

# Über die Elastizität von Gelatinelösungen und eine Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit<sup>1)</sup>.

Von R. Reiger.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Eingegangen am 30. Januar 1907.

Das eigenartige Verhalten koagulierter wässriger Gelatinelösungen in elastischer Hinsicht hat zu einer größeren Reihe von Beobachtungen über die Elastizität von Gelatinelösungen geführt. Es liegen über diesen Gegenstand Untersuchungen vor von E. Wiedemann, R. Maurer, Ch. Lüdeking, E. Fraas, P. v. Bjerken, A. Leick<sup>2)</sup> u. a.

In seiner Arbeit „Rigidité des liquides“ untersucht Th. Schwedoff<sup>3)</sup> die Elastizität von einer koagulierten 0,5% Gelatinelösung, ca. 24<sup>h</sup> nach deren Herstellung, in der im folgenden beschriebenen Weise. Er fand für den Scherungsmodul der Gelatinelösung  $n = 0,535$  dynen/cm<sup>2</sup>. Bei Wasser und Glycerin konnte er eine Elastizität nicht nachweisen. J. Colin<sup>4)</sup> untersuchte nach der Methode von Schwedoff Öle, die Doppelbrechung zeigen, und fand bei diesen ebenfalls keine Gestaltselastizität. Auch bei der von Schwedoff untersuchten Gelatinelösung konnte er keinen Modul bestimmen, da die elastische Reaktion der Gelatine sich mit der Zeit änderte, und schließlich

---

<sup>1)</sup> Auszug aus einer später in den *Ann. d. Phys.* zu veröffentlichenden Arbeit.

<sup>2)</sup> Nähere Literaturangaben siehe bei A. Leick. *Ann. d. Phys.* Bd. 14, S. 139. 1904.

<sup>3)</sup> Th. Schwedoff. *Journ. d. Phys.* Bd. 8, S. 341. 1889 u. Bd. 9, S. 34. 1890.

<sup>4)</sup> J. Colin. *C. R.* Bd. 116, S. 1251. 1893.

bei den von ihm verwandten Versuchsbedingungen überhaupt keine Deformation der Gelatine mehr zu beobachten war.

1. Die statische Methode von Schwedoff. — Die Methode von Schwedoff, die im Gegensatz zu der im folgenden von mir mehrfach verwendeten Methode die statische genannt werden soll, ist die folgende.

Der Raum zwischen den beiden konzentrischen Gefäßen A und B (Fig. 1) ist mit der Substanz<sup>1)</sup> gefüllt, deren Modul bestimmt werden soll. Haftet die Substanz an den Wänden, so kann man dieselbe tordieren, indem man das obere Ende des Drahtes tordiert und das Gefäß A festhält, oder indem man das obere Ende des Drahtes festhält und dem Gefäß A eine Drehung erteilt.

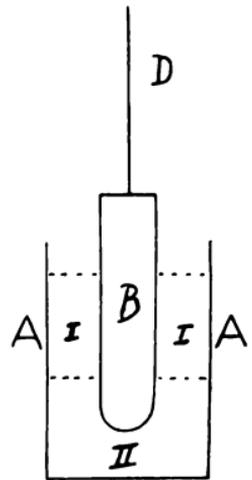


Fig. 1.

Ist für den letzteren Fall  $\varphi$  die Drehung des Gefäßes und  $\delta$  der Torsionswinkel des Drahtes, so ist  $\omega = \varphi - \delta$  die Torsion der Substanz. Zur Bestimmung der Winkel  $\varphi$  und  $\delta$  dienen zwei Spiegel. Der eine ist durch einen Stab mit dem Gefäß A so verbunden, daß seine Drehungsachse mit der Drehungsachse des äußeren Gefäßes zusammenfällt, der andere ist mit dem unteren Ende des Torsionsdrahtes D verbunden.

