



Title	Untersuchungen über Gelatine und Haut
Author(s)	Grasser, Georg; OHOKI, Hiroshi
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 27(2), 275-284
Issue Date	1930-10-21
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/12662">http://hdl.handle.net/2115/12662</a>
Type	bulletin (article)
File Information	27(2)_p275-284.pdf



[Instructions for use](#)

# Untersuchungen über Gelatine und Haut

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft

## XIV. Mitteilung

Von

Prof. Dr. **GEORG GRASSER** und **HIROSHI OHOKI**

a) *Gelatineverflüssigung durch Neutralsalze.* Die durch Alkalien und Säuren erzeugte Quellung wird durch Neutralsalze verschieden stark herabgesetzt, was einerseits auf den entladenden Effekt der Elektrolyte, anderseits auf die dehydratisierende Wirkung derselben zurückgeführt wird. Dieses Aussalzvermögen der Neutralsalze kann man in Bezug auf die Anionen und Kationen in zwei Reihen anordnen, welche den *Hofmeisterschen* lyotropen Reihen entsprechen.<sup>1)</sup> Während die ersten Glieder den Anionen-Reihe (SO<sub>4</sub>, Tartrat, Citrat, Acetat) am stärksten entwässernd wirken, vermögen die letzten Glieder dieser Reihe (Br, NO<sub>3</sub>, J, CNS) sogar peptisierend zu wirken. Dasselbe ist bei der Kationen-Reihe (Li- Na- K- Rb- Cs- Mg-) festzustellen.

Die Verflüssigung der Gelatine durch solche Salze scheint eine rein physikalisch-chemische Wirkung zu sein, da durch Dialyse dieser Lösungen wieder gelatinierbare Gelatine erhalten wird, die allerdings ein etwas abweichendes Verhalten, z. B. gegenüber Tannin aufweist.<sup>2)</sup>

Die verflüssigende Wirkung dieser Salze gegenüber fester Gelatine hängt vor allem auch von der Konzentration der Salzlösungen ab und es war daher notwendig, den Einfluss der letzteren auf den Schmelzpunkt der Gelatine festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 5, 10, 20, 30, 40, und 50%ige Lösungen von Kalisalzen mit verschiedenen Anionen und solche Lösungen mit verschiedenen Kationen auf feste Gelatinefolien 24 Stunden lang einwirken gelassen. Es konnte festgestellt werden, dass Sulfat, Tartrat, Citrat und Phosphat in keinem Falle eine Verflüssigung verursachte und blieb der Schmelzpunkt überall auf 33° erhalten. Sulfat verursachte bereits bei einer Konzentration

1) Archiv f. exper. Path. und Pharm. 16, 215 und 18, 210.

2) Collegium 1925, 657, 23.

von 20% eine Opakfärbung der Gelatine, d. h. eine Anhydratisierung derselben, Citrat und Phosphat verhinderten bei einer Konzentration von 20% und darüber das Quellen der Gelatine in Wasser völlig, dagegen trat Tartrat bei 20% und darüber die Gelatine mässig.

Chlorid verursachte bei einer Konzentration von 5% ein leichtes Herabdrücken des Schmelzpunktes auf 29°, bei 10% trat bereits Verflüssigung ein; ganz dasselbe Verhalten zeigte das Bromid. Chlorat ergab bei 5% ebenfalls einen Schmelzpunkt von 29°, bei 10% und darüber trat starkes Verquellen ein, ohne dass sich die Gelatine aber verflüssigte.

Durch die schlechte Löslichkeit dieses Salzes in Wasser konnten aber Konzentrationen über 15% nicht hergestellt werden.

Nitrat, Jodid und Rhodanat verflüssigten dagegen bereits bei einer Konzentration von 5% völlig.

Von den Kationen kamen die Chloride von K, Na, Li, NH<sub>4</sub>, Mg, Ca, Ba und Sr zur Untersuchung und zeigte es sich, dass alle Salze bei einer über 5% liegenden Konzentration volle Verflüssigung der Gelatine verursachten.

5%ige Lösungen verflüssigten nur bei den Salzen LiCl und CaCl<sub>2</sub>; dagegen wies die Gelatine einen Schmelzpunkt von 28° auf bei NaCl und NH<sub>4</sub>Cl, einen solchen von 29° bei KCl, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> und SrCl<sub>2</sub>.

