

Über eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Gelatinelösungen.

Von Rudolf Reiger und Fritz Gernert.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 19. August 1924.

Die Erscheinungen des Erstarrens und Schmelzens von Gelatinelösungen sind sehr komplizierter Natur, da die Gelatinierungs- und Entgelatinierungsvorgänge, die zum Erstarren und Schmelzen der Gelatinelösungen führen, vielfach sehr langsam verlaufen. Eine Schwierigkeit für die Beurteilung des Überganges aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand und umgekehrt liegt darin, daß für Gallerten geringer Konzentration es oft schwer ist, zu entscheiden, ob man es mit einer Flüssigkeit oder einer festen Gallerte zu tun hat, denn Gallerten, wie sie bei stark verdünnten Gelatinelösungen auftreten, unterscheiden sich in vieler Hinsicht nur wenig von reinen Flüssigkeiten.

Die bisher verwandten Kriterien für das Festwerden der Gelatinelösungen eignen sich nur für konzentrierte Gallerten. C. Th. Moerner¹⁾ und S. Levites²⁾ bestimmen den Zeitpunkt, bei dem beim Stürzen des Gefäßes kein Ausfließen der gelatinierenden Substanz mehr eintritt. W. Pauli und P. Rona³⁾ ermitteln die Temperatur, bei der ein Glasstab oder Thermometer von der gelatinierenden Substanz festgehalten wird. In beiden Fällen muß die Gallerte schon einen größeren Grad von Festigkeit erlangt haben, da sonst ein Reißen eintritt. Das gleiche gilt bei der Fixierung des Zeitpunktes, bei dem ein Hg-Tropfen nicht mehr durch die untersuchte Substanz fällt.

1) C. Th. Moerner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **28**, 53. 1899.

2) S. Levites, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 110. 1902; **35**, 253. 1903; **36**, 410. 1904.

3) W. Pauli und P. Rona, Wien. Ber. **26**, 283. 1900.

Einwandfreier scheint zunächst die Methode von C. C. von der Heide¹⁾, der die Temperatur bestimmt, bei der eine Scheibe aus der Gallerte in einer Flüssigkeit von demselben spezifischen Gewicht schwebend zu einem kugeligen Tröpfchen schmilzt. Es ist jedoch klar, wenn die elastischen Kräfte kleiner sind als die infolge der Oberflächenspannung auftretenden Kräfte, so wird auch ein fester Körper in diesem Fall Kugelform annehmen. Es ist dies ja für Pech bekannt, das gegen rasche Deformationen sich wie ein fester Körper verhält, gegen langsame Deformationen dagegen wie eine Flüssigkeit. Infolge der großen inneren Reibung dauert es allerdings beim Pech längere Zeit, bis die Kugelform erreicht wird. J. Jgnatjew²⁾ hat Pechstückchen auf Glasplättchen gelegt und konnte aus den Dimensionen der Tropfen, die sich im Verlauf einiger Zeit bildeten, die Kapillaritätskonstanten von „festem“ Pech bestimmen.

Die feste Gallerte unterscheidet sich von der Flüssigkeit stets durch das Vorhandensein der Scherungselastizität. Das nächstliegende ist daher, das Auftreten der elastischen Reaktion als Kriterium für den Eintritt des festen Zustandes zu benutzen. Da die elastischen Kräfte beim Übergang in den festen Zustand zunächst sehr klein sind und die Grenze der Scherungsfestigkeit schon bei sehr kleinen Deformationen überschritten wird, so ist es schwer, den Eintritt der elastischen Reaktion mit genügender Schärfe festzustellen. Versuche über die Änderung der elastischen Eigenschaften in der Nähe des Schmelzpunktes sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Bei dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand und umgekehrt erfährt auch die innere Reibung eine sehr starke Änderung. Dabei muß allerdings dafür Sorge getragen werden, daß wirklich die innere Reibung der Gallerte gemessen wird. Bei der Strömung durch Kapillaren ist dies nicht der Fall. Es treten beim Strömen Zerreißen in der Gallerte auf, und man mißt durch diese Versuche daher keineswegs den Reibungskoeffizienten der Gallerte.

1) C. C. von der Heide, Diss. München 1897.

2) J. Jgnatjew, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 44, Phys. T., 71. 1912. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. 37, 24. 1913.

Sitzungsberichte der phys.-med. Soz. 54/55 (1922/23).