Ist  $k$  die Direktionskraft der Substanz und  $f$  die des Drahtes, so ist:

$$k \omega = f \delta. \quad (1)$$

Die Größe  $f$  wird nach bekannten Methoden bestimmt. Für die Direktionskraft der Substanz ergibt sich:

$$k = \frac{4 \pi n (h + x)}{\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2}}, \quad \dots \dots \dots (2)$$

wenn  $r_0$  und  $r_1$  die Radien des inneren und äußeren Gefäßes und  $n$  der Modul der Substanz ist.  $h$  ist die Höhe desjenigen

<sup>1)</sup> Schwedoff beschreibt diese Methode zur Untersuchung der Elastizität von „Flüssigkeiten“. Es soll jedoch der Ausdruck Flüssigkeit aus den S. 264 gegebenen Gründen vermieden werden und im folgenden stets der Ausdruck Substanz gebraucht werden, wobei über den Aggregatzustand zunächst gar keine Annahme gemacht wird.

Hohlzylinders, der in Fig. 1 mit I bezeichnet ist, während  $x$  der Höhe des Hohlzylinders entspricht, der dieselbe Wirkung hervorbringen würde wie der in Fig. 1 mit II bezeichnete Teil der Substanz.

Die Größe  $x$  läßt sich nach Schwedoff experimentell mit Hilfe einer Flüssigkeit von bekanntem Reibungskoeffizienten aus der Torsion des Drahtes  $D$  bestimmen, wenn man das Gefäß  $A$  in Rotation versetzt<sup>1)</sup>. Da im folgenden mehrfach Gelatine-lösungen von größerer Konzentration verwandt wurden, so konnte im Raum II an Stelle der Substanz Quecksilber treten und  $x = 0$  gesetzt werden. Dies ist jedoch nur erlaubt, wenn die Direktionskraft des Drahtes hinreichend groß ist.

Zur Verhinderung der Verdunstung von Wasser in den oberen Teilen der Gelatinelösung dient eine dünne Ölschicht, die auf die Gelatine gegossen wird.

2. Die dynamische Methode. — Erteilt man dem Gefäß  $B$  eine Drehung um den Winkel  $\psi$ , so erfahren Draht und Substanz eine Torsion um denselben Winkel. Die dadurch bedingten Drehmomente  $k\psi$  und  $f\psi$  wirken in demselben Sinn. Wird  $B$  freigelassen, so führt es Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus, deren Schwingungsdauer gegeben ist durch:

$$\frac{\tau}{\pi} = \sqrt{\frac{K}{f+k}},$$

wenn  $K$  das Trägheitsmoment des schwingenden Systems ist. Ist  $T$  die Schwingungsdauer, wenn der Raum zwischen  $A$  und  $B$  nicht von Substanz erfüllt ist, so ist

$$\frac{T^2}{\tau^2} = \frac{f+k}{f}. \quad \dots \dots \dots (3)$$

Praktisch wird man so verfahren, daß man die Direktionskräfte  $f$  und  $f+k$  bestimmt, indem man das Trägheitsmoment des schwingenden Systems in beiden Fällen um denselben Betrag  $K'$  vermehrt. Sind  $T_1$  und  $\tau_1$  die Schwingungsdauern ohne  $K'$  und  $T_2$  und  $\tau_2$  mit  $K'$ , so ist:

$$\frac{T_2^2 - T_1^2}{\tau_2^2 - \tau_1^2} = \frac{f+k}{f}. \quad \dots \dots \dots (4)$$

Dabei kann das ursprüngliche Trägheitsmoment  $K$  bei den Schwingungen mit und ohne Substanz verschieden sein, man

<sup>1)</sup> a. a. O. Bd. 39, S. 38.

kann daher durch geeignete Wahl des Trägheitsmomentes stets erreichen, daß die Schwingungen nicht zu rasch erfolgen.

Ist die Schwingung eine gedämpfte, so läßt sich der Anteil der Dämpfung durch Beobachtung des log. Dekrementes berücksichtigen.

3. Die zeitliche Änderung des Elastizitätsmoduls. — E. Fraas<sup>1)</sup> hat für konzentrierte Gelatinelösungen (20 bis 50 %) gefunden, daß der Elastizitätsmodul mit der Zeit wächst und sich asymptotisch einem konstanten Wert nähert. Daraus erklärt sich die Beobachtung von J. Colin. Da

$$k \omega = f \delta$$

ist, so wird  $\omega$  sehr klein gegen  $\delta$ , wenn  $k$  gegen  $f$  sehr groß ist. Die Lösung bleibt bei der Torsion des Drahtes eventuell scheinbar in Ruhe. Wählt man dagegen  $f$  geeignet, so zeigt es sich, daß auch bei der 0,5 % Gelatinelösung der Modul anfangs wächst und sich schließlich einem konstanten Werte nähert. Der Endwert des Moduls liegt höher als der von Schwedoff gegebene Wert, da die Koagulation nach 24<sup>h</sup> noch nicht beendet ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Elastizitätsmoduln für Lösungen verschiedener Gelatinearten erheblich voneinander abweichen.

