Die Kinetik der Gelatinierung und ihre allgemeine Bedeutung.

Von Rudolf Reiger.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 24. März 1924.

Versuche über die zeitliche Änderung der Drehung der Polarisationsebene und der Elastizität führen zu dem Resultat:

Der Gelatinierungsprozeß ist kein einheitlicher Vorgang, sondern die Gelatinierung erfolgt stufenweise und setzt sich aus den einfachsten Prozessen zusammen, die möglich sind, den unimolekularen.

Nehmen wir an, daß in der Gelatinelösung bei einer Temperatur, bei der keine zeitlichen Änderungen der Drehung und der inneren Reibung auftreten, also auch keine Gelatinierung erfolgt, nur Moleküle einer Art G_0 vorhanden sind, so erfolgt bei der Abkühlung auf eine Temperatur, bei der Gelatinierung eintritt, eine Umwandlung eines Teils der Moleküle G_0 in Moleküle neuer Art G_1. Von diesen wandelt sich ein Teil um in Moleküle G_2 u. s. f. Man erhält für diese Umwandlungen ein System von simultanen Differentialgleichungen, ähnlich wie bei den radioaktiven Umwandlungen. Die einzelnen Gleichungen stellen hier unvollständige unimolekulare Reaktionen dar. Die Differentialgleichungen und deren Lösungen sollen ebenso wie die Beobachtungsreihen demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden. Hier sollen nur die wesentlichen Resultate gegeben werden.

Die Theorie führt zu einem vollständig kontinuierlichen Verlauf der Gelatinierung, die natürlich durch eine Superposition von e-Funktionen gegeben ist. Im Gegensatz dazu zeigen die beobachteten Gelatinierungskurven kleine Knicke, deren mehr oder minder deutliches Auftreten bereits den komplexen Charakter der Gelatinierung erkennen läßt. Diese Knicke erfahren eine einfache Erklärung in Reaktionsverzögerungen, wie sie in zähen Flüssigkeiten und festen Gallerten leicht erklärlich sind.

Zeitliche Änderung der Drehung der Polarisationsebene.

Die polarimetrische Untersuchung der Gelatinierung eignet sich hauptsächlich für das Anfangsstadium, da es bei Verwendung von Messingröhren leicht möglich ist, die Gelatinelösung von der Temperatur, bei der die Entgelatinierung stattgefunden hat, rasch auf die Versuchstemperatur abzukühlen. Bei einer Beobachtungsdauer von vier Stunden kann man drei Prozesse feststellen. Dehnt man die Versuche auf eine längere Zeit aus, so stört die in der Gelatine infolge innerer Spannungen auftretende Doppelbrechung die Beobachtungen.

Gelatiniert eine Lösung bei tieferer Temperatur, und wird sie dann auf höhere Temperatur gebracht, so nimmt die Drehung ab. Die Art der Abnahme hängt von der Vorgeschichte ab. Die Gelatinelösung werde zuerst auf 15° gebracht, aber nur kurze Zeit, so daß im wesentlichen von den Molekülen höherer Ordnung nur die Moleküle G_1 in größerer Zahl vorhanden sind. Man beobachtet bei der Erwärmung auf 25° zunächst entsprechend der teilweisen Rückwandlung $G_1 \rightarrow G_0$ eine Abnahme nach einer e-Funktion, dann entsprechend dem Fortschreiten der Gelatinierung im weiteren Verlauf wieder ein langsames Ansteigen der Drehung. Wird die Gelatine dagegen lange genug auf der Temperatur von 15° gehalten, so kommen bei der Abnahme der Drehung auch die übrigen Prozesse zur Geltung. Die Abnahme stellt sich als eine Superposition von drei e-Funktionen dar.

Zeitliche Änderung der inneren Reibung.

