

Über Schmelz- und Erstarrungserscheinungen bei Gelatinegallerten.

Von Fritz Gernert.

Die bisher verwandten Methoden zur Bestimmung des sog. Schmelz- und Erstarrungspunktes von Gelatinelösungen eignen sich meist nur für konzentrierte Gallerten oder sind aus anderen Gründen für die Untersuchung des gesamten Erscheinungskomplexes des Erstarrens und Schmelzens von Gelatinelösungen wenig brauchbar. Es wurde daher zu den im folgenden mitgeteilten Versuchen über dieses Gebiet, die ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Reiger ausgeführt habe, eine Methode angewandt, die auf der großen Änderung der inneren Reibung beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand beruht¹⁾, und zwar wurde die Methode der schwingenden Kugel und des schwingenden Zylinders gewählt, die den Vorzug haben, daß keine Zerreißen im Innern der festen Gelatine auftreten, wie das der Fall ist bei der Methode der Strömung durch Kapillaren und der Methode des rotierenden Zylinders nach Couette²⁾. Die beiden erstgenannten Methoden haben, abgesehen von den Versuchen von Piotrowski³⁾ und Mützel⁴⁾, bei denen es sich um die Prüfung der Theorien von H. Helmholtz³⁾ und O. E. Meyer⁴⁾ handelt, soweit mir bekannt ist,

1) Eine vorläufige Mitteilung über die Methode: R. Reiger und F. Gernert, Sitzungsberichte der phys.-med. Sozietät in Erlangen, Bd. 54/55, S. 96. Es finden sich dort auch einige Literaturangaben über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des sog. Schmelz- und Erstarrungspunktes. Weitere Literaturangaben siehe: Van der Heide, Inaug.-Diss. Straßburg 1897 und R. E. Liesegang, Kolloide in der Technik, Wissenschaftl. Forsch. Ber. IX, 14.

2) Ausführliche Zusammenstellung der Methoden zur Bestimmung der inneren Reibung: W. Stauff, Koll. Ztschr. 37, 397. 1925.

3) H. Helmholtz und Piotrowski, Wiss. Abh. I, 175. 1882.

4) Mützel, Wied. Ann. 43, 15. 1891; ebenda auch S. 1, O. E. Meyer.

bisher keine weiteren Anwendungen gefunden. Das liegt daran, daß die Beziehung zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung η und dem logarithmischen Dekrement der Dämpfung λ viel zu kompliziert ist, um den Absolutwert von η bequem ermitteln zu können. In unserem Fall handelt es sich aber nur darum, den Gang der Änderung von η zu bestimmen, und dazu reicht die Bestimmung von λ vollkommen aus.

I. Versuchsanordnung.

Für die Vorversuche wurden Glaskugeln verwendet, die mit Gelatine gefüllt an einem dünnen Draht in Torsionsschwingungen versetzt wurden. Die endgültigen Versuche aber wurden mit Metallzylindern ausgeführt, da bei diesen der Wärmeaustausch zwischen Bad und Gelatine schneller vor sich gehen konnte. Außerdem waren die letzteren bequemer zu handhaben und zu reinigen.

Der Zylinder bestand aus einer Messingröhre (2,7 cm hoch, 14 cm Durchmesser), die unten durch eine angelötete Messingplatte und oben durch einen aufschraubbaren Deckel verschlossen wurde. Um ein Lösen des Kupfers in Gelatine zu verhindern, wurde die ganze innere Oberfläche des Zylinders gut vernickelt. In eine Öffnung in der Mitte des Deckels konnte eine auf eine Schraube aufge kittete Glasröhre G, die ein Thermometer Th einschloß, eingeschraubt werden (Fig. 1 a). Das Thermometer war so befestigt, daß die Quecksilberkugel gerade bis in die Mitte des Hohlzylinders reichte, wenn die Glasröhre eingeschraubt war. Am Rande des Deckels befanden sich zwei weitere verschraubbare Öffnungen zum Füllen und Entleeren des Zylinders. Die Schrauben wurden mit Leder gut gedichtet. In das obere Ende der ca. 40 cm langen Glasröhre war ein Eisenstab E eingekittet, der bequem an eine Aufhängevorrichtung angeschraubt werden konnte. Der Torsionsdraht T hatte eine Länge von 6 cm und einen Durchmesser von 0,24 mm. Der Querbalken diente zur Vergrößerung des Trägheitsmomentes. Bei S war der Ablesespiegel angebracht.

Der Zylinder schwang, wenn er am Gehänge befestigt war, in einem großen Wasserbad von ca. 30 l, dessen Temperatur durch einen Toluol-Thermostaten selbständig reguliert, bzw. konstant

gehalten werden konnte. Parallel zu den Heizlampen war der Motor eines Rührwerkes geschaltet, das für eine gleichmäßige Wärmeverteilung im ganzen Bad sorgte. Die Winkelmessung des schwingenden Zylinders erfolgte mit Spiegel und Skala, und zwar wurde die objektive Beobachtungsmethode gewählt. Zu diesem Zweck wurde im Kollimatorrohr einer Projektionslampe ein dünner Draht so aufgespannt, daß er durch eine Linse scharf und auf hellem, beleuchtetem Grunde auf der Kreisskala abgebildet wurde. Auf diese Weise konnten die Ausschläge in direktem Bogenmaß und auf 1 mm genau ($= 0,028^\circ$) gemessen werden. Jeder Punkt der folgenden Tabellen und Kurven ist der Mittelwert des logarithmischen Dekrements λ aus 12 Ausschlägen, also 6 Bogen. Die Zeitdauer jeder 6 Bogen umfassenden Messung betrug ca. 2 Minuten, innerhalb welcher die

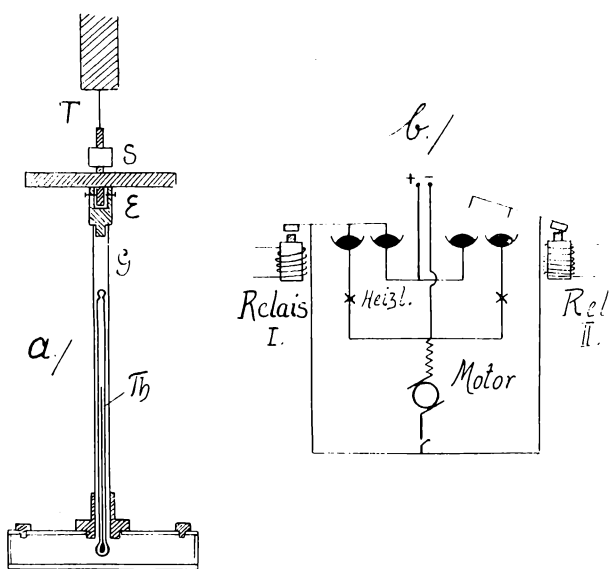


Fig. 1.

Dämpfungsverhältnisse der einzelnen Bogen, bei nicht allzu rascher Änderung von η , noch vollkommen konstant sich zeigten. Man kann also den Mittelwert der logarithmischen Dekremente dieser 6 Bogen als den wirklichen Wert zur betreffenden, mittleren Zeit ansehen.

Während der Messungen wurde das Rührwerk ausgeschaltet, so daß die Heizung nur allein regulieren konnte.

Für die Versuche im III. Teil waren zwei Bäder von konstanter Temperatur nötig. Das Rührwerk sollte dabei von demselben Motor betrieben werden, während die beiden Heizungen voneinander getrennt sein mußten. Die Schaltung zu dieser Anordnung ist aus der Skizze (Fig. 1 b) ersichtlich.

Wie erwähnt bietet die absolute Bestimmung des Reibungskoeffizienten mit unserer Versuchsanordnung ziemliche Schwierigkeiten. Der Absolutwert von η spielt aber für unsere Beobachtungen keine Rolle. Um jedoch wenigstens die Größenordnung der hier auftretenden Reibungskoeffizienten zu kennen, wurden die Zylinder — im III. Abschnitt wurden vier verwendet — mit einer Flüssigkeit von bekannter Zähigkeit, nämlich mit Rizinusöl, geeicht. Nach Landoldt-Börnstein ist der Koeffizient der inneren Reibung von Rizinusöl $\eta = 943,5 \cdot 10^{-2}$, wenn es das spezifische Gewicht $s = 6,965$ hat. Die Zähigkeit der durch Zusatz von absolutem Alkohol geringeren Konzentrationen wurde durch Relativbestimmung aus diesem Wert erhalten.

Tabelle 1 gibt die Beobachtungen. Die graphische Darstellung (Fig. 2) zeigt, daß für $\eta = 8,5 \cdot 10^{-2}$ die Dämpfung ein Maximum ist. Für $\eta = 0$ und $\eta = \infty$ erhält man die Dämpfung, die von dem Wasserbad herrührt.

Tabelle 1.

Spez. Gew. d. Rizinusöls s	Innere Reibung $\eta \cdot 10^{-2}$	λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}
0,965	943,5	0,08208	0,08405	0,08302	0,07994
0,9378	162,42	0,09085	0,09551	0,09199	0,08902
0,9208	67,06	0,11066	0,11378	0,10914	0,10251
0,8985	22,966	0,14796	0,15771	0,14836	0,13867
0,87674	10,432	0,18508	0,19514	0,18566	0,17342
0,86784	7,082	0,18748	0,19669	0,18982	0,17493
0,8586	5,304	0,18402	0,19052	0,18899	0,17674
0,8525	4,402	0,18054	0,18889	0,18383	0,17398
0,8389	3,0956	0,17044	0,17604	0,17186	0,16468

Da Verunreinigungen des Wasserbades für die Dämpfung des Zylinders von großem Einfluß sind, wurde das Bad häufig erneuert. Die Luftreibung der aus dem Bad herausragenden Teile und kleine Niveauunterschiede der Wasseroberfläche spielen dagegen fast gar keine Rolle.

Der Temperaturengleich zwischen Bad und Gelatine vollzog sich beim Übergang von der Flüssigkeit zur Gallerte durchschnittlich in 20 Minuten, beim umgekehrten Prozeß in 25 Minuten.

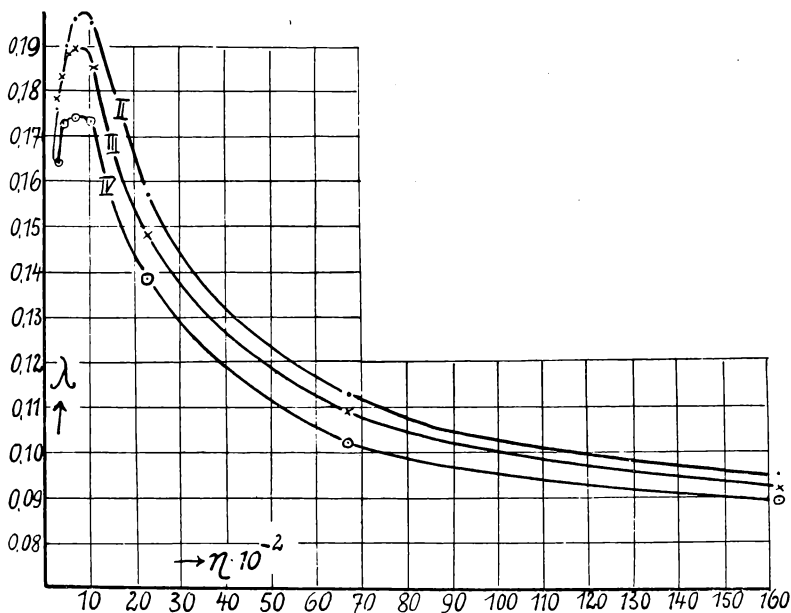


Fig. 2.

