

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lettlands in Riga,  
Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis

## Über die Bestimmung von Molekulargewicht und Teilchenform einiger Abbauprodukte der Gelatine durch Fällungstitration

Von **Br. Jirgensons**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. November 1941)

In einer Reihe unlängst veröffentlichter Arbeiten wurde gezeigt, daß die Fällungstitration als eine sehr einfache und gute Methode sich bewährt hat, mit deren Hilfe man die durchschnittlichen Molekulargewichte ( $M$ ) und auch die Teilchenform verschiedener makromolekularer Stoffe leicht bestimmen kann<sup>1</sup>). Besonders gute Resultate erhält man mit dieser Methode an der untersten Grenze der Molekülgröße der makromolekularen Stoffe, also im Falle von  $M = 5000$  bis  $15000$ , d. h. im Gebiet, wo einer osmotischen oder ultrazentrifugalen Methode verschiedene Schwierigkeiten im Wege stehen, und auch Kryoskopie oder Ebullioskopie nicht mehr anwendbar ist.

In drei noch im Druck befindlichen Arbeiten hat Verfasser nun zu zeigen versucht, daß die Fällungstitration auch an Abbauprodukten der Proteine anwendbar ist, auch dann, wenn diese einen durchschnittlichen  $M$  von nur  $500$ — $2000$  haben.

Die Fällungstitration besteht im Folgenden. Titriert man durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) die

---

<sup>1</sup>) H. Staudinger, W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937); G. V. Schulz, Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46, 105 (1940); E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 158, 163 (1941).

Lösung eines untersuchten Stoffes bis zum Trübungspunkt, so gilt der Titrationswert ( $v$  ccm) als charakteristische Zahl. Mit Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ) bezeichnet man den Quotient zwischen dieser Zahl  $v$  und dem Gesamtvolumen; wenn z. B. für die Titration 5,0 ccm einer Lösung genommen wurde, so ist

$$\gamma^* = \frac{v}{v + 5,0}$$

Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse den  $\log M$ , auf der Ordinate die Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ), so besteht im Falle eines bestimmten Proteins ein geradliniger Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und  $\log M$ :

$$\gamma^* = \alpha - \beta \log M,$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  die Konstanten einer Geraden sind.

Das Molekulargewicht eines Abbauproduktes kann man am einfachsten graphisch ermitteln, ohne die Anwendung der eben angeführten Gleichung, in der folgenden Weise. Man titriert die Lösungen des nicht abgebauten Proteins, sowie die Lösungen verschiedener Aminosäuren und Dipeptide mit bekanntem Molekulargewicht<sup>1)</sup>. Die Punkte trägt man in das Koordinatensystem und durch die Punkte zieht man eine Gerade. Jetzt titriert man die Lösung des Abbauproduktes, das ein unbekanntes Molekulargewicht hat, trägt den betreffenden Wert von  $\gamma^*$  auf diese Gerade, zieht von diesem Punkt auf die Abszisse eine Lotrechte und liest den  $\log M$  auf der Abszisse ab.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun mit dieser Methode einige durch thermischen Abbau gewonnene Abbauprodukte der Gelatine näher untersucht. Elektrodialysierte Gelatine wurde in reiner wäßriger Lösung gekocht und nach bestimmten Zeitintervallen verschiedene Proben der Abbauprodukte untersucht. Die Molekular- oder Teilchengewichte dieser durch solche Thermolyse abgebauten Produkte wurden auch kryoskopisch gemessen und gefunden, daß die durch Fällungstitration erhaltenen Werte mit den kryoskopischen verhältnismäßig gut übereinstimmen. Von der Abhängigkeit, die

<sup>1)</sup> Am wichtigsten sind die Aminosäuren, die in dem Proteinmolekül den Hauptanteil bilden.

zwischen Fällbarkeit und Konzentration ( $c$ ) besteht, wurden ferner über die Teilchenform der Abbauprodukte Schlußfolgerungen gezogen. Ferner wurde gefunden, daß bei einer Erniedrigung der Temperatur eine reversible Aggregation stattfindet.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten anderer Verfasser<sup>1)</sup>.