Eine weitere Versuchsreihe dehnte diese Untersuchung dahingehend aus, alle Anionen bei Na und K in Konzentrationen von  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 50% auf feste Gelatinefolien in einer bis auf 40 Tage verlängerten Versuchsdauer bei Zimmertemperatur zur Wirkung zu bringen. Derart konnte folgendes festgestellt werden:

*Natriumchlorid* verflüssigt nach 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 5%, in 9 Tagen bei 10%, in 8 Tagen bei 20%; konzentrierte Lösungen (ca. 35%ige) wirken aber anhydratisierend und lassen die Gelatine vollständig unlöslich.

*Natriumbromid* verflüssigt bei  $\frac{1}{2}$ % in 12 Tagen, bei 1% in 11 Tagen, bei 2% in 10 Tagen, bei 5% in 9 Tagen, bei 10% in 7 Tagen, bei 20% in 4 Tagen, bei 40% in 19 Stunden und 50% in 16 Minuten.

*Natriumjodid* verflüssigt bei  $\frac{1}{2}$ % in 14 Tagen, bei 1% in 13 Tagen, bei 2% in 12 Tagen, bei 5% in 9 Tagen, bei 10% in 4 Tagen, bei 20% in 25 Minuten bei 40% in 8 Minuten und bei 50% in 7 Minuten.

*Natriumfluorid* zerteilt die Gelatinefolie nach 40 Tagen in kleine Stückchen bei einer Konzentration von  $\frac{1}{2}$ %; dasselbe tritt in dieser Zeit ein unter starkem Quellen der Teilchen bei 1%, eine 2%ige

Lösung bildet nach 40 Tagen mässig gequollene Teilchen mit einem Schmelzpunkt vor  $35^{\circ}$ .

Nach 40 Tagen lässt eine 5 und 10%ige Salzlösung mässig viel an Gelatinestückchen ungelöst, eine 20%ige Lösung lässt etwas mehr und eine 40 bzw. 50%ige Lösung lässt eine grosse Menge an Gelatine ungelöst zurück.

*Natriumnitrat* verflüssigt nach 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2%, in 9 Tagen bei 5%, in 5 Tagen bei 10%, in 2 Tagen bei 20%, in 5 Stunden bei 40% und in 30 Minuten bei 50%.

*Natriumsulfat* verflüssigt bei 1% in 18 Tagen, bei 5% in 16 Tagen und bei 20% in 13 Tagen.

*Natriumsulfid* verflüssigt bei 1% in 11 Tagen, bei 5% in 22 Tagen; bei 20% bleibt die Gelatine nicht gequollen erhalten und sie zeigt einen Schmelzpunkt von  $36^{\circ}$ .

*Natriumbicarbonat* verflüssigt bei 1% in 38 Tagen und bei 5% in 24 Tagen; bei 20 bis 50% bleiben ansteigende Mengen von Gelatine ungelöst zurück.

*Rhodannatrium* zerteilt in 1%iger Lösung Gelatine nach 40 Tagen in Stückchen, es verflüssigt in 5%iger Lösung nach 7 Tagen, in 10%iger Lösung nach 2 Tagen und in 20 und 40%iger Lösung nach 13 Minuten; dagegen vermag eine 50%ige Lösung nach 40 Tagen nicht die ganze Gelatine restlos aufzulösen.

*Natriumthiosulfat* verflüssigt bei 1% in 11 Tagen, bei 5% in 13 Tagen, bei 20% tritt nach 40 Tagen Zerteilung der Gelatine ein und eine 50%ige Lösung vermag die Gelatine nach 40 Tagen weder zu quellen noch zu lösen, sondern lässt eine bei  $35^{\circ}$  schmelzende Folie zurück.

*Natriumoxalat* verflüssigt als 1%ige Lösung nach 34 Tagen, dagegen hinterlässt eine 2%ige Lösung nach 40 Tagen eine mässig gequollene, weiss-opake Folie mit einem Schmelzpunkt von  $34^{\circ}$ ; diese Färbung dürfte auf die Bildung von  $\text{CaC}_2\text{C}_4$  zurückzuführen sein. Lösungen von Oxalat, 5 oder höhere Prozentsätze davon enthaltend, hinterlassen nach 40 Tagen steigende Mengen ungelöster Gelatinestückchen.