Zu den Versuchen dienten Lösungen der Emulsionsgelatine Nr. 388 von den Deutschen Gelatinewerken Schweinfurt mit verschiedenem Prozentgehalt, d. h. mit verschiedenen Mengen lufttrockener Gelatine auf 100 g destilliertem Wasser. Gegen Fäulniserregung wurden die Lösungen immer mit einer Spur Quecksilberjodid, später mit Thymol geimpft.

II. Übergang: Flüssigkeit → Gallerte.

Daß die Methode wirklich geeignet ist zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, zeigt der früher mitgeteilte Versuch mit Diphenylamin, einer Substanz mit ausgeprägtem Schmelzpunkt. Für Gelatinelösungen erhält man ähnliche Kurven¹⁾, aber die

1) Siehe Figur, a. a. O., S. 100.

Lage der Schmelzpunkte hängt dabei ganz wesentlich von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung ab.

Während im allgemeinen die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes bei dem Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sich sprungweise ändern, trifft dies für Gelatine und wohl auch für eine Reihe anderer Kolloide nicht zu. Dies gilt z. B. für die Drehung der Polarisationssebene¹⁾ und die Intensität des Tyndall-Lichtes²⁾. Ferner tritt, wie die Versuche von J. Frank³⁾ gezeigt haben, keinerlei Wärmetönung beim Erstarren und Schmelzen der Gelatine auf. Die Gelatine erstarrt daher auch bei konstanter Temperatur, während das bei einer Substanz mit ausgeprägtem Schmelzpunkt nicht der Fall ist. Nach Ausgleich der Temperatur bleibt bei einem solchen Stoff λ konstant; denn ein Übergang vom festen in den flüssigen Zustand und umgekehrt kann nur erfolgen, wenn Wärme zugeführt oder entzogen wird.

Es wurde daher im folgenden die Änderung von λ als Funktion der Zeit t bei der Temperatur $\vartheta = \text{konst.}$ bestimmt, da dabei die charakteristischen Erscheinungen bei Gelatine deutlicher hervortreten als bei $\lambda = f(\vartheta)$ für konstante Geschwindigkeit der Temperaturänderung.

Wir bezeichnen im folgenden den Vorgang, der eine Änderung der Drehung der Polarisationssebene und damit parallel laufend eine Änderung der inneren Reibung, die sich durch die Änderung von λ kundgibt, bewirkt, als Gelatinierung. Eine solche Änderung spielt sich auch bei Temperaturen ab, bei denen die Gelatine überhaupt nicht zu einer Gallerte erstarrt. Die Gelatinierung ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung dafür, daß die Gallertbildung eintritt, die im folgenden untersucht werden soll. Die Vorgeschichte, die ja bekanntlich bei Gelatine einen großen Einfluß auf den Gelatinierungsprozeß ausübt, wurde dadurch eliminiert, daß die Lösung vor jedem Versuch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 45° erhitzt wurde⁴⁾. Der Zylinder mit der Gelatinelösung wurde dann rasch in das Wasserbad

1) R. Reiger, Kolloidchem. Beihefte XIX, 393. 1924. H. Ziegler, Diss. Erlangen 1925.

2) A. Arisz, Kolloidchem. Beihefte VII, 1. 1915.

3) J. Frank, Kolloidchem. Beihefte IV, 195. 1913.

4) R. Reiger, a. a. O., S. 400; H. Ziegler, a. a. O., S. 132.

von konstanter Temperatur gebracht, bei der der zeitliche Verlauf der Dämpfung verfolgt werden sollte.

Die λ - t Kurven zeigen alle denselben charakteristischen Verlauf: Anstieg des logarithmischen Dekrements bis zu einem Maximum, dann Übergang in einen kleineren konstanten Wert. Der ansteigende Teil der Kurve bis zum Maximum und der Abfall bis zu dem konstanten Teil entsprechen dem flüssigen Zustand, der konstante Teil dem festen. Die Dämpfung rührt in diesem Fall von dem Drehmoment her, das die innere Reibung

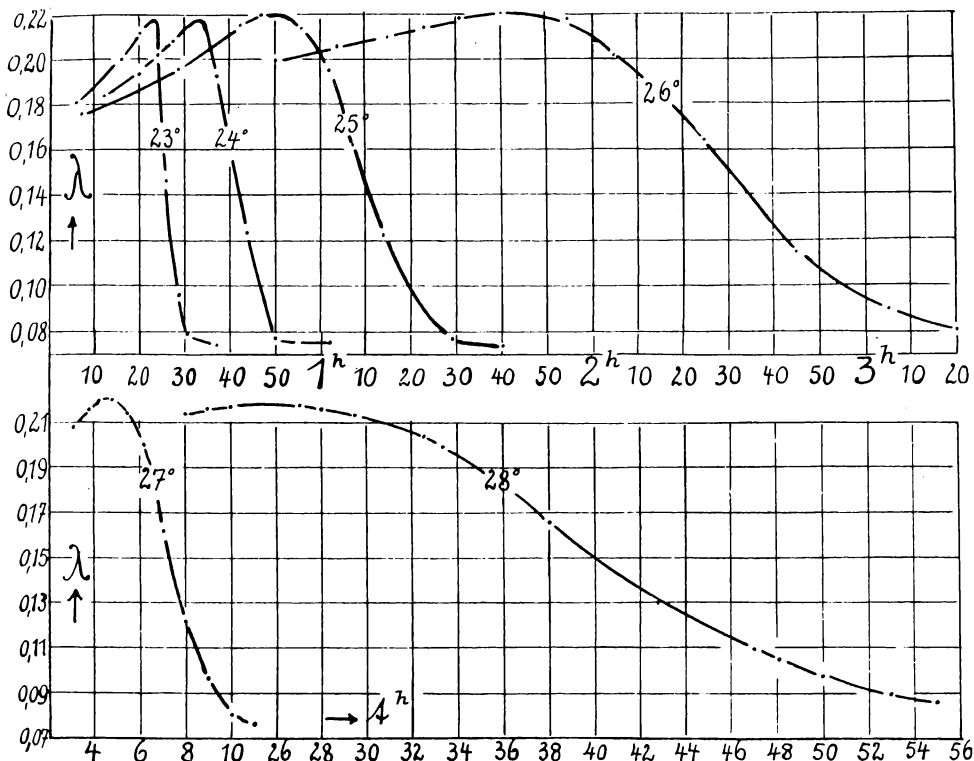


Fig. 3.

des Wasserbades auf den schwingenden Zylinder ausübt. Dies folgt aus den Versuchen bei der Eichung der Gefäße (S. 120). Es wurde aber auch experimentell direkt geprüft. Parallelversuche über die elastischen Erscheinungen bei Gelatinelösungen, die Herr E. O. Seitz durchführte, zeigten, daß die elastische Reaktion, also eine Eigenschaft des festen Zustandes, beim Eintritt in

diesen konstanten Kurventeil einsetzt. Die innere Reibung wächst beim Übergang zum festen Zustand noch ganz beträchtlich. Diese Änderungen vermag unsere Versuchsanordnung nicht zu messen, da λ für $\eta > 1000$ denselben Wert beibehält, $\eta = 1000$ für unsere Methode also bereits einem unendlich großen Wert der inneren Reibung entspricht.

Den Verlauf der Zähigkeitsänderung einer 3%igen Lösung bis zur Gallertbildung bei verschiedenen Temperaturen zeigen die Kurven der Fig. 3. Mit wachsender Temperatur wird die Geschwindigkeit der Gallertbildung immer geringer. Während bei 23° die Lösung schon nach 30 Minuten fest ist, hat sie in 28° denselben Zustand erst nach 55 Stunden erreicht. Bei den Temperaturen 20°, 21°, 22° erhält man ähnliche Kurven wie für 23°, mit entsprechend früherem Eintritt des festen Zustandes. Auf die Mitteilung dieser Kurven wurde verzichtet, da hier der Temperatenausgleich, der erst nach 20 Minuten erreicht wurde, eine zu große Rolle spielt und deshalb erst nach dieser Zeit die Änderungen der Dämpfung reine Zeitfunktionen sind.

Tabelle 2.

$\vartheta = 23^\circ \quad c = 3\%$

t	6 Min.	10	16	18	20	21	24	26	30	37
λ	0,181	0,185	0,201	0,203	0,216	0,201	0,188	0,146	0,077	0,073

$\vartheta = 24^\circ$

t	6	8	16	23	24	28	30	35	37	44	50	1h 02
λ	0,175	0,181	0,187	0,206	0,203	0,208	0,211	0,208	0,193	0,124	0,075	0,076

$\vartheta = 25^\circ$

t	6 Min.	15	20	28	35	42	47	50	56	1h 02
λ	0,177	0,186	0,193	0,197	0,206	0,216	0,220	0,220	0,215	0,197

t	1h 14	1h 18	1h 30	1h 40
λ	0,121	0,098	0,076	0,074

$\vartheta = 26^\circ$

t	50 Min.	1h 04	1h 14	1h 23	1h 30	1h 40	1h 54	2h 05	2h 25	2h 45	3h 05
λ	0,20	0,207	0,209	0,214	0,22	0,221	0,219	0,203	0,165	0,117	0,091

$\vartheta = 27^\circ$

t	1h 30	2h 00	2h 33	3h 00	3h 45	4h 03	4h 20	4h 40	5h 25	6h 10
λ	0,193	0,198	0,203	0,208	0,217	0,219	0,218	0,220	0,216	0,20

t	7h 00	7h 40	8h 00	9h 00	9h 25	9h 45	10h 00	11h 00
λ	0,162	0,133	0,121	0,095	0,087	0,082	0,079	0,076

$\vartheta = 28^{\circ}$

t	8 ^h 00	9 ^h 00	10 ^h 00	11 ^h 30	13 ^h 15	14 ^h 00	15 ^h 00	16 ^h 00	17 ^h 00
λ	0,189	0,193	0,196	0,198	0,202	0,204	0,205	0,207	0,208
t	22 ^h 00	23 ^h 00	24 ^h 00	24 ^h 30	27 ^h	28 ^h	29 ^h 30	32 ^h 30	33 ^h 15
λ	0,215	0,217	0,219	0,219	0,218	0,217	0,215	0,207	0,200
t	38 ^h	47 ^h	48 ^h	50 ^h	53 ^h	55 ^h 30	58 ^h		
λ	0,167	0,110	0,105	0,099	0,092	0,086	0,084		

Tabellen 2 und 3 geben die Beobachtungen für 1 %, 2 %, 3 %- und 6 %ige Gelatinelösungen.