### Versuchsmethoden. Ergebnisse.

10 g Gelatine (Golddruck) wurde in dest. Wasser 1 Tag gewaschen, dann 1 Tag bei niedriger Spannung und 2 Tage bei 120 Volt elektrodialysiert. Es wurden dabei sehr dünne Cellophanmembranen verwendet. Die Gelatine wurde nachher in heißem Wasser aufgelöst, bis zu 2% mit dest. Wasser verdünnt, und im ausgekochten Kolben aus Jenaer Glas mit einem Rückflußkühler gekocht. Nach 3, dann nach 6, 12, 24 und 48 Stunden vom Beginn der Erhitzung wurden aus dem Kolben Proben genommen, filtriert und für die Titration verwendet.

Die Titration wurde in der üblichen Weise mit reinem Aceton ausgeführt. Zu 5,0 oder 10,0 ccm der Lösung wurde unter stetigem Umschwenken tropfenweise bis zur beginnenden Trübung Aceton zugesetzt. Da die Lösungen temperaturempfindlich sind, so wurde die Titration in einem Thermostaten bei bestimmter Temperatur, meistens bei 15° vorgenommen. Die Viscositätsmessungen wurden mit dem Ostwaldschen Viscosimeter, das eine Wasserzahl von 81,3 Sekunden hatte, bei 25° im Thermostaten ausgeführt. Das  $p_H$  wurde mit einer Chinydron-elektrode gemessen. Die kryoskopischen Bestimmungen wurden in der üblichen Weise mit einem guten Beckmannschen Thermometer unter allen nötigen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt. Jede Bestimmung wurde mindestens 3-mal ausgeführt, wobei verschiedene Proben der Lösung und des Lösungsmittels genommen wurden.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengestellt. In der Tab. 1 sind die Eigenschaften der Abbauprodukte im Vergleich mit der Gelatine kurz zusammengestellt. Bemerkenswert ist hier die stetige Abnahme der Viscosität mit dem Grad des Abbaues, sowie die Unabhängigkeit der Fällbarkeit von einer geringen Änderung des  $p_H$ .

In der Tab. 2 und Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom durchschnittlichen  $M$  oder Teilchengewicht sichtbar. Es wurden immer möglichst gleich vorbehandelte Lö-

<sup>1)</sup> O. Gerngross, Graf O. Triangi, P. Köppe, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1606 (1930); M. Frankel, Z. physik. Chem. **167**, 26 (1927).

Tabelle 1

Substanz	Farbe einer 2%-igen Lösung	$\eta_{sp}$ einer 0,5%-ig. Lösung	pH	$v$ -Wert für 5,0 ccm einer 0,5%-igen Lösg. bei 15°
Gelatine nicht abgebaut	farblos	0,177	5,32	2,02 ccm
Durch 3 Std. Thermo-lyse abgebaut (I <sub>3</sub> )	„	0,048	5,38	2,80
Durch 6 Std. Thermo-lyse abgebaut (II <sub>6</sub> )	sehr schwach gelblich	0,044	5,40	3,48
Durch 12 Std. Thermo-lyse abgebaut (III <sub>12</sub> )	schwach gelblich-braun	0,033	5,35	3,72
Durch 24 Std. Thermo-lyse abgebaut (IV <sub>24</sub> )	schwach gelblich-braun	0,021	5,20	5,05
Durch 48 Std. Thermo-lyse abgebaut (V <sub>48</sub> )	gelblich-braun	0,015	5,22	6,73

Tabelle 2

Abhängigkeit der Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ) vom Molekular- oder Teilchengewicht bei  $c = 0,3\%$ ;  $T = 15^\circ$