Am geeignetsten für die Bestimmung des Reibungskoeffizienten von Gallerten muß die Methode einer schwingenden Kugel oder eines schwingenden Zylinders erscheinen, die mit der Substanz erfüllt sind, deren Reibungskoeffizient ermittelt werden soll, da hier Zerreißen im Innern der Substanz nicht auftreten, solange die Schwingungen nicht zu rasch erfolgen. Die Theorie für Flüssigkeiten wurde von H. v. Helmholtz¹⁾ für die Kugel und von O. E. Meyer²⁾ für den Zylinder gegeben. Diese Ableitungen gelten aber nur, solange wir es mit reinen Flüssigkeiten zu tun haben. Die Ableitungen gelten also nicht mehr für das Übergangsstadium aus dem flüssigen in den festen Zustand und für das Stadium der festen Gallerte. Zunächst soll darauf verzichtet werden, auf diese komplizierten Verhältnisse einzugehen. Bei der Kugel sind ja die Formeln schon für die reine Flüssigkeit so kompliziert, daß die Methode zur praktischen Bestimmung des Reibungskoeffizienten nur wenig Anwendung gefunden hat. Zunächst handelt es sich auch gar nicht darum, den absoluten Wert der Reibungskoeffizienten zu bestimmen, sondern nur festzustellen, ob die Änderung der inneren Reibung ein hinreichend scharfes Kriterium für die Änderung des Aggregatzustandes gibt.

Zu den folgenden Versuchen wurden zunächst Glaskugeln verwandt, die ein Volumen von ca. 150 ccm hatten. An die Kugel war ein Glasrohr angeschmolzen, das zuerst zur Füllung der Kugel mit der zu untersuchenden Substanz diente und dann zur Befestigung der Kugel an dem Schwingungsapparat. Dieser bestand aus dem Torsionsdraht, der an seinem Ende einen Spiegel trug, einem Querstab zur Vermehrung des Trägheitsmoments und einem Vertikalstab, der in das zylindrische Glasrohr der Kugel mit Siegellack oder Picein eingekittet wurde. Die Kugel tauchte bei den Versuchen in ein Wasserbad, dessen Temperatur längere Zeit vor der Beobachtung konstant gehalten wurde.

Ist die Substanz fest, so rührt die Dämpfung im wesentlichen von dem Drehmoment der inneren Reibung her, das von dem Wasser des Flüssigkeitsbades ausgeübt wird. Von großem Einfluß auf den erhaltenen Wert des log. Dekre-

1) H. Helmholtz, Wiss. Abh. I, 196. 1882.

2) O. E. Meyer, Wied. Ann. 43, 1. 1891.

mentes ist die Reinheit der Wasseroberfläche, dagegen spielt die Luftreibung des aus dem Bade herausragenden Teiles des schwingenden Apparates nur eine geringe Rolle. Ist die Substanz flüssig, so kommt das Drehmoment der inneren Reibung hinzu, das von der Flüssigkeit im Inneren der Kugel ausgeübt wird. Der Wert des log. Dekrementes ist also in diesem Fall größer.

Tab. 1 gibt die Abhängigkeit des log. Dekrements A von der Temperatur ϑ für Diphenylamin. Das Thermometer be-

Tabelle 1.

| ϑ | A | ϑ | A | ϑ | A |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| 46,2 | 0,0262 | 50,3 | 0,0814 | 53 | 0,0814 |
| 49,7 | 0,0290 | 50,4 | 0,1042 | 54 | 0,0800 |
| 49,9 | 0,0386 | 50,5 | 0,1069 | 55,5 | 0,0769 |
| 50,1 | 0,0395 | 50,7 | 0,1073 | | |
| 50,2 | 0,0759 | 51,5 | 0,0875 | | |

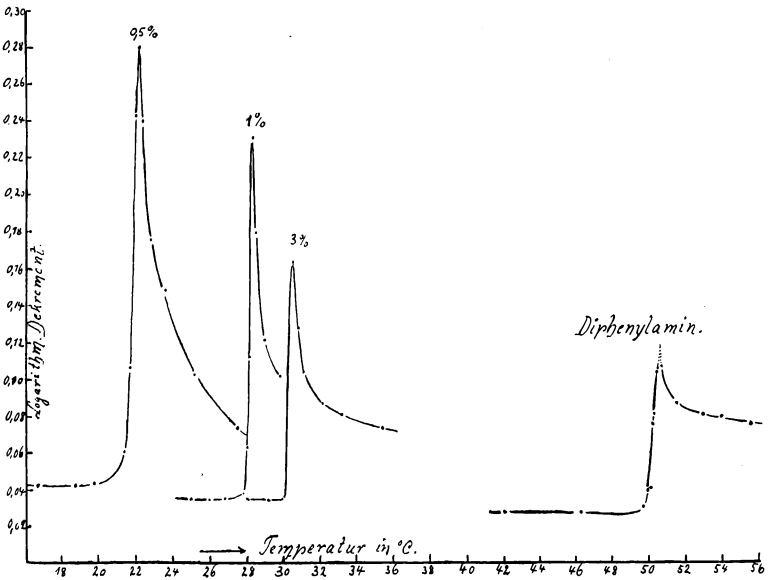
find sich im Innern der Kugel. Die Temperatur wurde vor jeder Beobachtung ca. 45 Min. konstant gehalten.