Sieht man die Maxima der Kurven als übereinstimmende Zustände beim Übergang von der Flüssigkeit zur Gallerte an, was für konstante Konzentration sicher erlaubt ist, so lassen sich diese zur Darstellung des Gelatinierungsverlaufes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur ϑ verwenden. Es wurden zu der Darstellung die Maxima deshalb gewählt, weil ihre

Tabelle 3.

1 %

t	$\vartheta = 20^{\circ}$ λ	t	$\vartheta = 21^{\circ}$ λ	t	$\vartheta = 22^{\circ}$ λ	t	$\vartheta = 23^{\circ}$ λ	t	$\vartheta = 25^{\circ}$ λ
1 ^h 12 Min.	0,168	1 ^h 48 Min.	0,156	3 ^h 00 Min.	0,150	10 ^h 45 Min.	0,176	5 ^h 00 Min.	0,176
45 "	0,181	2 ^h 20 "	0,164	5 ^h 00 "	0,170	11 ^h 30 "	0,181	6 ^h 30 "	0,198
2 ^h 00 "	0,191	45 "	0,176	6 ^h 15 "	0,187	12 ^h 00 "	0,187	7 ^h 15 "	0,201
20 "	0,164								
30 "	0,127	3 ^h 20 "	0,190	45 "	0,187	13 ^h 00 "	0,189	7 ^h 30 "	0,205
45 "	0,085	30 "	0,189	8 ^h 05 "	0,134	13 ^h 30 "	0,187	7 ^h 45 "	0,207
$\vartheta = 24^{\circ}$		50 "	0,180	15 "	0,127	17 ^h 00 "	0,115	8 ^h 00 "	0,210
19 ^h 00 Min.	0,170	4 ^h 18 "	0,137	9 ^h 15 "	0,081	45 "	0,098	8 ^h 30 "	0,206
28 ^h 30 "	0,200	40 "	0,096			22 ^h 45 "	0,066	9 ^h 50 "	0,163
31 ^h 00 "	0,196	5 ^h 00 "	0,082			26 ^h 00 "	0,064	9 ^h 50 "	0,149

2 %

	$\vartheta = 21^{\circ}$		$\vartheta = 22^{\circ}$		$\vartheta = 23^{\circ}$		$\vartheta = 25^{\circ}$
6 Min.	0,162	30 Min.	0,181	1 ^h 00 Min.	0,186	4 ^h 45 Min.	0,181
16 "	0,170	51 "	0,200	23 "	0,196	6 ^h 30 "	0,188
24 "	0,181	63 "	0,191	32 "	0,203	7 ^h 30 "	0,196
39 "	0,204	1 ^h 15 "	0,135	38 "	0,205	9 ^h 00 "	0,205
45 "	0,185	1 ^h 21 "	0,111	55 "	0,202	12 ^h 30 "	0,182
54 "	0,091	27 "	0,086	2 ^h 04 "	0,192	20 ^h 15 "	0,079
1 ^h 00 "	0,078	50 "	0,078	23 "	0,137	23 ^h 00 "	0,076
30 "	0,077	2 ^h 05 "	0,078	3 ^h 23 "	0,078		

6 %

	$\vartheta = 27^{\circ}$		$\vartheta = 28^{\circ}$		$\vartheta = 29^{\circ}$		$\vartheta = 30^{\circ}$		$\vartheta = 30^{\circ}$
12 Min.	0,176	4 Min.	0,165	30 Min.	0,176	15 Min.	0,171	13 ^h 30 Min.	0,194
15 "	0,179	19 "	0,178	43 "	0,180	45 "	0,179	14 ^h 30 "	0,194
21 "	0,179	25 "	0,182	59 "	0,182	1 ^h 40 "	0,183	16 ^h 15 "	0,197
25 "	0,174	37 "	0,183	1 ^h 07 "	0,183	2 ^h 30 "	0,185	28 ^h 00 "	0,194
31 "	0,151	48 "	0,181	40 "	0,179	4 ^h 12 "	0,188	37 ^h 45 "	0,186
35 "	0,139	59 "	0,174	2 ^h 32 "	0,167	6 ^h 15 "	0,190	51 ^h 15 "	0,165
40 "	0,112	1 ^h 18 "	0,160	3 ^h 25 "	0,150	10 ^h 50 "	0,190	55 ^h 00 "	0,159
45 "	0,088	2 ^h 00 "	0,110	4 ^h 50 "	0,119	12 ^h 40 "	0,194		
1 ^h 02 "	0,064	55 "	0,069						

Lage sich genauer bestimmen läßt als der Bereich des beginnenden festen Zustandes. Wählt man statt der Zeit des Eintritts des Maximums T_m die Zeit des beginnenden festen Zustandes, also etwa die Zeit, nach der $\lambda = 0,9$ erreicht wird, so erhält man Kurven, die den ersteren parallel sind.

Tabelle 4.

ϑ	T_m				
	1 %	2 %	3 %	4 %	6 %
20 ^o	2 ^h 00 Min.		13 Min.		
21 ^o	3 ^h 30 "	40 Min.	15 "		
22 ^o	6 ^h 30 "	56 "	18 "		
23 ^o	13 ^h 00 "	1 ^h 47 "	21 "		
24 ^o	30 ^h 00 "		34 "		
25 ^o	80 ^h 00 "	10 ^h 00 "	50 "		
25,6 ^o				33 Min.	
26 ^o			1 ^h 44 "	45 "	
26,4 ^o				68 "	
27 ^o			4 ^h 30 "		20 Min.
28 ^o			25 ^h 30 "	3 ^h 12 "	36 "
29 ^o					1 ^h 20 "
30 ^o					24 ^h 00 "

In Fig. 4 ist T_m als Funktion der Temperatur ϑ gegeben. Man sieht aus den Kurven, daß die Zeit bis zum Erstarren mit wachsender Temperatur erst langsamer und dann immer rascher zunimmt und schließlich eine Grenztemperatur erreicht wird, bei der erst nach unendlich langer Zeit ein Erstarren eintritt und oberhalb welcher keine Gallertbildung mehr zu erwarten ist. Wären die Kurven e-Funktionen, so ließe sich diese Grenztemperatur leicht bestimmen. Die Grenztemperatur

hängt ab von der Konzentration. Je geringer die Konzentration ist, um so tiefer liegt die Grenztemperatur.

Die Kurven der Fig. 4 stellen $f(\vartheta, T_m)$ für $c = \text{konst.}$ dar. Das Kurvensystem $f(\vartheta, c)$ für $T_m = \text{konst.}$ gibt in erster An-

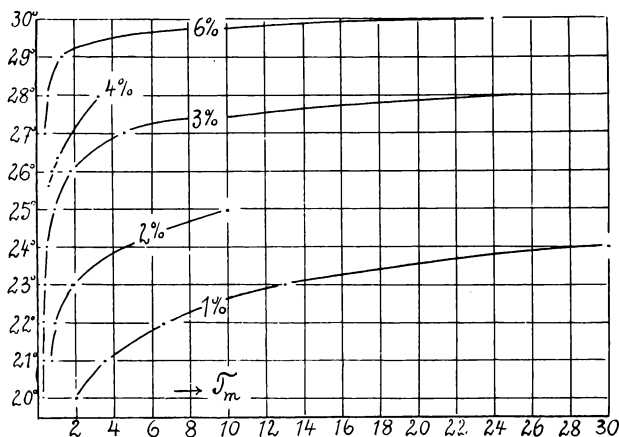


Fig. 4.

näherung e-Funktionen. Für die Grenztemperatur ($T_m = \infty$) würde sich eine parallele Kurve ergeben. Zu beachten ist allerdings, daß die angegebenen Konzentrationen c nicht die wahren Konzentrationen darstellen (s. S. 138).

III. Übergang: Gallerte \rightarrow Flüssigkeit.

Schmelz- und Erstarrungspunkt fallen nicht zusammen. Beide hängen ab von der Vorgeschichte. In II hatten wir durch das Erhitzen auf 45° immer die gleiche Vorgeschichte. Bei dem umgekehrten Prozeß läßt sich ein solcher Normalzustand nicht herstellen, daher spielt die Alterung eine sehr große Rolle. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurde die Gelatinelösung verschieden lang auf eine bestimmte konstante Temperatur, die Alterungstemperatur ϑ_a , gebracht und dann auf eine höhere in der Nähe des Schmelzgebietes. Dabei wurde sie wieder flüssig, aber erst nach einer von der Dauer (t_a) von ϑ_a abhängigen Zeit t_b . Zu diesen Versuchen wurden die schon erwähnte zweite Apparatanordnung und die vier neuen, etwas kleineren Zylinder, die mit I, II, III, IV bezeichnet sind, verwendet.

1. Die Gelatine bleibt bei der Beobachtungstemperatur flüssig.

Bei 30° ist die 3%ige Gelatinelösung innerhalb der zur Beobachtung gelangenden Zeit flüssig und der Verlauf der Kurve in Fig. 4 läßt erwarten, daß bei dieser Temperatur

Tabelle 5.

$$\vartheta_b = 30^\circ$$

$\vartheta_a = 0^\circ$							
t_b	λ für $t_a = 1^h$	t_b	λ für $t_a = 5^h$	t_b	λ für $t_a = 10^h$	t_b	λ für $t_a = 20^h$
6 Min.	0,075			6 Min.	0,076	10 Min.	0,083
11 "	0,086			10 "	0,083	16 "	0,120
18 "	0,230			17 "	0,159	20 "	0,205
22 "	0,182			22 "	0,191	26 "	0,173
31 "	0,176			26 "	0,173	31 "	0,171
1 ^h 00 "	0,168			34 "	0,171	52 "	0,168
				1 ^h 25 "	0,170	3 ^h 30 "	0,168

$$\vartheta_a = 15^\circ$$

8 Min.	0,078	7 Min.	0,069	7 Min.	0,071	7 Min.	0,071
12 "	0,090	12 "	0,069	23 "	0,096	18 "	0,071
18 "	0,249	23 "	0,134	34 "	0,201	23 "	0,073
23 "	0,210	30 "	0,201	40 "	0,192	30 "	0,083
28 "	0,191	38 "	0,184	1 ^h 25 "	0,178	34 "	0,110
34 "	0,179	55 "	0,174			40 "	0,174
45 "	0,177	1 ^h 25 "	0,173			45 "	0,201
						49 "	0,199
						54 "	0,192
						1 ^h 15 "	0,184

$$\vartheta_a = 20^\circ$$

5 Min.	0,077	17 Min.	0,098	17 Min.	0,069	18 Min.	0,070
10 "	0,090	25 "	0,205	30 "	0,095	30 "	0,069
14 "	0,214	30 "	0,221	34 "	0,135	37 "	0,071
20 "	0,202	54 "	0,194	54 "	0,199	52 "	0,125
25 "	0,182	1 ^h 15 "	0,189	1 ^h 03 "	0,192	1 ^h 00 "	0,171
41 "	0,176	2 ^h 25 "	0,181	30 "	0,189	05 "	0,178
		3 ^h 00 "	0,180	45 "	0,184	15 "	0,183
		48 "	0,179	4 ^h 40 "	0,185	27 "	0,189

$$\vartheta_a = 22^\circ$$

5 Min.	0,083	12 Min.	0,071	10 Min.	0,072	1 ^h 10 Min.	0,073
10 "	0,117	16 "	0,083	16 "	0,071	45 "	0,094
14 "	0,196	21 "	0,166	23 "	0,069	2 ^h 15 "	0,134
20 "	0,180	30 "	0,204	34 "	0,073	30 "	0,148
34 "	0,169	38 "	0,184	48 "	0,088	3 ^h 54 "	0,177
		1 ^h 00 "	0,175	1 ^h 30 "	0,193	4 ^h 48 "	0,186
				2 ^h 10 "	0,193	5 ^h 40 "	0,187
				45 "	0,194	9 ^h 00 "	0,182

keine Gallertbildung mehr eintritt. Versuche, die sich auf so lange Zeitdauer erstreckten, wurden nicht angestellt, da sich bei solchen leicht irreversible Prozesse abspielen.

a) Konstante Alterungstemperatur.