Substanz	$\gamma^*$	$\log M$	
Glykokoll . . . . .	0,69	1,87	
Alanin . . . . .	0,70	1,95	
Glycyl-glycin . . . . .	0,65	2,12	
Glycyl-leucin . . . . .	0,64	2,27	
		Interpol. Wert von $\log M$	$M$ (interpol.)
Abbauprodukt V <sub>48</sub> . . . . .	0,55	2,95	890
„ IV <sub>24</sub> . . . . .	0,49	3,41	2 500
„ III <sub>12</sub> . . . . .	0,42	3,95	8 900
„ II <sub>6</sub> . . . . .	0,40	4,11	12 800
„ I <sub>3</sub> . . . . .	0,35	4,50	31 600
Gelatine (elektrodialysiert) in Wasser	0,29	4,95	

sungen der Abbauprodukte verwendet und bei konstanter Temperatur  $+15^\circ$  titriert. Die Werte der Fällbarkeit sind auch auf eine konstante Konzentration am Trübungspunkt der fällbaren Substanz, nämlich auf  $c = 0,3\%$  umgerechnet<sup>1)</sup> (von der

<sup>1)</sup> Nimmt man gleiche Anfangskonzentration, so ist die Konzentration der fällbaren Substanz am Trübungspunkt bei verschiedenen Substanzen nicht die gleiche, z. B. für die Aminosäuren braucht man sehr viel das Fällungsmittel, und  $c$  am Trübungspunkt ist dann viel kleiner als im Falle des Proteins (bei gleicher Anfangskonzentration).

weiter angeführten Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit). Für die Gelatine selbst in reinem Wasser wurde das Teilchengewicht 90000 genommen<sup>1)</sup>. Aus der Tab. 2 ist nun zu ersehen, daß die durch thermolytischen Abbau erhaltenen Produkte ein durchschnittliches Teilchengewicht von 1000 bis etwa 30000 haben. Man muß besonders hervorheben, daß man hier nur über ein durchschnittliches Teilchengewicht sprechen kann, da die Lösungen polydispers sind und schon

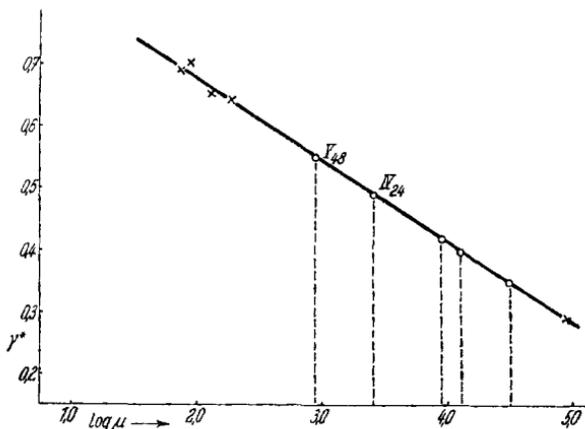


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ) vom Logarithmus des Molekulargewichts ( $\log M$ )

durch geringe Änderung der Temperatur eine reversible Änderung der Teilchengröße erfolgt.

Die durchschnittlichen Teilchengewichte der beiden am weitesten abgebauten Produkte wurden nun auch kryoskopisch bestimmt. Die Resultate sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Die Übereinstimmung kann man als befriedigend bezeichnen. Aus der Tab. 3 ist noch ersichtlich, daß die  $\Delta$ -Werte im Falle des Abbauproduktes  $IV_{24}$  sich mit jeder Bestimmung verkleinern. Das kann leicht durch den Einfluß der Temperaturerniedrigung erklärt werden, da bei niedriger Temperatur bekanntlich eine Aggregation der Teilchen stattfindet. Deshalb sind auch

<sup>1)</sup> O. Gerngross, Triangi, Köppe, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1606 (1930).

die kryoskopisch ermittelten Werte für  $M$  eher zu hoch als zu niedrig zu betrachten.