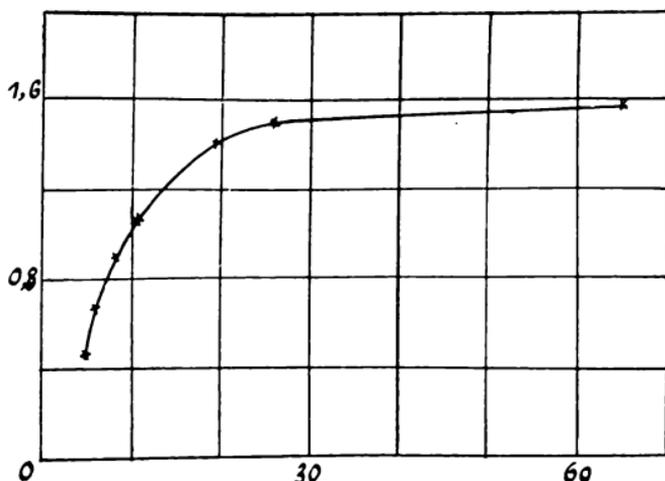


Fig. 2.

Die beiden im vorhergehenden beschriebenen Methoden geben die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf des Wertes des Moduls zu bestimmen. Die Kurve in Fig. 2 gibt die Änderung

<sup>1)</sup> E. Fraas. Wied. Ann. Bd. 53, S. 1074. 1894.

des Moduls einer Gelatinelösung von ca. 4 g Gelatine in 100 g Lösung. Dabei sind als Abszissen aufgetragen die seit Eingießen der Lösung verstrichene Zeit in Stunden und als Ordinaten die nach der statischen Methode ermittelten Werte von  $\delta/\omega$ . Der absolute Wert des Moduls ergibt sich aus den Dimensionen des Apparates nach Formel (2) zu  $n = 1,06 \cdot 10^{-4} \delta/\omega$  (kg/mm<sup>2</sup>).

Die im Anfangsstadium der Koagulation ermittelten Werte von  $\delta/\omega$  sind in die Kurve nicht aufgenommen, da die Beobachtungsergebnisse in diesem Falle durch Nachwirkungserscheinungen zu stark beeinflußt werden.

4. Anwendung der Änderung des Scherungsmoduls zur Beobachtung des Verlaufes des Koagulationsprozesses<sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Vorganges kann jede physikalische Eigenschaft dienen, die nur einer der auftretenden Komponenten der Reaktion (in merklichem Grade) zukommt, und deren Größe von der Konzentration der betreffenden Komponente abhängt. Es kann daher die Elastizität der Gelatinelösung zur Bestimmung des Reaktionsverlaufes bei der Koagulation dienen, wenn sie diesen beiden Bedingungen genügt.

Die Erfahrung lehrt, daß in einer Gelatinelösung unmittelbar nach der Herstellung keine Elastizität mit der statischen Methode nachzuweisen ist, daß dagegen die nach dieser Methode gemessene Elastizität im Laufe der Zeit wächst und sich einem konstanten Werte nähert. Aus dieser Beobachtung darf man keineswegs schließen, daß die ursprüngliche Gelatinelösung keine Elastizität besitzt, dieselbe kann sogar sehr beträchtlich sein. Man kann nach diesem Versuch lediglich sagen, daß die Relaxationszeiten<sup>2)</sup> aller in der ursprünglichen Lösung

<sup>1)</sup> P. von Schröder (Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 45, S. 75. 1903) hat gefunden, daß die innere Reibung von Gelatinelösungen charakteristisch ist für ihren Zustand. Die innere Reibung läßt sich jedoch nur bei flüssigen Gelatinelösungen anwenden. Es können daher nach dieser Methode nur sehr verdünnte Gelatinelösungen und diese nur im Anfangsstadium der Koagulation untersucht werden.