*Natriumlactat* verflüssigt bei 1% in 10 Tagen, bei 5% in 13 Tagen, bei 20% beginnt die Verflüssigung nach 15 Tagen und ist dieselbe nach 32 Tagen beendet. Eine 50%ige Lösung hinterlässt nach 40 Tagen eine nicht gequollene Gelatine mit einem Schmelzpunkte von  $35^{\circ}$ .

*Natriumcitrat* verflüssigt bei 1% in 10 Tagen und bei 5% in 16 Tagen; bei 20% hinterbleibt nach 40 Tagen eine nichtgequollene Ge-

latine mit einem Schmelzpunkt von  $33^{\circ}$ , eine 40%ige Lösung hinterlässt nach 40 Tagen eine nichtgequollene Gelatine mit einem Schmelzpunkt von  $45^{\circ}$ .

*Natriumphthalat* verflüssigt in 11 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 5%, in 24 Tagen bei 20%, während höherkonzentrierte Lösungen nicht alle Gelatine in 40 Tagen zur vollen Verquellung bringen.

*Natriumsuccinat* zerteilt in 1%iger Lösung Gelatine nach 40 Tagen, es verflüssigt in 13 Tagen bei 5%, vermag aber als konzentrierte Lösung nach 40 Tagen die Gelatine nicht anzugreifen, sondern hinterlässt dieselbe im ungequollenen Zustande mit einem Schmelzpunkte von  $41^{\circ}$ .

*Natriumformiat* verflüssigt bei 1% in 16 Tagen und bei 5% in 17 Tagen; konzentrierte Lösungen hinterlassen nach 40 Tagen eine mässig bzw. nicht gequollene Gelatine, die einen Schmelzpunkt von  $35-38^{\circ}$  aufweist.

*Natriumbenzoat* zerteilt in 1%iger Lösung die Gelatine nach 40 Tagen, es verflüssigt in 10 Tagen bei 5%, in 5 Tagen bei 10%, in einem Tage bei 20%, in 2 Stunden bei 40% und in 35 Minuten in höchster Konzentration.

*Natriumtartrat* verflüssigt bei 1% in 10 Tagen, bei 5% in 15 Tagen, eine konzentrierte Lösung hinterlässt nach 40 Tagen eine kaum gequollene, bei  $35^{\circ}$  teilweise und erst bei  $100^{\circ}$  völlig schmelzende Gelatinefolie.

*Natriummalonat* verflüssigt bei 1% in 11 Tagen und bei 5% in 14 Tagen; eine 20%ige Lösung hinterlässt nach 40 Tagen eine nichtgequollene, bei  $36^{\circ}$  schmelzende Gelatinefolie.

*Natriumcinnamylat* verflüssigt bei  $\frac{1}{2}$ % in 26 Tagen, bei 1% in 24 Tagen, bei 2% in 20 Tagen, bei 5% in 10 Tagen, bei 10% in 5 Tagen, während Lösungen noch höherer Konzentration steigende Mengen ungelöster Gelatine hinterlassen.

*Natriumacetat* verflüssigt bei 1% in 13 Tagen und bei 5% in 17 Tagen; stärker konzentrierte Lösungen greifen Gelatine nicht an, sondern hinterlassen diese nach 40 Tagen in ungequollenem Zustande mit einem Schmelzpunkte von  $34-37^{\circ}$ .

*Natriummalat* verflüssigt nach 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1, und 2%, und in 11 Tagen bei 5%; eine 20%ige Lösung zerteilt die Gelatinefolie nach 40 Tagen, dasselbe tritt bei einer konzentrierten Salzlösung, ein, welche die Folie unverändert mit einem Schmelzpunkte von  $65^{\circ}$  hinterlässt.

*Natriumbutyrat* verflüssigt bei 1% in 18 Tagen, bei 5% in 16 Tagen und hinterlässt als 20%ige Lösung nach 40 Tagen eine mässig

gequollene Gelatinefolie mit einem Schmelzpunkte von  $32^{\circ}$ ; dagegen verflüssigt eine konzentrierte Salzlösung die Gelatine bereits nach 24 Tagen.