Tabelle 3

Kryoskopische Bestimmungen. Gelöst 0,5 g Substanz in 25,0 g Wasser,  
 $K = 1850$

	$d$	$M_{\text{kryosk.}}$	$M$ durch Fällungstiteration
Abbauprodukt $IV_{24}$	0,016	2300	2500
	0,014	2600	
	0,011	3300	
Abbauprodukt $V_{48}$	0,028	1300	900
	0,028	1300	
	0,031	1200	

Daß die Gelatine durch solche Thermolyse wirklich so weit abgebaut ist, wurde ferner durch Dialyseversuche bestätigt. 20 ccm der Lösung des  $IV_{24}$  bzw.  $V_{48}$  wurde durch eine Kollodiummembran gegen 40 ccm dest. Wasser 1 Tag dialysiert; je 10 ccm von der Innen- sowie Außenflüssigkeit wurden dann eingedampft und 2 Stunden bei  $110^\circ$  getrocknet. Im Falle des  $IV_{24}$  wurde in 10 ccm der Innenflüssigkeit 0,0370 g Trockenrückstand, in 10 ccm Außenflüssigkeit 0,0277 g Trockenrückstand gefunden. Die Teilchen passieren also leicht durch die Poren der Membran.

Ferner wurde die Abhängigkeit zwischen Fällbarkeit und Temperatur untersucht (einige Versuche in Tab. 4). In allen Fällen wurde beobachtet, daß die  $v$ - bzw.  $\gamma^*$ -Werte mit der Temperatur sich erhöhen, d. h. bei erhöhter Temperatur erfolgt Desaggregation. Dieser Vorgang ist reversibel, was auch von anderen Forschern schon früher beobachtet wurde (a. a. O.).

Tabelle 4

Fällbarkeit bei verschiedener Temperatur

0,5% reine Gelatine, $p_H=5,56$		2% Abbauprod. $IV_{24}$ , $p_H = 5,20$	
$T$	$\gamma^*$	$T$	$\gamma^*$
+10°	0,206	+ 2°	0,256
+20°	0,298	+10°	0,310
+30°	0,315	+20°	0,464
+40°	0,331	+30°	0,570
+50°	0,342		

In der Tab. 5 sieht man ferner den Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Konzentration der fällbaren Substanz. Titriert wurde immer 5,0 ccm der Lösung.

Tabelle 5

Die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration.  $T = 15^\circ$ .

Substanz	$c_{\text{Anfang}}$	$v$ ccm	$\gamma^*$	$c_{\text{Trübung}}$	$\log c_T \cdot 10^3$
Gelatine, elektro- dialysierte $p_H = 5,32$	2,0 %	1,92	0,278	1,440 %	2,158
	1,0	2,00	0,286	0,715	1,854
	0,5	2,04	0,290	0,355	1,550
	0,25	2,05	0,291	0,177	1,248
	0,125	2,18	0,304	0,087	0,939
Abbauprodukt I <sub>3</sub> $p_H = 5,38$	2 %	2,10	0,296	1,410	2,149
	1,0	2,69	0,350	0,650	1,813
	0,5	2,82	0,361	0,320	1,505
	0,25	3,03	0,378	0,156	1,193
	0,125	3,67	0,424	0,057	0,756
Abbauprodukt II <sub>6</sub> $p_H = 5,40$	2,0 %	2,35	0,320	1,360	2,133
	1,0	2,97	0,373	0,628	1,798
	0,5	3,48	0,411	0,295	1,470
	0,25	3,74	0,428	0,143	1,155
	0,125	4,62	0,481	0,065	0,813
Abbauprod. III <sub>12</sub> $p_H = 5,35$	2,0 %	2,91	0,368	1,262	2,100
	1,0	3,20	0,390	0,610	1,785
	0,5	3,72	0,427	0,287	1,458
	0,25	4,68	0,484	0,129	1,110
	0,125	5,13	0,506	0,061	0,790
Abbauprod. IV <sub>24</sub> $p_H = 5,20$	2,0 %	4,35	0,465	1,035	2,015
	1,0	4,53	0,476	0,525	1,720
	0,5	5,05	0,502	0,249	1,396
	0,25	5,56	0,527	0,118	1,072
	0,125	6,50	0,565	0,054	0,732
Abbauprodukt V <sub>48</sub> $p_H = 5,22$	2,0 %	5,20	0,510	0,980	1,991
	1,0	6,00	0,546	0,455	1,658
	0,5	6,73	0,574	0,213	1,328
	0,25	7,92	0,613	0,092	0,964
	0,125	9,05	0,645	0,044	0,643