Die Gelatinelösungen wurden 1, 5, 10 und 20 Stunden lang bei verschiedenen ϑ_a aufbewahrt und dann in ein 30°

Fortsetzung der Tabelle 5.

$\vartheta_a = 5^\circ$			
t_b	λ für $t_a = 5^h$	t_b	λ für $t_a = 10^h$
3 Min.	0,075	10 Min.	0,085
7 "	0,078	18 "	0,189
12 "	0,105	21 "	0,163
16 "	0,328	30 "	0,160
20 "	0,175	1 ^h 00 "	0,155
45 "	0,159	6 ^h 00 "	0,153
$\vartheta_a = 10^\circ$			
5 Min.	0,070	6 Min.	0,069
10 "	0,072	10 "	0,071
15 "	0,089	16 "	0,096
20 "	0,150	20 "	0,154
24 "	0,192	26 "	0,190
28 "	0,180	36 "	0,170
37 "	0,166	56 "	0,167
$\vartheta_a = 25^\circ$			
3 Min.	0,071	45 Min.	0,074
16 "	0,071	1 ^h 10 "	0,100
23 "	0,075	15 "	0,134
28 "	0,085	25 "	0,147
32 "	0,105	45 "	0,170
38 "	0,136	2 ^h 08 "	0,178
48 "	0,165	25 "	0,181
57 "	0,180	3 ^h 15 "	0,183
1 ^h 05 "	0,183	4 ^h 22 "	0,188
15 "	0,191	5 ^h 30 "	0,188
27 "	0,192	7 ^h 30 "	0,185
2 ^h 00 "	0,192		
5 ^h 30 "	0,187		
$t_a = 20^h$		$t_a = 20^h$	
57 Min.	0,0708	23 ^h 00 Min.	0,102
2 ^h 00 "	0,071	26 ^h 00 "	0,104
4 ^h 22 "	0,073		
7 ^h 00 "	0,079		
11 ^h 00 "	0,088		
20 ^h 00 "	0,100		

Bad gebracht, in welchem der Verlauf der Dämpfung verfolgt wurde. Die Dämpfung war für die Gallerte sehr klein, mit dem Beginn des Schmelzens stieg sie sehr schnell zu einem großen Maximalwert an, um darauf wieder auf einen etwas kleineren innerhalb der beobachteten Zeit konstanten Betrag herabzusinken, der anzeigt, daß der Endzustand einer Flüssigkeit von relativ geringer Zähigkeit entspricht. Um den Übergang der Gallerte in den flüssigen Zustand in seiner Abhängigkeit von ϑ_a und t_a zu bestimmen, wurden als Alterungstemperaturen ϑ_a verwendet: 25°, 22°, 21°, 20°, 15°, 10°, 5° und 0°.

Die Versuche sind gegeben in Tabelle 5. Die graphische Darstellung eines Teiles dieser Versuche zeigt Fig. 5. In Fig. 5a sind als Abszissen die Zeiten $t_a + t_b$, als Ordinaten die Werte von λ angetragen. Man sieht, für die Geschwindigkeit der Verflüssigung spielen zwei Faktoren eine Rolle, nämlich einerseits der Unterschied zwischen ϑ_b und ϑ_a und ander-

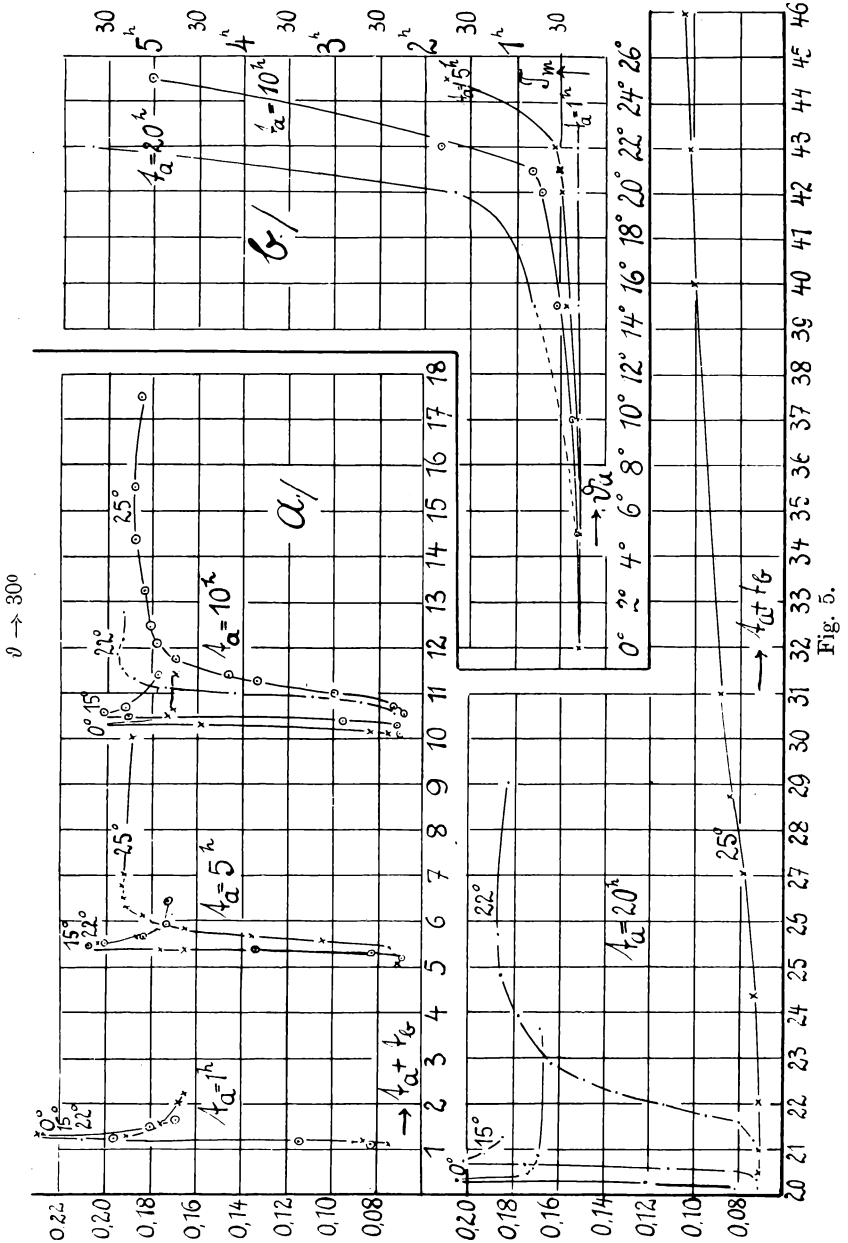


Fig. 5.

seits die Alterungszeit t_{α} . Bei $t_{\alpha} = 1^h$ fallen die Kurven für $\vartheta_{\alpha} = 0^\circ$ bis 22° zusammen, für $\vartheta_{\alpha} = 25^\circ$ ist die Gelatine nach einer Alterung von 1^h noch flüssig. Für $t_{\alpha} = 5^h$ gilt für $\vartheta_{\alpha} = 0^\circ$

bis 22° dasselbe, dagegen ist hier die Gelatine für $\vartheta_a = 25^\circ$ fest und zeigt einen langsameren Übergang in den flüssigen Zustand. Für $t_a = 10^h$ rücken die Kurven weiter auseinander, wenig noch in dem Temperaturbereich 0°—15°, dagegen stärker im Bereich 15°—25°. Dasselbe gilt in sehr verstärktem Maße für $t_a = 20^h$. Für $\vartheta_a = 25^\circ$ wird die Lösung selbst nach 20^h nur zähflüssig, und zwar ist die Zähigkeit eine wesentlich größere, als wenn die Gelatinelösung dieselbe Zeit, d. h. 40^h ununterbrochen auf 30° gehalten worden wäre. Die Änderung der Dämpfung bei 30° wurde für die 3%ige Lösung zwar nicht bestimmt, aber aus dem Verlauf der Kurven Fig. 3 kann man ohne weiteres ersehen, daß sie noch sehr klein sein muß in diesem Zeitabschnitt, denn das Maximum tritt schon in 28° erst nach 26 Stunden ein.

Wenn die Temperaturdifferenz groß ist, überwiegt der Einfluß derselben denjenigen der Alterungszeit, denn für $\vartheta_a = 0^\circ$ fallen die Kurven $t_a = 1^h$ bis 20^h zusammen, wenn man nicht $t_a + t_b$, sondern t_b als Abszisse wählt.

Wir wollen auch hier als charakteristische Zeit, die dem Übergang Gallerte → Flüssigkeit entspricht, die Zeit des Eintritts des Maximums der Dämpfung (T_m) nehmen, gerechnet von dem Moment an, in dem die Gallerte von ϑ_a auf ϑ_b gebracht wurde. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der so erhaltenen Werte T_m . Am besten können wir die Verhältnisse überblicken aus den graphischen Darstellungen:

$$T_m = f(\vartheta_a) \text{ für } t_a = \text{konst. (Fig. 5 b)}$$

$$\text{und } T_m = f(t_a) \text{ für } \vartheta_a = \text{konst. (Fig. 6).}$$

Tabelle 6.