*Natriumsalicylat* zerteilt die Gelatine nach 40 Tagen in kleine Stückchen, verflüssigt sie aber bei 5% in 5 Tagen, bei 10% in einem Tage, bei 20% und in noch höheren Konzentrationen aber bereits nach 25 Minuten.

Vergleichen wir die Verflüssigungs-Zeiten der Gelatine bei den verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Salze, so sehen wir vor allem, dass nur die Natriumsalze von HBr, HJ, HCNS, HNO<sub>3</sub>, Benzoessäure und Salicylsäure mit steigenden Konzentrationen der Lösungen auch gleichmässig abnehmen, um bei höchster Konzentration nur wenige Minuten auszumachen. Aber auch die schwächste untersuchte Konzentration ( $\frac{1}{2}$ %ige Lösung) ergab schon Unterschiede, indem Nitrat 10 Tage, Bromid 12 Tage, Jodid 14 Tage, Rhodanat, Benzoat und Salicylat über 40 Tage erforderten, um eine Verflüssigung der festen Gelatine bei dieser Konzentration hervorzurufen.

Andere Salze, nämlich Chlorid, Sulfat, Bicarbonat, Succinat und zimtsaures Salz zeigten als schwache Lösungen eine langsame Verflüssigung, als mittelkonzentrierte Lösungen eine deutlich verminderte Verflüssigungszeit, als konz. Lösungen aber keinerlei Verflüssigungsfähigkeit.

Schliesslich gibt es auch solche Salze, welche mit steigender Konzentration der Lösung eine gleichmässig zunehmende Verflüssigungsdauer aufweisen und welche als konzentrierte Lösung keinerlei Verflüssigungsfähigkeit mehr zeigen; es sind dies die Natriumsalze von: HF, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxals., Milchs., Citronens., Phthals., Ameisens., Weins., Essigs. und Apfelsäure.

Buttersäure zeigt schliesslich als Natriumsalz noch die Eigentümlichkeit, als 1%ige Lösung in 18 Tagen, als 5%ige Lösung in 16 Tagen zu verflüssigen, als 20%ige Lösung nach 40 Tagen die Gelatine nur mässig zu quellen und als konzent. Lösung in 24 Tagen zu verflüssigen.

Um aus diesen Resultaten schliesslich eine lyotrope Reihe aufstellen zu können, muss man eine solche mittlere Konzentration der Salzlösungen wählen, bei welcher die oben genannten Abweichungen (Zu- bzw. Abnahme der Verflüssigungsdauer mit ansteigender Konzentration) kaum merklich sind.

Ein solches Verhalten weisen die 5%igen Lösungen auf. Ordnet

man bei diesen die Verflüssigungszeiten mit zunehmender Länge, so gelangt man zur folgenden lyotropen Reihe:

Salicylat (5), Rhodanat (7), Nitrat=Jodid=Bromid (9), Chlorid=Benzoat=Cinnamylat (10), Phthalat=Malat (11), Thiosulfat=Lactat=Succinat (13), Malonat (14), Tartrat (15), Butyrat=Citrat=Sulfat (16), Acetat=Formiat (17), Sulfit (22), Bicarbonat (24), Fluorid=Oxalat (>24).

Im Anschlusse an diese Untersuchung wurden noch die wichtigsten Salze des Kaliums auf die gleiche Weise geprüft und konnte für alle eine *vollständige Übereinstimmung* in den Verflüssigungs-Zeiten festgestellt werden.

Eine Ausnahme machte nur  $\text{KNO}_3$ , dass in den höchsten Konzentrationen die Gelatine in 40 Tagen nicht vollständig zu verflüssigen vermochte, während das  $\text{NaNO}_3$  hierbei nur 30 Minuten benötigte. Auch das K-formiat vermochte schon als mässig verdünnte Lösung (1 bis 5%) Gelatine in 40 Tagen nicht mehr zu lösen, während in diesen Zeiten das Na-Salz hierfür nur 16 bzw. 17 Tage benötigte. Hervorzuheben bleibt schliesslich noch die Wirkung einer konzentr. Lösung des Kaliumtartrats, welche Gelatine nicht nur nicht schmilzt, sondern ihr eine Schmelzpunkts-Erhöhung auf  $196^\circ$  verleiht. Die gleichstarke Lösung des Na-Salzes ergab nur einen Schmelzpunkt von  $100^\circ$ .