<sup>2)</sup> Relaxation ist die Erscheinung, vermöge deren eine im Inneren einer Substanz vorhandene Spannung nicht bestehen bleibt, sondern im Laufe der Zeit verschwindet. Die Relaxationszeit ist die Zeit, in der die innere Spannung auf  $1/e$  des ursprünglichen Wertes sinkt. Man vgl. dazu J. C. Maxwell. Phil. Mag. (4) Bd. 35, S. 129. 1868, sowie d. Abh. d. Verf. in diesen Ber. S. 203.

vorhandenen Komponenten so klein sind, daß die statische Methode keinen Nachweis ihrer Elastizität gestattet. Von den Umwandlungsprodukten aber besitzt jedenfalls eines eine so große Relaxationszeit, daß ein Nachweis der Elastizität auf diesem Wege gelingt<sup>1)</sup>.

Da die Elastizität von Gelatinelösungen von der Konzentration abhängt, so ist auch die zweite Bedingung erfüllt. Nach den Versuchen von Leick ist für gelatinierte Lösungen von 10 bis 40% die Größe  $E/c^2$ , wobei  $E$  der Modul der Dehnung und  $c$  die Konzentration ist, annähernd eine Konstante, und zwar ist dies speziell für die kleineren Konzentrationen der Fall. Man kann daher annehmen, daß diese Beziehung für die untersuchte Lösung gilt und kann dann die Konzentration ( $x$ ) der einen auftretenden Reaktionskomponente proportional  $\sqrt{n}$  setzen, da für Gelatinelösungen  $E = 3n$  ist. Die nach der Zeit  $t = \infty$  umgesetzte Menge  $a$  ist dann proportional  $\sqrt{n_0}$ , wenn  $n_0$  der konstante Wert ist, dem sich der Wert des Moduls asymptotisch nähert.

Die Beurteilung des Reaktionsverlaufes wird durch zwei Umstände wesentlich erschwert. Einmal ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Koagulation ( $k$ ) sehr klein, so daß der beobachtete Wert  $x$  auch nach sehr langer Zeit von dem theoretisch nach  $t = \infty$  erreichten Endwert  $x = a$  erheblich abweicht. Ferner ist bei der Beobachtung der Zeitpunkt, in dem die Reaktion einsetzt, nicht gegeben, da im Anfang des Prozesses starke Temperaturänderungen dadurch bedingt sind, daß die Lösung warm in den Apparat gegossen wird.

<sup>1)</sup> Nach G. Quincke hat man sich den Aufbau des Kolloids und den Koagulationsprozeß in der folgenden Weise vorzustellen: Jedes organische Kolloid bildet mit Wasser eine wasserarme Lösung A von großer Viskosität und eine wasserreiche Lösung B von kleiner Viskosität. Unter dem Einfluß der verschiedenen Oberflächenspannungen bildet die ölarartige wasserarme Lösung A in der wasserreichen B desselben Kolloids hohle Blasen und aneinanderliegende Schaumwände und Schaumkammern. Die wässrigen Lösungen der organischen Kolloide gerinnen zu einer flüssigen Gallerte, wenn die flüssigen Lamellen in der ölarartigen wasserarmen Kolloidlösung zu flüssigen Schaumwänden zusammenfließen. Erstarren die flüssigen Schaumwände, so geht dadurch die flüssige Gallerte in steife über. (Vgl. hierzu Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 673. 1903, sowie Autorreferat in d. Fortschr. d. Phys. im J. 1903. Bd. 59, I. S. 210.)

Es muß daher einerseits der Endwert  $a$  aus den Beobachtungen berechnet werden, und andererseits können zu allen Berechnungen keine absolut beobachteten Zeiten, sondern nur Zeitdifferenzen verwandt werden.

Ist die für den zeitlichen Verlauf maßgebende Reaktion eine unimolekulare, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

wenn  $x$  die zur Zeit  $t$ ,  $a$  die nach der Zeit  $t = \infty$  umgesetzte Menge und  $k$  der Geschwindigkeitskoeffizient ist.