Tabelle 2.

| 0,5% Gel. Lös. | | 1% Gel. Lös. | | 3% Gel. Lös. | |
|-------------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| ϑ | A | ϑ | A | ϑ | A |
| 16,7 | 0,0422 | 25 | 0,0350 | 28 | 0,0361 |
| 18,8 | 0,0418 | 26 | 0,0349 | 29,2 | 0,0343 |
| 19,8 | 0,0431 | 26,8 | 0,0362 | 30 | 0,0347 |
| 21,4 | 0,0607 | 27,8 | 0,0391 | 30,5 | 0,1639 |
| 21,7 | 0,1073 | 28 | 0,0628 | 30,8 | 0,1286 |
| 22 | 0,2432 | 28,1 | 0,1125 | 31,1 | 0,1047 |
| 22,2 | 0,2802 | 28,3 | 0,2308 | 32,1 | 0,0876 |
| 22,4 | 0,2404 | 28,5 | 0,1810 | 33,2 | 0,0811 |
| 22,8 | 0,1765 | 29 | 0,1221 | 35,5 | 0,0736 |
| 23,7 | 0,1499 | 29,8 | 0,1020 | | |
| 25,2 | 0,1035 | | | | |
| 27,5 | 0,0747 | | | | |

Tab. 2 gibt die Abhängigkeit des log. Dekrements von der Temperatur für Gelatinelösungen von verschiedener Konzentration. Das Thermometer befand sich im Wasserbad. Die Temperatur wurde stets ca. 25 Min. vor dem Versuch konstant gehalten.

Die Verhältnisse lassen sich am besten überblicken in der graphischen Darstellung. Die Gestalt der Kurven ist in allen Fällen die gleiche (kristalloide und kolloide Körper).



Die Kurven lassen erkennen, daß im flüssigen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes eine stärkere Zunahme der Größe der inneren Reibung auch beim Diphenylamin eintritt, wie dies ja für Gelatinelösungen und überhaupt für kolloidale Lösungen bereits bekannt ist.

Der absoluten Größe des Maximums des log. Dekrements ist keine große Bedeutung beizumessen, da bei Anwendung von kleineren Temperaturdifferenzen bei der Beobachtung vielleicht noch höhere Werte des log. Dekrements zur Beobachtung gelangen. Für Gelatinelösungen können wir sagen: je geringer die Konzentration, je weniger scharf also der

Schmelzpunkt ausgeprägt ist, um so größere Werte des log. Dekrements gelangen im allgemeinen zur Beobachtung. Bei konzentrierteren Lösungen liegt der starke Anstieg des log. Dekrements in einem so kleinen Temperaturbereich, daß die hohen Werte des log. Dekrements für gewöhnlich nicht zur Beobachtung kommen.

Das Schmelzgebiet erstreckt sich auf einen kleinen Temperaturbereich. Der Grund, daß dieser Bereich nicht noch kleiner gefunden wird, liegt zunächst in dem rein äußerlichen Umstand, daß die Temperatur im Innern der Körper sich nur sehr langsam ausgleicht und daher verschiedene Schichten der Körper verschiedene Temperatur besitzen. Für die Gelatinelösungen liegen die Verhältnisse, solange ein Ausgleich der Temperatur durch Konvektionsströme nicht in Betracht kommt, insofern günstiger, als für das Wasser und damit wohl auch für die Gelatinelösungen die Wärmeleitfähigkeit relativ groß ist. Dafür kommt aber für die Gelatinelösungen noch ein anderer Umstand in Betracht, auf den schon oben hingewiesen wurde. Der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ist im allgemeinen kein plötzlicher, da er durch Änderungen in der Gelatinelösung bedingt ist, die nicht momentan, sondern ganz allmählich im Laufe längerer Zeit eintreten.

Die Trennung der beiden Vorgänge, die eine Erweiterung des Schmelzgebietes bedingen, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ebenso die Entscheidung, welche Teile der Kurve einem rein flüssigen und festen Zustand entsprechen. Die Entscheidung in dieser Frage kann natürlich nur durch Beobachtung der Elastizität gewonnen werden.

Jedenfalls zeigt aber die scharfe Ausprägung des Maximums, wie sie bei der einfachen Anordnung dieser Vorversuche erlangt wurde, daß die Beobachtung der Änderung der inneren Reibung ein schärferes Kriterium für den Eintritt des Schmelzens bei Gelatinelösungen gibt als die bisher üblichen Methoden.

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, Gernert Fritz

Artikel/Article: [Über eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Gelatinelösungen. 96-101](#)