Im übrigen zeigten die Kalisalze folzendes Verhalten:

*Chlorid* verflüssigt in 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 5%, in 9 Tagen bei 10%, in 8 Tagen bei 20% und lässt Gelatine unverändert bei höheren Konzentrationen.

*Fluorid* vermag bei keiner Konzentration innerhalb 40 Tagen die Gelatine zu verflüssigen und weist sie hernach einen Schmelzpunkt von  $35^\circ$  auf.

*Bromid* verflüssigt in 12 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 11 Tagen bei 1%, in 10 Tagen bei 2%, in 9 Tagen bei 5%, in 7 Tagen bei 10%, in 4 Tagen bei 20%, in 19 Stunden bei 40% und in 16 Minuten als konzentr. Lösung.

*Jodid* verflüssigt in 13 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 12 Tagen bei 1%, in 10 Tagen bei 2%, in 8 Tagen bei 5%, in 4 Tagen bei 10%, in 30 Minuten bei 20%, in 8 Minuten als konzentr. Lösung.

*Nitrat* verflüssigt in 12 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 11 Tagen bei 1%, in 10 Tagen bei 2%, in 9 Tagen bei 5%, in 7 Tagen bei 10% und in 5 Tagen bei 20%; konzentrierte Lösung vermag dagegen nach 40 Tagen nicht völlig zu lösen.

*Chlorat* verflüssigt in 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$  und 1%, in 11 Tagen bei 2%, in 13 Tagen teilweise bei 5%, mit höher steigenden Konzentrationen tritt aber abnehmende Verflüssigung ein, indem die unlöslichen Teile der Gelatine zunehmen.

*Rhodanat* verflüssigt in 12 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 11 Tagen bei 1%, in 10 Tagen bei 2%, in 6 Tagen bei 5%, in 1 Tag bei 10%, in 7 Minuten bei noch höheren Konzentrationen.

*Orthophosphat* verflüssigt in 10 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 5%; höhere Konzentrationen vermögen jedoch weder zu quellen noch zu verflüssigen und hinterlassen nach 40 Tagen Einwirkungsdauer eine unveränderte Gelatinefolie, welche einen Schmelzpunkt von 39° zeigt.

*Acetat* verflüssigt in 13 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 24 Tagen bei 1%, in 31 Tagen bei 2%; höhere Konzentrationen vermögen nicht zu lösen, sondern bei 5% nur zu zerteilen, bei 20% stark zu quellen und als ganz konzentrierte Lösung nicht zu quellen und nach 40 Tagen eine unveränderte Gelatinefolie mit einem Schmelzpunkte von 36° zu hinterlassen.

*Citrat* verflüssigt in 12 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 13 Tagen bei 1%, in 16 Tagen bei 2%, in 23 Tagen bei 5%; höhere Konzentrationen vermögen die Gelatine innerhalb 40 Tage nicht zu verändern und verleihen ihr einen Schmelzpunkt von 36° als 20%ige Lösung und einen Schmelzpunkt von 44° als konzent. Lösung.

*Tartrat* verflüssigt in 9 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 10 Tagen bei 1%, in 13 Tagen bei 2%, in 24 Tagen bei 5%, in 35 Tagen bei 10%, während höhere Konzentrationen die Gelatine wohl zerteilen, ohne sie aber zu verflüssigen. Die Teilchen erleiden vielmehr eine Schmelzpunkterhöhung auf 196° nach 40 tägiger Behandlung.

*Ferricyanid* zerteilt die Gelatinefolie innerhalb 40 Tagen als 1%ige Lösung, es verflüssigt die Gelatine in 11 Tagen bei 2%, in 9 Tagen bei 5% in 5 Tagen bei 10%, in 1 Tag bei 20%, in 30 Minuten bei 40%.

*Ferrocyanid* verflüssigt in 9 Tagen bei  $\frac{1}{2}$ %, in 10 Tagen bei 1%, in 17 Tagen bei 2%; eine 5%ige Lösung zerteilt die Gelatine innerhalb 40 Tagen, ohne sie zu lösen, eine 20%ige Lösung quillt die Gelatine mässig, ohne sie sonst zu verändern und verleiht ihr einen Schmelzpunkt von 36°.