Um dies zu prüfen, kann man in der folgenden Weise verfahren:

Man nimmt aus der Kurve, bei der die beobachteten Werte  $x = \sqrt{\delta/\omega}$  als Ordinaten und die Zeit  $t$  als Abszissen aufgetragen sind, drei Werte  $x_1, x_2, x_3$ , für die

$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = \tau$$

ist, dann läßt sich entweder  $a$  berechnen aus

$$a = \frac{x_2^2 - x_1 x_3}{2x_2 - (x_1 + x_3)}$$

oder  $k$  aus

$$e^{k\tau} = \frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_2}.$$

Führt man diese Berechnung für verschiedene Zeiten durch, so zeigt sich, daß der berechnete Wert von  $a$  mit der Zeit wächst, wobei die im Anfang der Koagulation berechneten (virtuellen) Werte von  $a$  kleiner sind als die nach langer Zeit beobachteten Werte  $x$ . Daraus sowie aus den direkt berechneten Werten von  $k$  ergibt sich eine Abnahme von  $k$  mit der Zeit.

Dies beweist noch nicht, daß wir es mit keiner unimolekularen Reaktion zu tun haben, es ist noch möglich, daß eine unvollständig verlaufende Reaktion vorliegt. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es von Interesse, zu untersuchen, ob der Einfluß verschiedener Salze und Beimengungen auf den Modul der Gelatine, wie er sich aus den Versuchen von E. Fraas und A. Leick ergeben hat, auf eine katalytische Wirkung der vorhandenen Ionen oder Molekülgruppen zurückzuführen ist.

Auf diesen Punkt sowie auf die Untersuchung, ob der Koagulationsprozeß einer n-molekularen Reaktion<sup>1)</sup> entspricht, soll zunächst nicht weiter eingegangen werden, da weitere Versuche im Gange sind.

Hier möge der Hinweis genügen, daß die elastischen Eigenschaften zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei der Koagulation dienen können.

5. Untersuchung einer koagulierten Lösung nach der statischen und dynamischen Methode. — Im folgenden soll eine Lösung untersucht werden, die, solange eine bestimmte Grenze nicht überschritten wird, sich wie ein vollständig elastischer Körper verhält. Es ist dies erst der Fall, wenn die Koagulation weiter fortgeschritten ist. Das Anfangsstadium der Koagulation sowie aus irgend einem Grund schlecht koagulierte Lösungen sollen zunächst aus dem Bereich der Beobachtung ausgeschlossen sein.

Bestimmt man die Direktionskraft der Gelatine nach der statischen und dynamischen Methode, so zeigen die nach beiden Methoden gefundenen Werte der Direktionskraft beträchtliche Unterschiede.

Bei den Beobachtungen nach der dynamischen Methode wurde darauf geachtet, daß die Spannung des Aufhängedrahtes die gleiche war bei den Schwingungen mit und ohne Substanz zwischen A und B. Bei der im folgenden mitgeteilten Versuchsreihe hatte das innere Gefäß einen Radius von 3,62 cm; da in diesem Falle die Spannung des Drahtes durch den Auftrieb stark beeinflußt wird, so wurden die Schwingungen des freien Systems nicht in Luft, sondern in Wasser beobachtet.

<sup>1)</sup> Erwähnt möge noch werden, daß für den Fall einer nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

verlaufenden bimolekularen Reaktion die aus

$$a = \frac{x_2(x_1 + x_3) - 2x_1x_3}{2x_2 - (x_1 + x_3)}$$

berechneten Werte von a auch für die Anfangswerte Größen ergeben, die weit weniger von dem nach sehr langer Zeit beobachteten Werte abweichen, als dies bei der unimolekularen Reaktion der Fall ist. Es ist daher möglich, daß ein bimolekularer Vorgang die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes bedingt.

Die Spannung konnte in diesem Falle als gleich angesehen werden, da der Auftrieb der Gelatine bei der geringen Konzentration (0,5%) sich wenig von der des reinen Wassers unterschied. Die von der Elastizität des Wassers herrührende Direktionskraft ist jedenfalls so klein, daß die Wirkung bei der Versuchsanordnung sicher unter den Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

In Tabelle (1) sind für verschiedene Drehungswinkel  $\varphi$  die zusammengehörigen Werte von  $\delta$  und  $\omega$  in Minuten gegeben und das Verhältnis  $\delta/\omega$ . Tabelle 2 enthält die Beobachtungen nach der dynamischen Methode. Dabei dienten zur Änderung der Schwingungsdauer des schwingenden Systems aufgesetzte zylindrische Gewichte. Die Tabelle gibt die zusammengehörigen Werte von  $\tau$  und T und das Verhältnis der beiden Größen.