$c_{\text{Trübung}}$  wird in der folgenden Weise berechnet:

$$c_{\text{Trübung}} = \frac{5,0}{5,0 + v} \cdot c_{\text{Anfang}}$$

In Abb. 2 sind die Zusammenhänge zwischen Fällbarkeit und Konzentration graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Geraden nicht parallel liegen, sondern verschiedene Neigungen

haben, die auf die langgestreckte Form der in den Lösungen befindlichen Teilchen hindeuten<sup>1)</sup>.

Wegen des großen Einflusses der Vorbehandlung muß man alle Versuchsreihen im Falle der Gelatine unter möglichst gleichen Bedingungen ausführen. So wurden bei der Titration dieser Abbauprodukte die heißen Lösungen bis zu 15° abgekühlt und gleich nachher titriert. Läßt man dagegen eine Lösung z. B. über Nacht bei +10 bis +15° stehen und titriert dann, so erhält man niedrigere  $v$ -Werte, da eine Aggregation stattgefunden hat.

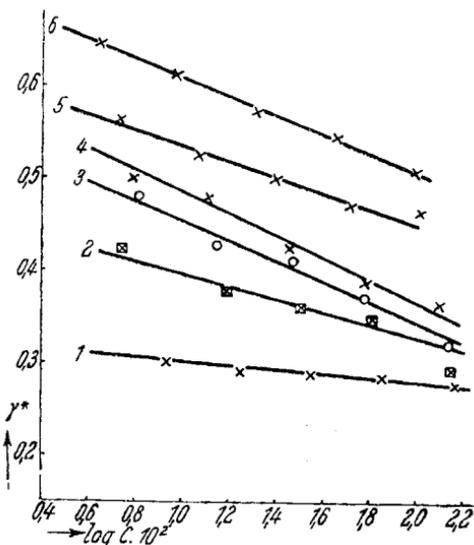


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Logarithmus der Konzentration

Gerade 1 = Gelatine (nicht abgebaut)	Gerade 4 = Abbauprodukt III <sub>12</sub>
„ 2 = Abbauprodukt I <sub>3</sub>	„ 5 = Abbauprodukt IV <sub>24</sub>
„ 3 = „ II <sub>6</sub>	„ 6 = „ V <sub>18</sub>

### Besprechung der Ergebnisse

Die Thermolyse der Gelatine wurde besonders eingehend von Gerngroß, Triangi und Köppe (a. a. O.) untersucht. Es wurde unter anderem gefunden, daß dabei ein irreversibler Abbau stattfindet. Wichtig ist ferner die Feststellung, daß die Peptidbindungen anfangs nicht geöffnet werden, und nur durch eine sehr weitgehende Thermo-

<sup>1)</sup> G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46, 105 (1940), besonders S. 112; E. Husemann, J. prakt. Chem. 158, 174 (1941).