ϑ_a	T_m für			
	$t_a = 1^h$	$t_a = 5^h$	$t_a = 10^h$	$t_a = 20^h$
0°	17 Min.	18 Min.	18 Min.	18 Min.
5°	—	15 „	18 „	—
10°	15 Min.	20 „	24 „	—
15°	18 „	27 „	32 „	47 Min.
20°	18 „	29 „	40 „	1 ^h 40 „
21°	—	30 „	48 „	—
22°	17 Min.	32 „	1 ^h 50 „	5 ^h 40 Min.
25°	—	1 ^h 45 „	5 ^h 00 „	—

Die Kurven des ersten Systems sind im Anfangs- und Endverlauf nahezu Gerade, die eine geringe Neigung gegen

die Abszissen- bzw. Ordinatenachse besitzen. Die Konvergenz der Kurven gegen den Punkt $\vartheta_a = 0^\circ$, $T_m = 17$ Min. ist, was den Wert $T_m = 17$ Min. anlangt, nicht richtig, denn daß Werte $T < 17$ Min. nicht beobachtet wurden, ist lediglich durch den

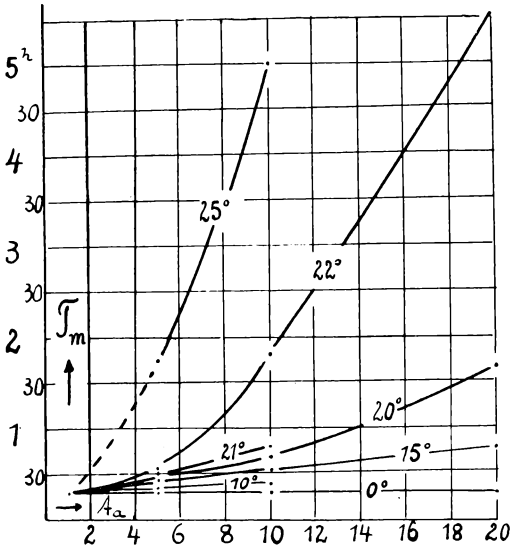


Fig. 6.

allmählichen Wärmeausgleich bedingt. Würde der Vorgang der Wärmeleitung auszuschalten sein, so würden sicher noch kleinere Werte beobachtet werden. Die Kurven des zweiten Systems (Fig. 6) sind für ϑ_a von 0° bis 15° Gerade, die mit kleiner Neigung gegen die Abszissenachse ebenfalls von dem Punkt $T_m = 17$ Min., $\vartheta_a = 0^\circ$ divergieren. Für größere ϑ_a gehen die-

selben mit stärker werdender Krümmung in immer steilere Kurven über, so daß also für $t_a = \text{konst.}$ die T_m -Werte immer weiter auseinanderrücken. Je höher die Alterungstemperatur und je größer die Alterungszeit ist, desto geringer ist die Geschwindigkeit der Verflüssigung.

b) Änderung der Alterungstemperatur.

Das eigenartige Verhalten der bei 0° gealterten Gelatine legt die Frage nahe, ob das Verhalten beim Einbringen in das Bad von 30° durch die tiefe Alterungstemperatur oder lediglich durch die Größe der Temperaturdifferenz ($\vartheta_b - \vartheta_a$) bedingt ist. Ist das letztere der Fall, so müßte eine Gelatinelösung, die bei beliebiger Temperatur gealtert ist und dann eine Zeitdauer auf 0° gebracht würde, die hinreicht, daß die Lösung diese Temperatur annimmt, sich ebenso verhalten, wie wenn sie nur bei 0° gealtert wäre. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Gelatinelösung zuerst 5, 10 und

20 Stunden bei 20°, dann je 1, 3 u. 6 Std. bei 0° gealtert und dann erst in das Temperaturbad von 30° gebracht. Die Resultate lassen sich am besten aus der graphischen Darstellung in Fig. 7 ersehen. Die ausgezogenen Kurven geben die Schmelzkurven bei 30° nach einer ungestörten Alterung von a) 5^h, b) 10^h, c) 20^h bei 0° bzw. 20° (bezeichnet durch 0° → 30°, 20° → 30°), wobei als Abszissen die Zeiten seit Einbringen in das Bad von 30° (t_b) angetragen sind. Die gestrichelten Kurven stellen dar die Schmelzkurven für die Lösungen, die nach Alterung bei 20° von der oben angegebenen Dauer noch einer Alterung von 1^h, 3^h, 6^h in 0° unterworfen wurden (in Fig. 7 durch 1, 3, 6 bezeichnet).

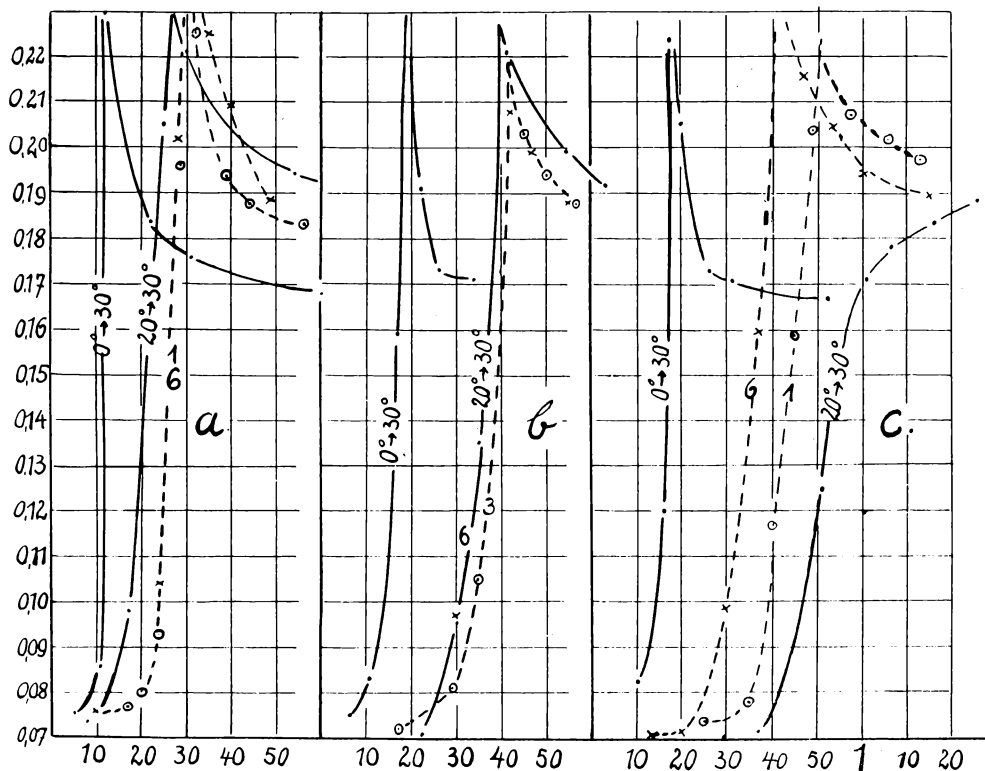


Fig. 7.

In Fig. 7 a) liegt die Kurve 3 — 1 und 6 fallen im wesentlichen mit ihr zusammen — außerhalb des Raumes der beiden Grenzkurven 0° → 30° und 20° → 30°. Wir können das

als eine Verschiebung der Kurve $20^{\circ} \rightarrow 30^{\circ}$ auffassen, bei der an Stelle einer Alterung von 5^h bei 20° eine solche von ca. 7^h getreten wäre.

In Fig. 7 b) gilt für 3 noch das gleiche, nur ist die Verschiebung der Kurve kleiner; 6 fällt mit der Grenzkurve $20^{\circ} \rightarrow 30^{\circ}$ zusammen.

In c) liegen jetzt 1 bis 6 zwischen den beiden Grenzkurven und zwar, je länger die Alterung bei 0° dauerte, um so mehr nach $0^{\circ} \rightarrow 30^{\circ}$ hin verschoben. Die Verschiebung der Kurve $20^{\circ} \rightarrow 30^{\circ}$ ist eine solche, wie wenn an Stelle der Alterung von 20^h eine solche von wesentlich geringerer Dauer getreten wäre. Die Wirkung in a) und c) ist also gerade die entgegengesetzte, während b) eine Art von Übergangsstadium der beiden extremen Fälle darstellt.

Die Einschaltung einer Alterung von 0° bewirkt also je nach den Versuchsbedingungen eine Verzögerung oder Beschleunigung des Schmelzvorganges. Eine theoretische Deutung dieses komplizierten Vorganges soll zunächst nicht versucht werden. Die Versuche zeigen uns aber jedenfalls, daß die Größe der Temperaturdifferenz an und für sich nicht das maßgebende ist, denn die Schmelzkurven aller bei 0° allein gealterten Lösungen fallen ganz unabhängig von der Zeit der Alterung zusammen, und in der Zeit von 1^h , 3^h und 6^h hat die vorher bei 20° gealterte Gelatine die Temperatur von 0° sicher angenommen.

2. Die Gelatine erstarrt nach langer Zeit bei der Beobachtungstemperatur.

Arisz hat wohl zuerst beobachtet, daß Gelatine-Glyzerin-Lösungen, die bei tieferer Temperatur erstarrt sind, auf höhere Temperaturen gebracht zuerst flüssig werden und dann im Laufe der Zeit bei der höheren Temperatur wieder erstarren. Bei wässerigen Gelatinelösungen läßt sich dieselbe Erscheinung beobachten und zwar läßt sich aus den bisher mitgeteilten Versuchen entnehmen, daß die Temperaturen, bei denen ein Schmelzen und Wiedererstarren der Gelatine zu erwarten ist, in der Nähe der auf S. 126 definierten Grenztemperatur liegen müssen.

Der allgemeine Kurvencharakter ist hier einerseits derjenige der Gallertbildung, da der Endwert dem festen Zustand entspricht, und andererseits der der Gallert-Sol-Umwandlung, da das Anfangsstadium eine zähe Flüssigkeit oder Gallerte ist. Bei den Versuchen ist auffallend eine häufig auftretende Unterteilung des Maximums, die besonders stark auftritt bei großer Temperaturdifferenz und kurzen Alterungszeiten.

a) Beobachtungstemperatur $\vartheta_b = 27^\circ$.

Es wurden Versuche bei den Alterungstemperaturen $\vartheta_a = 10,8^\circ$ und $\vartheta_a = 25^\circ$ angestellt, die in Tabelle 7 mitgeteilt sind. Die graphische Darstellung gibt Fig. 8 a).

Wird die Gelatinelösung von $10,8^\circ$ auf 27° erwärmt, so wird sie, wenn die Alterungszeit nicht zu groß ist, zuerst flüssig und dann wieder fest. Der Übergang in den flüssigen Zustand findet um so rascher statt, je kleiner die Alterungszeit ist. Das Maximum der Dämpfung nimmt mit wachsender Alterungszeit ab, d. h. je kleiner die Alterungszeit ist, um so dünnflüssiger wird die Gelatinelösung durch die Temperaturänderung. Für $t_a > 5^h$ erhält man keine Änderung der Dämpfung mehr, die Gelatine bleibt fest. Selbstverständlich treten bei diesem Prozeß noch ganz beträchtliche Änderungen der inneren Reibung auf, für die aber die Methode in diesem Bereich nicht empfindlich ist. Die Eigenschaften dieses Gebietes können am besten durch Untersuchungen der Elastizität festgestellt werden.

Wird die Gelatinelösung von 25° auf 27° gebracht, so zeigt sie ein ähnliches Verhalten (gestrichelte Kurven). Infolge der kleinen Temperaturdifferenz tritt hier schon bei einer Alterungszeit von $t_a = 5^h$ keine Änderung der Dämpfung mehr auf, die Gelatine bleibt fest. Für kleine Alterungszeiten bis zu 1^h ist die Gelatine beim Einbringen in das 27° Bad noch dünnflüssig, es treten daher die Kurven der reinen Gallertbildung auf.