*Formiat* vermag weder in niederster noch in mittlerer Konzentration die Gelatinefolie zu verflüssigen, sondern teilt sie innerhalb 40 Tagen nur in Stückchen auf. Eine konzent. Lösung verändert die



Folie gar nicht, quillt sie nicht und zeigt sie nach 40 tägiger Behandlung einen Schmelzpunkt von 38°.

Ziehen wir die Resultate dieser bei den Na- und K- Salzen erzielten Werte zusammen, so gelangen wir zur folgenden lyotropen Reihe mit abfallender Verflüssigungs-Fähigkeit, welche alle wichtigen Anionen umfasst:

Salicylat > Rhodanat > Nitrat = Jodid = Bromid = Ferricyanid > Chlorid = Phosphat = Benzoat = Cinnamylat > Phthalat = Malat > Thiosulfat = Chlorat = Lactat = Succinat > Malonat > Tartrat > Butyrat = Citrat = Sulfat > Acetat = Formiat > Sulfit > Bicarbonat > Fluorid = Oxalat = Ferricyanid.

Als bemerkenswert in dieser Reihe möge noch hervorgehoben werden, dass das leicht alkalisch reagierende Phosphat keine sehr grosse Verflüssigungs-Geschwindigkeit aufweist und dass das Sulfit gleich dem Bicarbonat sich verhält und letzteres trotz seiner geringen Alkalinität zu den nicht verflüssigenden Salzen zählt.

Die Fluoride, welche keinerlei Gelatineverflüssigung aufweisen, zeichnen sich auch als schmelzpunktserhöhende Zusätze überall dort aus, wo Metallsalze als Gerbstoffe gegenüber Gelatine zur Anwendung kommen und ist dieses Verhalten bereits in einer anderen Untersuchung des hiesigen Institutes geprüft worden.\*<sup>1)</sup> Dasselbe konnte auch z. B. bei Acetaldehyd festgestellt werden, das ohne NaF der Gelatine einen Schmelzpunkt von 35°, bei Zusatz von 6–24% NaF aber eine Schmelzpunktserhöhung von 200° ergab.\*<sup>2)</sup>

b) *Wirkung der Neutralsalze auf Haut.* Um den Unterschied zwischen Haut und Gelatine in ihrem gerbereichemischen Verhalten einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, wurden 5–50%ige Salzlösungen 48 Stunden lang auf Blösse einwirken gelassen und hernach deren Schrumpfungstemperatur (Sr) festgestellt. Um vorerst den Einfluss des *Anions* zu prüfen, wurden zehn verschiedene Kaliumsalze herangezogen und konnte folgendes gefunden werden:

*Kaliumchlorid* verursachte als 5 und 10%ige Lösung eine Sr = 55°; wurden höhere Konzentrationen bis zur gesättigten Lösung angewandt, so wurde hierdurch die Sr nur um einen Grad erniedrigt.

*Kaliumnitrat* ergab als 5 und 10%ige Lösung Sr von 53° und 52°, jede höhere Konzentration bis zur gesättigten Lösung drückte die Sr auf 48° herab.

\*) GRASSER und HIRAKAWA: noch nicht veröffentlicht

*Kaliumchlorat* vermochte wegen seiner geringen Löslichkeit nur eine Sr von 55° bei der 5%igen und eine solche von 54° bei der konzentrierten Lösung hervorzurufen.

*Kaliumsulfat* verursachte als 5%ige Lösung eine Sr=57°, jede höhere Konzentration ergab eine solche von 56°.

*Kaliumbromid* ergab als 5%ige Lösung eine Sr von 55°, als 10%ige Lösung 53°, als 20%ige Lösung 51 und als gesättigte Lösung 49°.

*Kaliumjodid* als 5%ige Lösung angewandt, verursachte eine Sr von 55°, die bei einer 10%igen Lösung auf 48° und bei einer 20%igen Lösung auf 42° abfiel. Noch höhere Konzentrationen bis zur gesättigten Lösung verursachten ein volles Schrumpfen bei Zimmertemperatur, so dass beim Erwärmen dieser so vorbehandelten Blässe in reinem Wasser kein weiteres Schrumpfen mehr eintrat. Man kann also dem KJ in konzentrierter Lösung bei seiner Wirkung auf Blässe eine Schrumpfungstemperatur der letzteren bei Zimmertemperatur (20–22°C) zuschreiben.