Die Kurven, die die zeitliche Änderung der Drehung geben, lassen keine Diskontinuität oder Beschleunigung der Umwandlung erkennen, wenn die Gelatine aus dem Sol- in den Gelzustand übergeht, dagegen besitzen die Kurven für die innere Reibung für Lösungen, bei denen dieser Übergang stattfindet, einen Wendepunkt, sie zeigen den sog. S-förmigen Verlauf wie die autokatalytische Kurve in bestimmten Fällen. Diese Form der Kurve wurde mehrfach als eine Beschleunigung bei der Gelbildung gedeutet.

Stellt man die nach der Theorie sich ergebende Umwandlung $G_1 \rightarrow G_2$ für sich graphisch dar, so erhält man eine Kurve mit Wendepunkt. Ist also für eine physikalische Eigenschaft

der Einfluß der Umwandlung $G_0 \rightarrow G_1$ Null oder doch wenigstens sehr klein, so beobachtet man für die zeitliche Änderung die S-förmige Kurve.

Der sog. autokatalytische Charakter der Kurve der inneren Reibung bei Gelatine ist also sekundärer Natur, er erklärt sich in einfacher Weise durch die Superposition zweier oder mehrerer unimolekularer Prozesse.

Die Beobachtungen von R. de Izaguirre[1]) und L. Arisz[2]) lassen deutlich die für die Drehung gefundenen drei Prozesse wiedererkennen. Der S-förmige Anstieg ist nicht einheitlicher Natur, sondern zeigt, daß die Umwandlungen $G_0 \rightarrow G_1$ und $G_1 \rightarrow G_2$ mit einer relativ kleinen Änderung der inneren Reibung verbunden sind, und erst der Umwandlung $G_2 \rightarrow G_3$ entspricht eine große Änderung der inneren Reibung.

Zeitliche Änderungen der Elastizität.

Die Methode eignet sich nicht für das Anfangsstadium der Gelatinierung, da die Beobachtung erst dann einsetzen kann, wenn die Gelatinelösung in den festen Zustand übergeht. und da außerdem eine rasche Abkühlung der Substanz auf die Versuchstemperatur nicht möglich ist. Einige Beobachtungen bei 20° und 25° zeigen, daß hier der erste und zweite Prozeß nicht direkt zur Geltung kommen. Es könnte danach scheinen, daß der dritte Prozeß allgemein zur Sol → Gel-Umwandlung führt. Der Schluß, daß bei tieferen Temperaturen und höheren Konzentrationen der Gelzustand nur deshalb früher eintritt, weil hier eine gewisse Konzentration von G_3, die den festen Zustand bedingt, früher erreicht ist, darf nicht ohne weiteres gezogen werden. Nur das Experiment kann entscheiden, ob bei tieferen Temperaturen nicht schon frühere Stadien der Gelatinierung (G_1 und G_2) den festen Zustand bedingen.

Aus Versuchen von P. Lampe[3]) über die zeitliche Änderung des Elastizitätsmoduls von Gelatinelösungen kann gefolgert werden, daß in einem Intervall von 14 Tagen außer dem dritten

---

[1]) R. de Izaguirre, Kolloid-Zeitschr. 33, 337. 1923.

[2]) L. Arisz, Kolloidchem. Beihefte 7, 1. 1915.

[3]) P. Lampe, Dissertation Erlangen. 1908.

Prozeß noch drei weitere unimolekulare Prozesse auftreten. Es läßt sich also der Gelatinierungsprozeß, soweit er bisher verfolgt wurde, in sechs Einzelprozesse auflösen.

Einfluß der Umwandlungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gelatine.

Die bei der Gelatine sich vollziehenden Umwandlungen bedingen eine Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit fortschreitender Gelatinierung.

Der Einfluß von Zusätzen (Salze, Säuren, Basen) auf die innere Reibung und die Gelatinierungsgeschwindigkeit ist für die einzelnen Umwandlungsstufen verschieden. Daraus erklären sich z. B. die abweichenden Resultate von P. v. Schroeder[1]) und P. Lampe[2]).

Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt fallen für die Gelatine im allgemeinen nicht zusammen wegen der in der Gelatine sich vollziehenden Umwandlungen. Der Schmelzpunkt hängt von dem Alter der Gelatine (Gelatinierungsdauer) ab. Eine Lösung, die nur eine halbe Stunde bei 10° gehalten worden ist, schmilzt sofort bei 30°. Eine Lösung dagegen, die 24 Stunden bei 25° gehalten worden ist, schmilzt bei 30° nicht sofort, sondern ist nach 9 Stunden noch fest, wie durch Beobachtungen der Elastizität nachzuweisen ist. Die Erweichung der Gelatine erfolgt hier langsam entsprechend der allmählichen Rückwandlung eines Teils der entstandenen Moleküle höherer Ordnung in solche niederer Ordnung.

Die Hysteresiserscheinungen bei der Quellung sind gleichfalls durch die molekularen Umlagerungen der Gelatinelösung bedingt.

Es möge hier noch erwähnt werden, daß die Hydrolyse der Gelatine, die beim Erhitzen der Lösungen auf Temperaturen über 70° auftritt, ebenfalls kein einfacher Prozeß ist. Aus den Beobachtungen von S. J. Levites[3]) und F. Rettig[4]) kann gefolgert werden, daß der Vorgang sich stufenweise vollzieht.

---

[1]) P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75. 1903.

[2]) P. Lampe, a. a. O.

[3]) S. J. Levites, Kolloid-Zeitschr. **2**, 237. 1907/08.

[4]) F. Rettig, Kolloid-Zeitschr. **27**, 165. 1920.

Natur der Umwandlungen bei der Gelatine.

Die zeitliche Änderung der Drehung beweist, daß molekulare Umlagerungen stattfinden. Ob Hydratbildungen, die zweifellos eine große Rolle spielen, allein die Änderungen der Drehung bedingen, muß zweifelhaft erscheinen. Wahrscheinlich treten Assoziationen oder chemische Umlagerungen auf.

Bedeutung der Kinetik der Gelatinierung für die allgemeine chemische Kinetik.

Nachdem wir bei der Gelatine den stufenweisen Charakter der Umwandlung erkannt haben, drängt sich naturgemäß die Frage auf, ob auch in anderen Gebieten der Kolloidchemie solche stufenweisen Vorgänge eine Rolle spielen, wobei natürlich die Entscheidung, ob es sich dabei um unimolekulare Prozesse handelt, in vielen Fällen noch nicht möglich ist.

Es konnten bisher stufenweise Änderungen nachgewiesen werden bei Farbstofflösungen, kolloidalen Eisensalzen, bei der Koagulation von Aluminiumhydroxyd, bei der Gipsabbindung, bei Stärke, Casein und Eiweißkörpern. Es würde zu weit führen, hier auf die einzelnen Fälle einzugehen. Ebenso muß wegen der Literaturangaben auf die ausführlichere Mitteilung verwiesen werden.

In allen Fällen, in denen die Möglichkeit einer stufenweisen Umwandlung vorliegt, ist Vorsicht geboten, wenn aus der Form der Zeitkurve auf einen autokatalytischen Vorgang geschlossen wird. Dies gilt z. B. in einzelnen Fällen bei Fermentwirkungen und für den zeitlichen Verlauf von Wachstumsvorgängen.

Bei biologischen Prozessen, bei denen es sich um hochmolekulare Körper handelt, spielen stufenweise Vorgänge wie in der Kolloidchemie zweifellos eine wichtige Rolle.

Mit der Feststellung der Tatsache, daß es sich in den oben behandelten Fällen um Einzelprozesse handelt, ist noch nichts über die Natur dieser Prozesse ausgesagt. Die Ähnlichkeit zweier Zeitkurven kann sich auf die rein äußerliche kinetische Form der Umwandlung beziehen. Ist der zeitliche Verlauf der Teilprozesse durch e-Funktionen gegeben, so kann es sich um Änderungen des Aggregatzustandes, Dif-