In der Fig. 8 a ist weiter noch gegeben die Kurve der reinen Gallertbildung bei 27° ($45^\circ \rightarrow 27^\circ$) und der Gallertbildung bei 27° nach vorhergehender Alterung von 1^h bei 30° (punktierte Kurven). Im letzteren Falle ist also im Gegensatz zu allen bisherigen Versuchen $\vartheta_a > \vartheta_b$. Der Vergleich dieser beiden

Tabelle 7.

$\vartheta_a = 10,8^\circ$ $\vartheta_b = 27^\circ$

t_b	λ für $t_a = 5$ Min. λ_{III}	t_b	λ für $t_a = 10$ Min.	t_b	λ für $t_b = 30$ Min. λ_{III}	t_b	λ für $t_a = 2^h$ λ_I	t_b	λ für $t_a = 5^h$ λ_{II}
4 Min.	0,114	4 Min.	0,077	15 Min.	0,071	11 Min.	0,071	15 Min.	0,072
8 "	0,139	11 "	0,078	30 "	0,076	15 "	0,071	36 "	0,073
13 "	0,166	15 "	0,080	42 "	0,081	30 "	0,071	45 "	0,072
18 "	0,181	20 "	0,088	1 ^h 00 "	0,090	45 "	0,075	1 ^h 00 "	0,072
25 "	0,190	25 "	0,111	18 "	0,091	1 ^h 12 "	0,082	30 "	0,072
30 "	0,191	30 "	0,135	45 "	0,086	25 "	0,085	42 "	0,073
36 "	0,186	42 "	0,165	2 ^h 05 "	0,083	55 "	0,082	2 ^h 00 "	0,074
45 "	0,187	48 "	0,169	3 ^h 00 "	0,075	4 ^h 30 "	0,073	3 ^h 00 "	0,075
1 ^h 00 "	0,189	1 ^h 00 "	0,168	4 ^h 00 "	0,075		0,073	4 ^h 00 "	0,072
12 "	0,191	12 "	0,164						
25 "	0,189	18 "	0,161						
42 "	0,187	30 "	0,156						
2 ^h 30 "	0,162	55 "	0,138						
3 ^h 00 "	0,148	2 ^h 50 "	0,104						
3 ^h 00 "	0,102	3 ^h 00 "	0,101						
5 ^h 30 "	0,083	4 ^h 00 "	0,078						
$\vartheta_a = 25^\circ$ $\vartheta_b = 27^\circ$									
t_b	λ für $t_a = 1^h$ λ_{III}	t_b	λ für $t_a = 1^h$	t_b	λ für $t_a = 3^h$ λ_I	t_b	λ für $t_a = 1^h$	t_b	λ für $t_a = 3^h$ λ_I
11 Min.	0,199	5 ^h 00 Min.	0,175	20 Min.	0,073	20 Min.	0,175	20 Min.	0,073
25 "	0,197	7 ^h 45 "	0,109	42 "	0,073	42 "	0,109	42 "	0,073
45 "	0,199	8 ^h 30 "	0,097	1 ^h 00 "	0,077	1 ^h 00 "	0,097	1 ^h 00 "	0,077
1 ^h 00 "	0,198	10 ^h 00 "	0,081	45 "	0,079	45 "	0,081	45 "	0,079
2 ^h 05 "	0,199	11 ^h 00 "	0,080	2 ^h 30 "	0,079	2 ^h 30 "	0,080	2 ^h 30 "	0,079
3 ^h 00 "	0,200	18 ^h 20 "	0,075	4 ^h 00 "	0,073	4 ^h 00 "	0,075	4 ^h 00 "	0,073
4 ^h 00 "	0,192			5 ^h 00 "	0,072	5 ^h 00 "		5 ^h 00 "	0,072
$30^\circ \rightarrow 27^\circ$									
t	λ_{III}	t	λ_{III}						
8 ^h 00 Min.	0,185	8 ^h 00 Min.	0,189						
3 ^h 00 "	0,189	45 "	0,185						
4 ^h 00 "	0,188	10 ^h 06 "	0,171						
5 ^h 00 "	0,189	48 "	0,159						
5 ^h 00 "	0,191	12 ^h 54 "	0,123						
6 ^h 00 "	0,192	14 ^h 00 "	0,106						
6 ^h 00 "	0,193	15 ^h 00 "	0,093						
5 ^h 00 "	0,195	16 ^h 30 "	0,086						

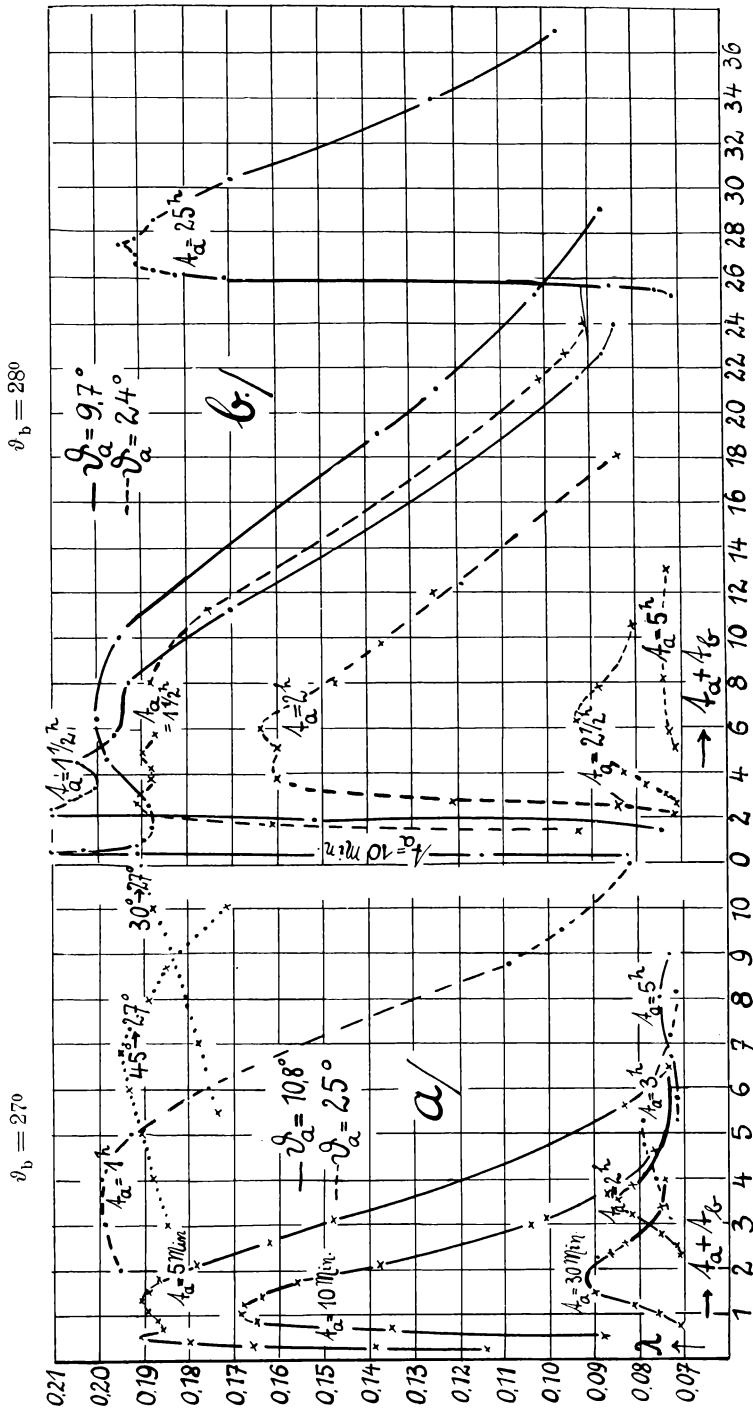


Fig. 8.

Kurven mit der Kurve der Gallertbildung nach 1 stündiger Alterung bei 25° zeigt, daß die Alterung bei höherer Temperatur die Gallertbildung verzögert, bei tieferer Temperatur beschleunigt.

b) Beobachtungstemperatur $\vartheta_b = 28^{\circ}$.

Die Versuche mit einer Alterungstemperatur von 24° bieten nichts wesentlich Neues. Bei $t_a = 5^h$ wird die Gelatinelösung nur mehr stark zähflüssig, für $t_a > 5^h$ tritt überhaupt keine Verflüssigung mehr ein. Bei den kleineren Alterungszeiten erfolgt die Wiedererstarrung langsamer als dies bei der Beobachtungstemperatur 27° der Fall ist.

Die Versuche mit einer Alterungstemperatur von $9,7^{\circ}$ dagegen zeigen ein abweichendes Verhalten gegenüber den bisherigen Versuchen, insofern als die Verflüssigung hier selbst bei einer Alterungszeit von 25^h sehr rasch erfolgt. Es tritt hier also dieselbe Erscheinung auf wie bei den großen Temperaturdifferenzen in III, 1 ($\vartheta_b = 30^{\circ}$), nur mit dem Unterschied, daß bei diesem Prozeß Wiedererstarrung erfolgt und zwar setzt diese um so rascher ein, je größer die Alterungszeit ist. Bei einem Versuch mit einer Alterungszeit von 50^h trat eine Zersetzung der Gelatine ein. Es war daher nicht mehr möglich, die ungestörte Gallertbildung $45^{\circ} \rightarrow 28^{\circ}$ durchzuführen. Ein Vergleich mit den früheren Versuchen aber muß gewagt erscheinen, da 28° bereits in der Nähe der Grenztemperatur liegt (Fig. 4) und kleine Unterschiede der Konzentration bei der Lösung hier eine große Rolle spielen. Solche Unterschiede der Konzentration sind aber unvermeidlich, da als Ausgangsmaterial lufttrockene Gelatine verwendet wurde. Eine Wiederholung der Versuche bei 28° mit einer neuen Lösung war nicht möglich, da die Gelatine, mit der die Versuche ausgeführt wurden, inzwischen aufgebraucht war und eine neue Sendung (s. S. 140) abweichendes Verhalten zeigte.

IV. Einige Versuche mit reiner Gelatine. Einfluss von Salzzusätzen.

Herr Merten hat bei Versuchen über die Leitfähigkeit reiner Gelatine, die im hiesigen Institut auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Reiger angestellt wurden, und die bisher

Tabelle 8.

