich. 2 ccm einer fünfprozentigen bei 25,0° im Thermostaten stehenden Methylzetalösung verbrauchten nach

0	23	286	630	1540	Stunden
0,00	0,01	0,82	3,14	13,51	ccm
0,05 n NaOH. 2 ccm derselben Lösung, aber unter Zusatz von 2 Proz. Gelatine verbrauchten unter denselben Bedingungen nach					
0	23	286	630	1540	Stunden
0,15	0,15	0,19	0,28	0,41	ccm

0,05 n NaOH. Der Gelatinezusatz scheint also im Gegenteil bemerkenswerter Weise eine beträchtliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorzurufen.

Die Versuchsanordnung für unsere Messungen war folgende<sup>8)</sup>:

In einem 100 ccm fassenden Meßköhlchen wurden 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 und

<sup>8)</sup> Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1900), 524.

<sup>1)</sup> Jacques Loeb, Journ. of Gen. Physiol. 1, 237, 363 (1919).

<sup>2)</sup> Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper, I. Hälfte (Dresden u. Leipzig 1920).

<sup>3)</sup> R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 4. Aufl. (Leipzig u. Berlin 1914)

<sup>4)</sup> T. B. Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine (Dresden u. Leipzig 1912).

<sup>5)</sup> R. Wintgen, Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure. (SB. d. Niederrhein. Ges. für Natur und Heilkunde in Bonn, Chemische Abteilung 1915; Collegium 1916, 201.)

<sup>6)</sup> F. A. Hoffmann, Zentralbl. f. klin. Medizin 1889, 773, u. 1890, 521.

<sup>7)</sup> O. Cohnheim, Zeitschr. f. Biol. 33, 489 (1896).