fusions-, Lösungs- und Quellungsvorgänge, Adsorptionsvorgänge, Hydratationen und chemische Reaktionen handeln. Es könnte danach scheinen, daß durch die Erkenntnis der komplexen Natur des Vorgangs überhaupt noch nichts geleistet ist. Es scheint mir jedoch diese Erkenntnis die Vorbedingung für die Erforschung des ganzen Vorgangs zu sein, da meiner Ansicht nach nur die Erforschung der Einzelprozesse zur Klärung der Frage führen kann. Die Kolloidchemie wird meiner Meinung nach sich derselben Methode bedienen müssen, die in der Radioaktivität zum Ziel geführt hat: der Trennung der Einzelprozesse. Die Aufgabe ist eine ganz ähnliche. Bei der Radioaktivität handelt es sich um den Abbau der Atome, in der Kolloidchemie um den Auf- und Abbau hochatomiger Moleküle und Molekülkomplexe, und insofern ist die Aufgabe der Kolloidchemie eine mannigfaltigere, aber darum auch vielleicht wesentlich schwierigere. Die Möglichkeit der Lösung der Aufgabe liegt darin, daß im kolloiden Zustand die Reaktionen vielfach träger erfolgen, als wir es bei reinen Lösungen gewohnt sind. Diese Trägheit ist durch die Art der Verteilung der Materie bezw. durch den hochmolekularen Charakter der Stoffe bedingt.

Es ist aber keineswegs nötig hier eine strenge Grenze zwischen Kolloiden und Kristalloiden zu ziehen, da es sich um rein kinetische Fragen handelt. Daß viele chemische Reaktionen stufenweise erfolgen, ist ja bekannt. So weist W. Nernst[1]) darauf hin, daß häufig scheinbar hochmolekulare Reaktionen in Wirklichkeit auf dem Wege einfacher (uni-, bi- schon selten trimolekularer) Zwischenreaktionen, d. h. stufenweise sich abspielen. Als Beispiel wird die Untersuchung von O. Knoblauch[2]) über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren angeführt. Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs zeigt, daß es sich keineswegs um eine trimolekulare Reaktion handelt, daß vielmehr der Vorgang in den beiden Stufen

$$R''(C_2H_5)_2 + NaOH = R''(C_2H_5)Na + C_2H_5OH$$
$$R''(C_2H_5)Na + NaOH = R''Na_2 + C_2H_5OH$$

sich abspielt, wobei R'' das Radikal einer zweibasischen Säure ist. Es handelt sich also um zwei nacheinander erfolgende bimolekulare Reaktionen. Die mathematische Behandlung dieses

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 640. Stuttgart 1921.
[2]) O. Knoblauch, Zeitschr. f. physikal. Chem. 26, 96. 1898.

Vorgangs hat W. Ostwald[1]) gegeben. Wenn bisher die Kinetik solcher Vorgänge so selten behandelt wurde — es ist mir ein weiteres Beispiel nicht bekannt —, so dürfte der Grund darin liegen, daß in den meisten Fällen die Teilreaktionen zu rasch erfolgen. Aber auch bei kristalloiden Körpern und in reinen Lösungen treten langsame Veränderungen auf, namentlich wenn man zu tieferen Temperaturen übergeht. Vielleicht lassen sich hier stufenweise Veränderungen in größerer Zahl verfolgen. Der Grund, warum uns diese bisher in der Kinetik so selten entgegengetreten sind, liegt vielleicht zum Teil darin, daß die langsamen Umwandlungen bei tiefen Temperaturen, soweit mir bekannt, bisher nur wenig Gegenstand der Untersuchung waren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen dem Direktor des hygienischen Instituts, Herrn Geheimrat Dr. L. Heim, für die Überlassung eines modernen Polarisationsapparates von Schmidt und Haensch für meine Versuche, den Deutschen Gelatinewerken in Schweinfurt für die zur Verfügung gestellte Gelatine und dem Elizabeth-Thompson-Science-Fund für die dem physikalischen Institut der Universität Erlangen überwiesenen Mittel.

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. II, 2, S. 277. Leipzig 1896—1902.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1922-1923

Band/Volume: 54-55

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

Artikel/Article: Die Kinetik der Gelatinierung und ihre allgemeine Bedeutung. 89-95