$\vartheta_b = 28^\circ$

$\vartheta_a = 24^\circ$						$\vartheta_a = 9,7^\circ$				
t_b	$t_a = 1\frac{1}{2}h$ III	t_b	$t_a = 2h$ III	t_b	$t_a = 2\frac{1}{2}h$ III	t_b	$t_a = 5h$	t_b	$t_a = 25h$ II	
12 Min.	0,093	30 Min.	0,084	16 Min.	0,071	8 Min.	0,071	19 Min.	0,072	
16 "	0,120	50 "	0,121	54 "	0,078	50 "	0,073	30 "	0,076	
24 "	0,161	1 h 25 "	0,154	1 h 30 "	0,083	3 h 15 "	0,074	40 "	0,095	
35 "	0,179	45 "	0,161	3 h 40 "	0,093	8 h 00 "	0,073	50 "	0,146	
48 "	0,189	3 h 15 "	0,160	5 h 15 "	0,088	$\vartheta_a = 9,7^\circ$			1 h 00 "	0,171
1 h 00 "	0,191	5 h 54 "	0,147	8 h 00 "	0,081	$t_a = 10\text{ Min.}$			10 "	0,182
10 "	0,192	7 h 45 "	0,137	$\vartheta_a = 9,7^\circ$		t_b	$t_a = 10\text{ Min.}$	20 "	0,188	
30 "	0,190	10 h 00 "	0,125	$t_a = 1\frac{1}{2}h$ II		8 Min.	0,082	30 "	0,191	
2 h 15 "	0,188	16 h 00 "	0,094	t_b	8 Min.	14 "	0,114	40 "	0,190	
45 "	0,188	"	"	19 "	19 "	20 "	0,217	55 "	0,191	
3 h 40 "	0,190	"	"	30 "	0,081	25 "	0,210	2 h 20 "	0,196	
4 h 15 "	0,187	"	"	40 "	0,151	30 "	0,203	3 h 30 "	0,187	
6 h 30 "	0,188	"	"	54 "	0,209	39 "	0,192	5 h 15 "	0,169	
9 h 45 "	0,175	"	"	1 h 05 "	0,208	1 h 00 "	0,190	6 h 40 "	0,154	
20 h 00 "	0,101	"	"	15 "	0,206	30 "	0,188	7 h 30 "	0,146	
21 h 00 "	0,095	"	"	35 "	0,204	2 h 30 "	0,189	9 h 00 "	0,125	
22 h 30 "	0,092	"	"	55 "	0,200	4 h 30 "	0,198	9 h 30 "	0,117	
				2 h 30 "	0,201	6 h 10 "	0,195	10 h 45 "	0,108	
				3 h 00 "	0,204	8 h 00 "	0,198	12 h 00 "	0,097	
				30 "	0,199	10 h 00 "	0,200	18 h 00 "	0,091	
				4 h 15 "	0,197	19 h 00 "	0,195	18 h 30 "	0,087	
				6 h 30 "	0,193	21 h 00 "	0,137	19 h 30 "	0,086	
				9 h 45 "	0,170	25 h 10 "	0,124	21 h 15 "	0,086	
				20 h 00 "	0,092	29 h 00 "	0,102	23 h 00 "	0,084	
				21 h 00 "	0,087	32 h 00 "	0,087	24 h 00 "	0,082	

noch nicht veröffentlicht sind, gefunden, daß in der reinen Gelatine sich irreversible Prozesse abspielen, die mit einer Zunahme der Leitfähigkeit und Abnahme der Drehung der Polarisationsebene verbunden sind. Durch Zusätze von Na_2SO_4 konnten diese Umwandlungen verkleinert bzw. aufgehoben werden. Im folgenden sollen einige Versuche mitgeteilt werden, die zeigen, welchen Einfluß diese Umwandlungen auf die Gallertbildung haben.

Die folgenden Versuche wurden mit einer neuen Sendung Gelatine angestellt (Emulsionsgelatine Nr. 388, wie früher), die aber in bezug auf die Gallertbildung ziemlich beträchtliche Verschiedenheiten gegenüber der früheren zeigte¹⁾. Eine 3,5 %ige Lösung der neuen Gelatine verhält sich bei 21° und 22° fast genau so wie eine 3 %ige Lösung der alten, aber bei höheren Temperaturen, z. B. 26° und 27°, ist die Gallertbildung der neuen gegenüber der früheren Gelatine wesentlich verzögert. Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldhal, die von Hrn. Merten ausgeführt wurde, ergab einen N-Gehalt von 16% gegenüber 14% bei der alten Sendung. Bei dem großen Einfluß von Salzzusätzen spielt vielleicht der verschiedene Salzgehalt eine wesentliche Rolle. Ein Vergleich der hier erhaltenen Resultate mit den früheren ist daher nicht ohne weiteres möglich, doch ist das nicht von Belang, da bei den früheren Versuchen ausschließlich ungereinigte Gelatine verwendet wurde.

Die Reinigung der feinzerschnittenen Gelatineblättchen geschah durch eine mehrtägige Dialyse. Die Stückchen wurden in kleinen Säckchen²⁾ so lange in destilliertem Wasser, das sehr oft erneuert und stets mit Äther oder Thymol oder Quecksilberjodid zur Verhinderung der Fäulniserregung versetzt wurde, bei ca. 22° gewässert, bis die einzelnen Blättchen ganz dick aufgequollen und von den Salzen befreit waren. Die Analyse des Waschwassers ergab die Anwesenheit in ziemlich beträchtlichen Mengen von Na- und Ca-Sulfaten, -Chloriden und -Karbonaten. Die gequollene und gereinigte Gelatine wurde dann in einem Glaskolben bei 45° gelöst und die Konzentration der Lösung mit Hilfe der Stickstoffbestimmung bestimmt.

1) Vgl. P. Lampe, Diss. Erlangen 1908. S. 31.

2) Siehe Wo. Ostwald, Praktikum d. Kolloidchemie, S. 50. Dresden und Leipzig 1922.

In Fig. 9 sind einige Versuche mit einer auf diese Weise gereinigten Gelatinelösung, deren Konzentration zu 2,4 % bestimmt wurde, dargestellt. Die Kurven I. a—d beziehen sich auf diese Lösung. Es liegt zwischen den Beobachtungen a, b, c ein Intervall von je 1 Tag, zwischen c und d ein solches von 2 Tagen. Während bei der ungereinigten Gelatine, also bei den früheren Versuchen, die Kurven der Gallertbildung bei

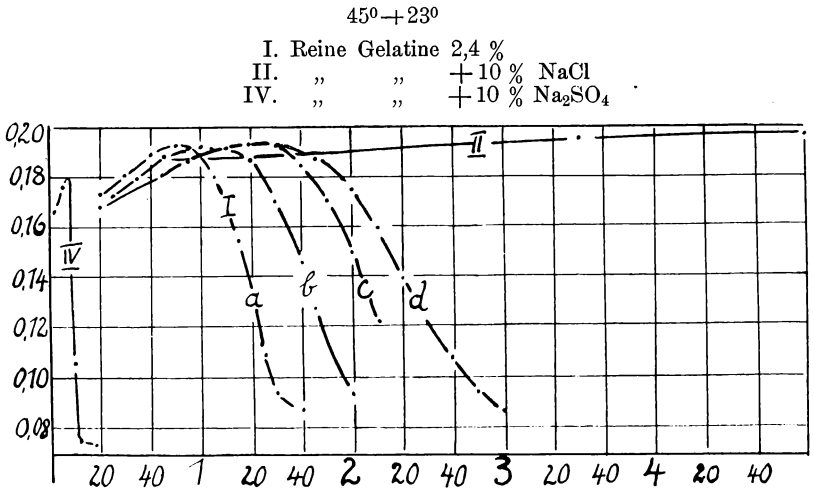


Fig. 9.

einer bestimmten Temperatur (hier 23°) nach vorhergehender Entgelatinierung (bei 45°) stets zusammen fallen, ergibt sich hier eine Verzögerung der Gallertbildung im Laufe der Zeit, was einer irreversiblen Veränderung der Gelatine und einer damit verbundenen Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit entspricht. Die Verzögerung beträgt anfangs 20 Minuten pro Tag und wird dann kleiner.

Ein Teil der Gelatinelösung (IV) wurde mit einem Zusatz von Na₂SO₄, ein anderer (II) mit einem von NaCl versehen (je 10 g auf 100 ccm Lösung). Vergleicht man IV, Ia und II, so sieht man: die Na₂SO₄-Gelatinelösung ist nach 15 Minuten, die reine Lösung nach 1^h 40 Min. fest, während die NaCl-Gelatine nach 25 Stunden noch ganz flüssig ist; d. h. Sulfate beschleunigen, Chloride verzögern ganz wesentlich den Gelatinierungsprozeß. Diese Beobachtung stimmt mit den Versuchen von

P. v. Schröder¹⁾ und A. Leick²⁾ überein, und zwar bewirkt die Menge des zugesetzten Na_2SO_4 nach Leick ein Maximum der Beschleunigung der Gelatinierung. Mehr und weniger Salzzusatz hat eine geringere Beschleunigung zur Folge.

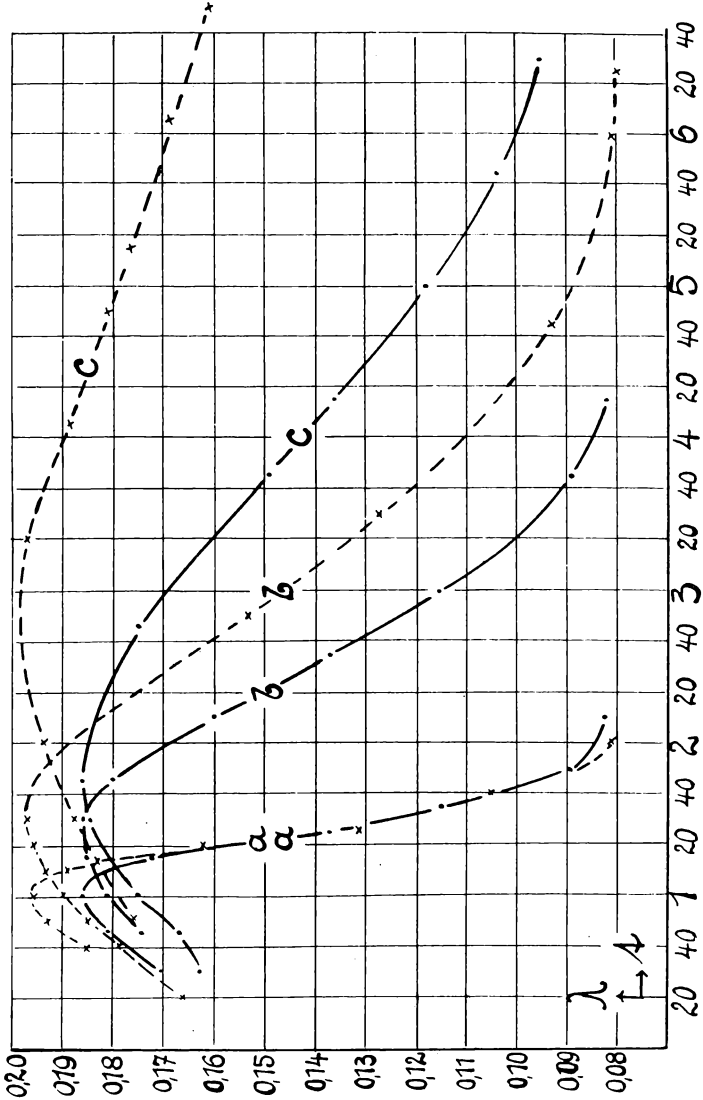


Fig. 10.