Tabelle 1.

$2\delta$	$2\omega$	$\frac{\delta}{\omega}$
139,1	2,9	48,0
551,6	11,5	48,0
818,5	17,0	48,1
277,7	5,8	47,9

Tabelle 2.

T	$\tau$	$\frac{T}{\tau}$
11,46	1,56	7,35
14,84	2,01	7,38
17,58	2,38	7,39

Aus dem Mittelwert 7,37 in Tabelle 2 berechnet sich  $k/f = 53,3$ , während der Mittelwert für den nach der statischen Methode bestimmten Wert von  $k/f = 48,0$ , also kleiner ist. Wird der Wert  $k/f$  für die dynamische Methode nach Formel (4) berechnet, so ergibt sich ein etwas größerer Wert 55,0.

Die Dämpfung ist bei der Berechnung nicht berücksichtigt, ihr Einfluß ist klein. Für die Schwingungen in Wasser ist das Verhältnis der gedämpften Schwingungsdauer zu der ungedämpften kleiner als 1,0001, für die Schwingungen in Gelatinelösung kleiner als 1,0004.

Die Erscheinung, daß der dynamisch ermittelte Wert der Direktionskraft größer ist als der statisch bestimmte, wurde auch bei anderen Konzentrationen beobachtet.

Bestimmt man den Modul eines Drahtes aus der Torsion und aus Torsionsschwingungen, so ergibt sich nach Beobachtungen von E. Warburg<sup>1)</sup>, daß der aus den Schwingungsbeobachtungen

<sup>1)</sup> E. Warburg. Wied. Ann. Bd. 10, S. 13. 1880.

gefundene Wert des Moduls stets größer ist als der nach der statischen Methode gefundene. Die beiden Werte des Scherungsmoduls weichen also bei koagulierten Gelatinelösungen in demselben Sinn voneinander ab wie bei den übrigen elastischen Medien. Prozentual gerechnet ist die Abweichung bei den Gelatinelösungen jedoch weit beträchtlicher. Es dürften dabei Nachwirkungserscheinungen eine Rolle spielen.

6. Untersuchung einer unvollkommen koagulierten Lösung nach der statischen und dynamischen Methode. — Die im folgenden mitgeteilten Versuche beziehen sich auf eine Gelatinelösung, die nur unvollkommen koagulierte<sup>1)</sup>. Es traten bei dieser Lösung starke Nachwirkungserscheinungen auf, die quantitative Beobachtungen erschwerten.

Der Unterschied zwischen dem statisch und dynamisch ermittelten Werte der Direktionskraft ist hier noch wesentlich größer.

Nach der statischen Methode zeigt sich ein ständiger Rückgang des Ausschlages  $\delta$ . Der momentane statische Ausschlag bei der Deformation ist nicht zu ermitteln, da das System B D zunächst Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage ausführt. Aus der Beobachtung dieser Schwingungen folgt, daß in der ersten Zeit sehr starke Verschiebungen der Gleichgewichtslage auftreten. Berechnet man aus den beobachteten Umkehrpunkten und dem beobachteten Dämpfungsverhältnis die Gleichgewichtslage, so erhält man Werte, die den nach der dynamischen Methode ermittelten Werten näher kommen.

Für die dynamische Methode, die in solchen Fällen zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften geeigneter erscheint, wird die quantitative Beobachtung dadurch erschwert, daß die gewöhnliche Theorie der gedämpften Schwingungen sich nicht mehr anwenden läßt. Für diese genügt die Beobachtung des Dämpfungsverhältnisses (log. Dekrements) und der Schwingungsdauer, die beide konstante Größen sind.

Bei der unvollkommen koagulierten Lösung trifft keine dieser Voraussetzungen mehr zu. Das Dekrement und die Schwingungsdauer sind von der Amplitude abhängig.

<sup>1)</sup> Dies kann z. B. durch anhaltendes Kochen bewirkt werden. Ausführliche Untersuchungen über diese Erscheinung hat P. v. Schröder (a. a. O.) angestellt.

Das Dämpfungsverhältnis nimmt mit zunehmender Amplitude  $a$  ab.

Dies zeigt Tabelle 3, in der die Dämpfungsverhältnisse für aufeinanderfolgende Schwingungsbögen  $a_1, a_2, a_3, a_4$  gegeben sind.