lyse (nach mehrtägiger Erhitzung bei 100°) wird ein geringer Anstieg der freien Carboxyl- und Aminogruppen bemerkbar. Es wurde deshalb von den genannten Forschern angenommen, daß die Gelatinateilchen keine echten Moleküle, sondern Mizellen sind. Diese Resultate stehen auch mit denjenigen der Ultrazentrifugierung in Einklang<sup>1)</sup>. Durch Ultrazentrifugierung in salzhaltigen Lösungen wurden „Molekulargewichte“<sup>2)</sup> von 10000—70000 gefunden, was auf eine desaggregierende Wirkung der Salze hindeutet, da durch osmotische Messungen in reinem Wasser 70000—100000 gefunden wurde. In einer noch nicht veröffentlichten Versuchsreihe wurde auch vom Verfasser gefunden, daß unter Einfluß verschiedener Neutralsalze die  $\gamma^*$ -Werte der Gelatine sich erhöhen, daß die Salze also desaggregierend wirken. Durch die Fällungstitration wurde auch der Befund anderer Forscher bestätigt, daß die Gelatinateilchen durch relativ geringe Änderungen der Temperatur leicht in größere Einheiten sich zusammenlagern oder in kleinere Bruchstücke zerfallen.

Das Wertvollste, was durch die Fällungstitration zu erreichen ist, ist zweifellos die Möglichkeit, Molekular- oder Mizellargewichte verschiedenster Stoffe (wenn eine polymerhomologe Reihe vorliegt) zu bestimmen. In den polymerhomologen Reihen der Nitrocellulosen, Polystyrolen, Abbauprodukten des Glykogens usw. wurde bisher mit Fraktionen gearbeitet, die ein mittleres Molekulargewicht von wenigstens etwa 10000 haben. Gerade aber im Gebiet der Größenordnung von  $M = 10^4$  gibt die Fällungstitration die besten Resultate, und die Ergebnisse mit den Abbauprodukten der Proteine zeigen, daß die Methode auch im Gebiete der Größenordnung von  $M = 10^3$  bis  $10^4$  mit Erfolg anwendbar ist. Im Falle einer echten polymerhomologen Reihe sind aber in diesem Bereich noch bessere Resultate zu erwarten als in der Reihe Aminosäuren—Polypeptide—Proteine, da die letzten aus verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzt sind und sich chemisch von den Polypeptiden sowie Aminosäuren mehr oder weniger unterscheiden. Deshalb sind die Werte von  $M$  in diesem Falle nur Näherungswerte.

Wichtig ist ferner die Möglichkeit, durch Fällungstitration die Teilchenform zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde ge-

<sup>1)</sup> K. Krishnamurti u. The Svedberg, J. Amer. chem. Soc. 52, 2897 (1930).

<sup>2)</sup> Über den Molekülbegriff vgl. H. Staudinger, J. prakt. Chem. 156, 11 (1940).

finden, daß die durch Thermolyse gewonnenen Abbauprodukte langgestreckte Teilchen haben. Da aber die Viscosität dieser Lösungen verhältnismäßig gering ist, so muß man annehmen, daß die Dissymmetrie im Falle der Abbauprodukte geringer als bei der nicht abgebauten Gelatine ist.

Wie groß konnte nun die Dissymmetrie der Gelatine-Teilchen und deren Abbauprodukte sein? Nach röntgenographischen Untersuchungen von Katz und Gerngross<sup>1)</sup> gibt die Gelatine Faserdiagramme und es wird deshalb die Schlußfolgerung gezogen, daß die Gelatine langgestreckte Teilchen hat. Auch die Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung zeigten<sup>2)</sup>, daß Gelatine langgestreckte Teilchen hat. Die Dissymmetrie ist aber nicht sehr groß. Auch die Viscosität der Gelatinesole ist kleiner als die Viscosität einiger typischer Linearkolloide<sup>3)</sup>.