1) P. v. Schröder, Ztschr. f. phys. Chemie 45, 75. 1903.
 2) A. Leick, Ann. d. Phys. 14, 139. 1904.

Wiederholt man nach 1, 2 . . 10 Tagen die Versuche mit der Na_2SO_4 -Gelatinelösung, so erhält man stets dieselbe Kurve. Durch den Zusatz von Na_2SO_4 wird also der irreversible Vorgang aufgehoben, der bei der reinen Gelatinelösung durch Verschiebung der Kurve der Gallertbildung zum Ausdruck kommt.

Die NaCl -Gelatine der angegebenen Konzentration ist auch nach mehreren Tagen noch flüssig. Die Änderung von λ ist zu klein, um beurteilen zu können, ob eine Verschiebung der Kurve der Gallertbildung im Laufe der Zeit eintritt.

In Fig. 10 sind Versuche mit einer reinen Gelatinelösung von 2% (gestrichelte Kurven) und der gleichen Lösung mit einem Zusatz von 0,5% Na_2SO_4 (ausgezogen) gegeben. Die Kurven a, b, c beziehen sich auf Versuche, die je einen Tag auseinanderliegen. Die beiden a)-Kurven fallen zusammen, nicht b) und c). Es ergibt sich also für die reine sowohl als auch für die Na_2SO_4 -Gelatine eine Verschiebung der Gallertbildungskurve, aber für die Salzgelatine ist sie geringer als für die reine Gelatine.

In Figur 11 ist endlich eine Versuchsreihe mit einer reinen Gelatinelösung (III) von 1,9% und derselben Lösung mit einem Zusatz von 0,5% (IV) bzw. 1% Na_2SO_4 (I) gegeben.

Es wurden im ganzen 10 Versuchsreihen durchgeführt, die sich auf eine Dauer von 14 Tagen erstreckten. In der Figur sind nur die Anfangs- und Endbeobachtungen gegeben. Bei den ersten Beobachtungen zeigen die Lösungen mit Na_2SO_4 gegen die reine Gelatinelösung eine Verzögerung der Gallertbildung, und zwar ist diese um so

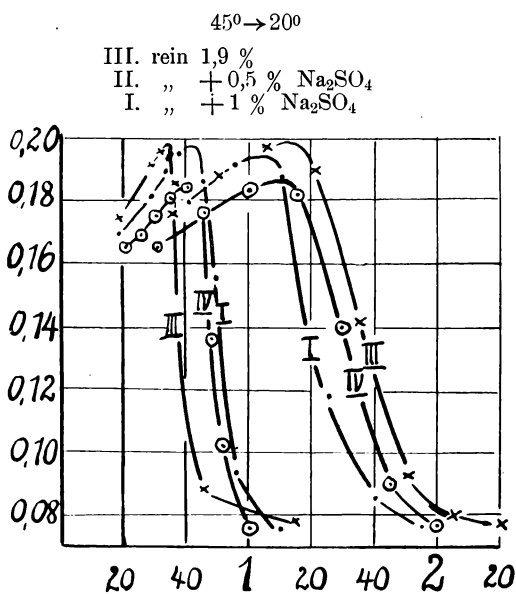


Fig. 11.

größer, je größer die Konzentration ist. Da bei einer Konzentration von 10 % Na_2SO_4 (Fig. 9) eine starke Beschleunigung auftritt, so müssen sich mit wachsender Salzkonzentration die Verhältnisse umkehren. Bei dieser Annahme löst sich auch der scheinbare Widerspruch zwischen den Kurven a (Fig. 10) und den Anfangskurven III und IV der Fig. 11, denn die Konzentration des Salzzusatzes in Fig. 10 ist, da dort die reine Gelatinelösung etwas konzentrierter ist, relativ etwas geringer als in Fig. 11, deshalb fallen dort die reine und die 0,5 % ige Salz-Gelatine-Lösung zusammen. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse war hier von vornherein nicht beabsichtigt; es sollte lediglich der irreversible Vorgang bei reiner Gelatine und der Einfluß von Na_2SO_4 -Zusätzen auf denselben untersucht werden. Die Endbeobachtung zeigt, daß die reine Gelatine die stärkste Verzögerung der Gallertbildung infolge der irreversiblen Umwandlung aufweist, und daß diese um so kleiner ist, je größer der Zusatz von Na_2SO_4 ist. Die Reihenfolge der Kurven ist daher bei der Endbeobachtung gerade die umgekehrte wie bei der Anfangsbeobachtung.

Wir können aus diesen Versuchen folgern, daß auch mit Hilfe der Gallertbildung sich eine irreversible Umwandlung bei der reinen Gelatinelösung nachweisen läßt, und daß diese durch Zusätze von Na_2SO_4 sich verkleinern bzw. aufheben läßt. Es scheint die Methode der Gallertbildung empfindlicher zu sein als die Methode der Untersuchung der Leitfähigkeit und der Drehung der Polarisationssebene, denn bei Salzzusätzen, bei denen mit den beiden letztgenannten Methoden bereits keine Änderung mehr nachzuweisen ist, gelingt der Nachweis der Umwandlung noch mit der Methode der Gallertbildung.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Bestimmung der Änderung der inneren Reibung mit Hilfe der Methode des schwingenden Zylinders geeignet ist, den Übergang der Gelatinelösung von einem Aggregatzustand in den anderen zu verfolgen.

2. Bezeichnen wir den reversiblen Vorgang in einer Gelatine-lösung, der sich durch Änderung der inneren Reibung kundgibt, als Gelatinierung, so ist die Gelatinierung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für den Eintritt der Gallertbildung.

3. Es hat keinen Sinn von einem Schmelz- und Erstarrungspunkt von Gelatinelösungen zu sprechen, da stets ein größerer Temperaturbereich vorhanden ist, in dem der Übergang Gallerte $\xrightarrow{\quad}$ flüssige Phase sich vollzieht.

4. Der Übergang Gallerte $\xleftrightarrow{\quad}$ flüssige Phase ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Zeit, und dadurch ist die Abhängigkeit der Schmelz- und Erstarrungserscheinungen von der Vorgeschichte (dem Alter) der Gelatine bedingt.

5. Wird eine bei 45° entgelatinierte Lösung auf eine tiefere Temperatur ϑ gebracht, bei der Gelatinierung auftritt, so tritt Gallertbildung ein, wenn die Temperatur unterhalb einer gewissen Grenztemperatur ϑ_0 liegt. Je größer $\vartheta_0 - \vartheta$, um so rascher erfolgt Gallertbildung. Ist $\vartheta_0 - \vartheta$ klein, so tritt erst nach Tagen Gallertbildung ein.

6. Die Grenztemperatur hängt von der Konzentration der Gelatinelösung ab, sie liegt um so tiefer, je geringer die Konzentration ist.

7. Für die Beobachtung des Überganges Gallerte \rightarrow flüssige Phase wurde die Gelatine nach der Entgelatinierung in den Gallertzustand bei der Temperatur ϑ_a (Alterungstemperatur) übergeführt und dann bei der Temperatur ϑ_b der Schmelzprozeß beobachtet. Die Geschwindigkeit der Verflüssigung hängt außer von der Größe der Temperaturdifferenz $\vartheta_b - \vartheta_a$ ab von der Zeit t_a (Alterungszeit), welche die Gelatine auf der Temperatur ϑ_a gehalten wurde.

8. Ist $\vartheta_b > \vartheta_0$, so findet stets Verflüssigung statt und zwar um so rascher, je größer $\vartheta_b - \vartheta_a$ und je kleiner die Alterungszeit t_a ist. Für große Temperaturdifferenzen ($\vartheta_a \leq 10^{\circ}$) überwiegt der Einfluß von $\vartheta_b - \vartheta_a$ und t_a spielt eine sehr geringe Rolle. Je kleiner jedoch die Temperaturdifferenz, um so stärker ist der Einfluß von t_a .

9. Für $\vartheta_a = 0^{\circ}$ ergab sich der Schmelzvorgang von t_a unabhängig. Ist dieses Verhalten lediglich durch die große Temperaturdifferenz ($\vartheta_b - 0^{\circ}$) bedingt, so muß eine Gelatinelösung, die bei beliebiger Temperatur gealtert ist und dann eine Zeitlang auf 0° gebracht wurde, die hinreicht, um die Temperatur 0° anzunehmen, sich ebenso verhalten, wie wenn sie bei 0° gealtert würde. Gelatinelösungen, die zuerst 5^h , 10^h oder 20^h bei 20° gealtert und erst nach Einschaltung einer Alterung von

1^h, 3^h, 6^h bei 0° auf die Beobachtungstemperatur $\vartheta_b = 30^\circ$ gebracht wurden, zeigten je nach den Versuchsbedingungen eine Verzögerung oder Beschleunigung des Schmelzvorganges gegenüber dem Schmelzvorgang $20^\circ \rightarrow 30^\circ$ ohne Zwischenschaltung der Alterung bei 0°. Es ist die Größe der Temperaturdifferenz also nicht das allein maßgebende.

10. Ist $\vartheta_b < \vartheta_o$ und liegt ϑ_b nahe bei ϑ_o , so erfolgt nach vorhergegangener Entgelatinierung erst nach langer Zeit eine Gallertbildung. Erstarrt die Gelatine bei ϑ_a in der Zeit t_a und wird dann auf die Temperatur ϑ_b gebracht, so kann zuerst eine Verflüssigung der Gallerte und dann erneute Gallertbildung beobachtet werden, und zwar tritt die Wiedererstarrung zur Gallerte um so rascher ein, je größer t_a ist. Ist t_a hinreichend groß, so tritt überhaupt keine Verflüssigung mehr auf.

11. Bei 27° tritt Gallertbildung erst nach mehreren Stunden ein. Nach einstündiger Alterung bei 25° bzw. 30° ist die Gelatine in beiden Fällen noch dünnflüssig. Wird sie dann auf 27° gebracht, so bewirkt die Alterung bei 25° eine Beschleunigung, die bei 30° eine Verzögerung der ungestörten Gallertbildung bei 27° .

12. Bei der gereinigten Gelatine treten irreversible Veränderungen auf, die sich in einer Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit äußern. Durch geeigneten Salzzusatz kann diese Umwandlung verzögert oder aufgehoben werden.

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, Herrn Geheimen Rat Prof. Dr. E. Wiedemann, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die vielen wertvollen Ratschläge und das jederzeit freundliche, hilfsbereite Entgegenkommen in allen Angelegenheiten meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ganz besonderen Dank aber schulde ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. Reiger für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung, die er mir durch die regste Anteilnahme und Anleitung zuteil werden ließ.

Besten Dank sage ich auch den Deutschen Gelatinewerken Schweinfurt für die zur Verfügung gestellte Gelatine und dem Elizabeth-Thompson-Science-Fund, aus dessen dem Institut zur Verfügung gestellten Mitteln ein Teil der Aufwendungen gedeckt werden konnte.

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: 1926-1927

Band/Volume: [58-59](#)

Autor(en)/Author(s): Gernert Fritz

Artikel/Article: [Über Schmelz- und Erstarrungserscheinungen bei Gelatinegallerten. 117-146](#)