Tabelle 3.

$a_1$	$\frac{a_1}{a_2}$	$\frac{a_2}{a_3}$	$\frac{a_3}{a_4}$
354	1,86	2,01	2,05
271	1,86	2,13	2,20
171	1,94	2,25	2,32

Da das Dämpfungsverhältnis aus zwei direkt nach einander beobachteten Schwingungsbögen berechnet ist, so treten die Beobachtungsfehler in diesem Falle sehr stark hervor. Die angegebene Messungsreihe soll daher nur den Gang der Erscheinung geben.

Dieselbe Erscheinung wurde von H. Garrett<sup>1)</sup> bei flüssigen Gelatinelösungen beobachtet.

Bei der unvollkommen koagulierten Lösung macht sich jedoch noch ein weiterer Umstand geltend:

Die Schwingungsdauer nimmt mit zunehmender Amplitude zu.

Nach der Theorie der gedämpften Schwingungen besteht zwischen der Schwingungsdauer  $t$  der ungedämpften und der Schwingungsdauer  $t'$  der gedämpften Schwingung, wenn  $A$  das log. Dekrement ist, die Beziehung

$$t' = t \sqrt{1 + \frac{A^2}{\pi^2}}$$

Da nach dem vorhergehenden das Dämpfungsverhältnis mit zunehmender Amplitude abnimmt, so müßte mit zunehmender Amplitude auch die Schwingungsdauer abnehmen, wenn die obige Beziehung für Schwingungen einer Substanz mit elastischer Nachwirkung noch Gültigkeit hätte.

<sup>1)</sup> H. Garrett. Dissertation. Heidelberg 1903. Über den Einfluß der Amplitude auf das Dämpfungsverhältnis bei der Nachwirkung der Torsionsschwingungen von Drähten s. Winkelmann, Handb. d. Phys. Bd. 1, S. 338. 1891.

Beobachtet man den Zeitverlauf zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten, so treten die Beobachtungsfehler sehr stark hervor. Es wurde daher der erste Ausschlag und die Zeitdauer, die zwischen 4 Umkehrpunkten liegt, beobachtet. Auch in diesem Falle machen die Beobachtungsfehler sich noch stark geltend, doch gibt Figur 3 ein Bild des Ganges der Erscheinung. Es sind als Ordinaten die ersten Schwingungsbögen in Skalenteilen und die Zeitdauer von 4 Schwingungen als Abszissen angetragen.

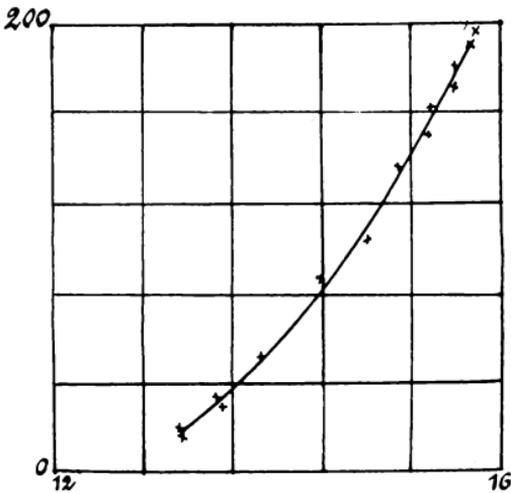


Fig. 3.

Wahrscheinlich wird das Verhalten der Gelatinelösung auch durch Größe und Geschwindigkeit der vorhergehenden Deformation beeinflusst, so daß wir es mit einem sehr verwickelten Vorgang zu tun haben.

Es dürfte jedoch die oben beschriebene dynamische Methode sich zum quantitativen Studium der elastischen Nachwirkung aus dem Grunde besonders eignen, da sie gestattet bequem Substanzen zu untersuchen, bei denen sehr starke Nachwirkungserscheinungen auftreten. Bei diesen ist der Einfluß der Luftreibung und der Beobachtungsfehler auf die Versuchsergebnisse klein.

7. Anwendung der dynamischen Methode zum Nachweis der Elastizität zähflüssiger Substanzen. — Nach den Versuchen von Schwedoff und Colin scheint es, daß nur Gelatinelösungen eine Gestaltelastizität besitzen, daß aber allen

anderen Flüssigkeiten keine Gestaltselastizität zukommt. Das ganze Verhalten einer koagulierten Gelatinelösung spricht jedoch dafür, daß diese nicht als Flüssigkeit<sup>1)</sup>, sondern als typisch fester Körper aufzufassen ist.