*Kaliumrhodanat* verhielt sich dem KJ ganz ähnlich, indem es als 5%ige Lösung eine Sr von 49°, als 10%ige Lösung 41° und als höchst konzentrierte Lösung eine Schrumpfung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (20–22°C) ergab.

Ein entgegengesetztes Verhalten zeigten aber Kaliumphosphat, Kaliumtartrat und Kaliumcitrat, indem sie als 5%ige Lösungen eine Sr von 57°, bzw. 55° ergaben. Kaliumphosphat steigerte die Sr auf 59°, wenn eine konzentrierte Salzlösung zur Anwendung kam, Kaliumcitrat ergab eine Steigerung auf 58° und Kaliumtartrat eine solche auf 60°, sobald konzentrierte Lösungen dieser Salze vorlagen.

Als nächste Reihe kamen die Chloride verschiedener *Kationen* zur Untersuchung. Während NaCl und NH<sub>4</sub>Cl bei allen Konzentrationen eine gleichbleibende Sr von 54° ergab, verursachte eine 5%ige MgCl<sub>2</sub>-Lösung eine Sr von 55°, eine 10%ige 52°, eine 20%ige 51°, eine 30–40%ige 50° und eine konzentrierte (50%ige) Lösung 42°. LiCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> und SrCl<sub>2</sub> ergaben als 5%ige Lösung Sr von 53°, diese fiel bei den 10%igen Lösungen von CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> und SrCl<sub>2</sub> auf 48°, bei den 20%igen Lösungen dieser drei Salze auf 43°. 30%ige Lösungen von CaCl<sub>2</sub> ergab 42°, von BaCl<sub>2</sub> 38° und von SrCl<sub>2</sub> 36°; höhere Konzentrationen bis zur gesättigten Lösung ergab bei diesen drei Salzen Schrumpfung bei Zimmertemperatur (20–22°).

LiCl verursachte dagegen als 10%ige Lösung eine Sr von 54°.

als 20%ige Lösung  $53^\circ$ , bei 30%igen und höher konzentrierten Lösungen aber ebenfalls Schrumpfung bei Zimmertemperatur.

Stellen wir aus diesen Versuchen wieder die lyotropen Reihen für Blösse auf, so erhalten wir als Anionen-Reihe:

Jodid=Sulfocyanid ( $20-22^\circ$ ) < Nitrat ( $48^\circ$ ) < Bromid ( $50^\circ$ ) < Chlorid = Chlorat ( $54^\circ$ ) < Sulfat=Citrat ( $56^\circ$ ) < Phosphat ( $57^\circ$ ) < Tartrat ( $60^\circ$ ).

Und als Kationen-Reihe:

Li ( $20-22^\circ$ ) < Sr ( $36^\circ$ ) < Ba ( $30^\circ$ ) < Ca ( $42^\circ$ ) < Mg ( $50^\circ$ ) < K=Na=NH<sub>4</sub> ( $54^\circ$ ).

Vergleichen wir diese bei der Blösse erhaltenen Reihen mit jenen bei der Gelatine, so sehen wir, dass die beiden Anionen-Reihen sich im Prinzip völlig decken, nur das Phosphat nimmt eine veränderte Lage ein, indem es bei der Gelatine nahe dem Chlorid, bei der Blösse aber gegen Ende der Reihe zu liegen kommt. Völlige Übereinstimmung geben z. B. Sulfat und Citrat die in beiden Reihen als gleichwertig erkannt wurden.

Diese hier festgestellten Abweichungen dürften aber weniger auf den lyotropen Charakter der verschiedenen Salze zurückzuführen sein, als auf den inneren Unterschied, der in der Bestimmung des Schmelzpunktes der Gelatine und der Schrumpfungstemperatur der Blösse zu suchen ist. Im ersteren Falle handelt es sich um die Verflüssigung eines strukturlosen bzw. strukturarmen Gebildes, des Kollagens, im zweiten Falle dagegen um eine rein physikalische Erscheinung bei einem anatomisch kompliziert strukturierten Gebilde, für welche insbesondere die faserige Beschaffenheit verantwortlich zu sein scheint. Diese relativ geringen Abweichungen der beiden Reihen vermindern aber nicht die Brauchbarkeit dieser beiden Konstanten des Schmelzpunktes und der Schrumpfungstemperatur bei der Prüfung gerbender Stoffe.

---