Auf Grund aller diesen Tatsachen kann man annehmen, daß in einer verd. Gelatinelösung langgestreckte Mizellen vorliegen. Diese kann als ein Faserbündel der Hauptvalenzketten betrachtet werden. Bei dem Abbau erfolgt nun sehr leicht eine Desaggregation in der Richtung der Längsachse, da die Peptidketten durch relativ schwache Kräfte zusammengehalten werden. Da aber die Abbauprodukte niederviscose Lösungen geben, so muß man annehmen, daß auch ein Zerfall in der Querrichtung stattfindet. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dabei auch die Peptidbindungen geöffnet werden. Bekanntlich hatten Gerngross und Mitarbeiter (a. a. O.) eine solche Spaltung, wenigstens am Anfang der Thermolyse, nicht festgestellt. Da wir es hier aber mit langen Peptidketten zu tun haben, so wird sich eine Spaltung solcher Ketten auf die chemischen Eigenschaften kaum auswirken. Die neugebildeten Endgruppen ( $-\text{NH}_2$  und  $-\text{COOH}$ ) im Vergleich mit der Gesamtmasse bilden einen zu kleinen Anteil, so daß sie analytisch kaum faßbar sein werden, worauf von H. Staudinger in bezug

<sup>1)</sup> J. R. Katz u. O. Gerngross, Kolloid-Z. 39, 180 (1926).

<sup>2)</sup> E. Krüger, Z. physik. Chem. 109, 438 (1924).

<sup>3)</sup> Wo. Pauli u. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper 1933, S. 241 ff.; H. Staudinger, Organische Kolloidchemie 1940, besonders S. 45-70.

auf andere Beispiele schon mehrmals hingewiesen wurde. Im Falle einer weitgehenden Thermolyse wurde aber eine Aufspaltung der Peptidbindungen auch analytisch sicher bewiesen.

Auf Grund dieser Überlegungen kann man den Abbau der Gelatine in der in Abb. 3 schematisch dargestellten Weise sich vorstellen.

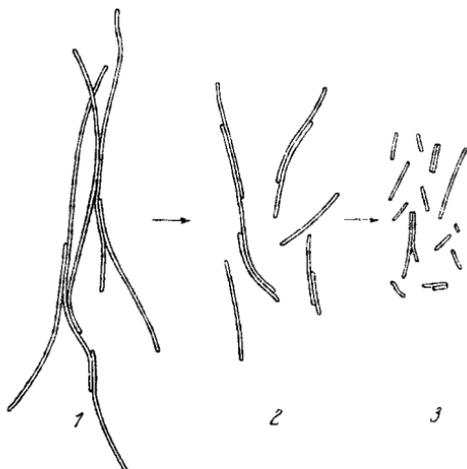


Abb. 3. Schematische Darstellung des Gelatineabbaus.

1. Modell eines Gelatinateilchens in verd. Lösung bei 10–30°.
2. Schwach abgebaute Gelatine (Produkt I<sub>3</sub> oder II<sub>6</sub> in verd. Lösung bei 10–30°).
3. Stark abgebaute Gelatine (Produkt IV<sub>24</sub> oder V<sub>48</sub> bei 10–30°).

### Zusammenfassung

Durch Elektrodialyse gereinigte Gelatine wurde durch Kochen mit reinem Wasser abgebaut und die Abbauprodukte mit der Fällungstiteration untersucht. Die durchschnittlichen Molekular- oder Teilchengewichte der durch solche Thermolyse gewonnenen Produkte wurden bestimmt und mit kryoskopisch ermittelten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. So wurde an einem neuen Beispiel gezeigt, daß die Fällungstiteration auch im Gebiet  $M = 10^3$  bis  $10^4$  gute Resultate geben kann.

Die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration wurde untersucht. Die Geraden, die die Abhängigkeit der

Fällbarkeit von der Konzentration der Gelatine oder deren Abbauprodukte wiedergeben, sind nicht parallel, was auf eine langgestreckte Form der in den Lösungen befindlichen Teilchen hindeutet. Ferner wurde gefunden, daß die Abbauprodukte sowie die Gelatine selbst bei niedriger Temperatur leichter fällbar ist als bei hoher, was mit der Änderung der Teilchengröße in Zusammenhang steht.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis danke ich für das große Entgegenkommen, das er mir während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.