Ist die Gelatinelösung nicht koaguliert, so verhält sie sich wie die übrigen Flüssigkeiten, d. h. mit der statischen Methode ist keine Elastizität nachzuweisen. Dies ist auf die Erscheinung der Relaxation zurückzuführen. Für die Flüssigkeiten sind die Relaxationszeiten sehr klein. Für eine Reihe von Flüssigkeiten, in denen Doppelbrechung<sup>2)</sup> beobachtet wurde, berechnet Natanson<sup>3)</sup> aus den Versuchen von G. de Metz und Umlauf die Relaxationszeiten und findet für Rizinusöl 0,0013 sec und für Lösungen von Traganth und Kollodium Werte von derselben Größenordnung.

Für die Auffassung der Gelatine als festen Körper spricht die schon von Schwedoff gefundene Tatsache, daß sich die von ihm untersuchte 0,5% Gelatinelösung innerhalb eines gewissen Bereiches (Elastizitätsgrenze) wie ein vollkommen elastisches Medium verhielt. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn die Koagulation weiter fortgeschritten ist, da dann die Elastizitätsgrenze wesentlich höher liegt als bei den Versuchen von Schwedoff.

Relaxation tritt nach Schwedoff erst oberhalb dieser Grenze ein, und er bestimmt die Relaxationszeit zu 823 sec. Sie liegt also jedenfalls wesentlich höher als die von Natanson für Flüssigkeiten gefundenen Werte, wenn man zunächst ganz davon absieht, daß bei der Versuchsanordnung von Schwedoff Relaxation und Nachwirkung sich nicht trennen lassen<sup>4)</sup>.

Die elastische Reaktion der koagulierten Gelatinelösung bei der statischen Methode rührt also daher, daß dieselbe als fester Körper aufzufassen ist. Bei den Flüssigkeiten, die Doppelbrechung zeigen, erklärt sich das Fehlen jedes elastischen Effekts bei der statischen Methode aus der Größe der Relaxationszeit, wie sie die Berechnungen von L. Natanson ergeben haben.

---

1) Vgl. auch J. Colin a. a. O.

2) Literaturangaben s. bei G. de Metz, *La double Réfraction accidentelle dans les liquides*. Scientia Nr. 26. Paris 1906.

3) L. Natanson. *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 39, S. 355. 1902.

4) Vgl. hierzu diese Ber. S. 214.

Die statische Methode versagt selbst bei Flüssigkeiten mit größerer Relaxationszeit, so z. B. bei zähflüssigen Kolophonium-Terpentinölgemischen, bei denen eine aperiodische Rückkehr des tordierten Drahtes in die Gleichgewichtslage zu beobachten ist, dagegen läßt sich mit der dynamischen Methode ein Nachweis der Gestaltelastizität in diesem Fall erbringen.

Erwärmt man eine Kolophonium-Terpentinölmischung bis zu einer Temperatur, bei der sie leichtflüssig ist, so daß das System B D (in Fig. 1) nur wenig gedämpfte Schwingungen ausführt, so zeigt sich, daß mit abnehmender Temperatur einerseits ein Wachsen des log. Dekrements, andererseits eine Abnahme der Schwingungsdauer zu beobachten ist. Die Zunahme des Dekrements rührt von der Zunahme der Reibung her. Die Schwingungsdauer einer gedämpften Schwingung ist an und für sich größer als die der ungedämpften, und ebenso bewirkt die Vergrößerung des Trägheitsmomentes durch die Flüssigkeit eine Vergrößerung der Schwingungsdauer. Die Abnahme der Schwingungsdauer kann nur von einer Vergrößerung der Direktionskraft, also von einer elastischen Reaktion der Flüssigkeit herrühren.

Die dynamische Methode gibt mithin die Möglichkeit nachzuweisen, daß zähe Flüssigkeiten eine Gestaltelastizität besitzen.

Erlangen, Physik. Institut der Universität. Januar 1907.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [38](#)

Autor(en)/Author(s): Reiger Rudolf

Artikel/Article: [Über die Elastizität von Gelatinelösungen und eine Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit 252-265](#)