

Über die zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Gelatinelösungen.

(Gelatinierung und Entsalzungseffekt.)

Von Karl Merten.

Bei der Gelatinierung einer Gelatinelösung, die bei tieferen Temperaturen zu einer Gallertbildung führen kann, treten bekanntlich zeitliche Änderungen der Drehung der Polarisations-ebene, der inneren Reibung und bei den Gallerten zeitliche Änderungen der Elastizität auf. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Reiger habe ich die zeitlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von Gelatinelösungen untersucht.

Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatinelösungen war schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen. So haben sich Ch. Lüdeking, P. Nell, G. Krehbiel und F. Rettig mit der Leitfähigkeit von ungereinigten Gelatinelösungen beschäftigt, während Ch. Dhéré und M. Gorgolewski und P. Richter das Leitvermögen von dialysierter Gelatine bestimmten¹⁾.

Alle diese Forscher fanden, daß die Leitfähigkeit des Gelatine-Wassergemisches größer war als die Leitfähigkeit des Dispersionsmittels (destilliertes Wasser), und daß neben den, durch das Herstellungsverfahren den Gelatinetafeln beigemengten, elektrolytischen Verunreinigungen auch den kolloiden Teilchen selbst eine, wenn auch nur geringe, Eigenleitfähigkeit zukommt.

Weiter wurde gefunden, daß beim Übergang der Gelatine aus dem flüssigen in den Gallertzustand selbst Lösungen mit sehr großem Gelatinegehalt keine sprunghaften Änderungen der Leitfähigkeit aufweisen.

1) Ch. Lüdeking, Wied. Ann. **37**, 172 (1889); P. Nell, Ann. d. Phys. **18**, 339 (1905); G. Krehbiel, Diss. Erlangen 1909; F. Rettig, Koll. Zeitschr. **27**, 165 (1920); Ch. Dhéré u. M. Gorgolewski, Compt. Rend. **150**, 934 (1910); P. Richter, Zeitschr. f. physik. Chem. **80**, 449 (1912).

Eine zeitliche Änderung der Leitfähigkeit wurde bisher nicht gefunden, vielmehr wird für die Leitfähigkeit einer Gelatine-lösung bei konstanter Temperatur eine konstante Zahl angegeben. Der Grund dürfte darin liegen, daß die Änderungen im allgemeinen klein sind.

Die zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ist aber immerhin so groß, daß sie gestattet in einem gewissen Zeitbereich den Verlauf der Gelatinierung zu messen.

Weiter wurden Versuche mit Lösungen von entsalzter Gelatine angestellt, von dem Gedanken ausgehend, daß durch die Entsalzung der absolute Wert der Leitfähigkeit herabgesetzt wird, und daß dadurch die zeitlichen Änderungen relativ stärker hervortreten.

Es ist bekannt, daß durch die Entsalzung der Gelatine eine Abnahme der Fähigkeit der Gallertbildung hervorgerufen wird, und so läßt sich vermuten, daß der Grund dafür in einer Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit liegt. Die Zahl der Arbeiten¹⁾, die sich auf entsalzte Gelatine beziehen, ist klein.

Ch. Dhéré und M. Gorgolewski fanden das Gallertbildungsvermögen entsalzter Gelatine schlechter, doch wird das Erstarren durch Gegenwart von Elektrolyten, Spuren von Alkali, Säuren und Gelatineasche begünstigt. Diese Resultate wurden von L. Meunier bestätigt. Nach D. J. Lloyd bedingen HCl und NaOH eine Verschiebung des Gallertbildungsvermögens entsalzter Gelatine nach höheren Konzentrationen hin. Merkwürdig ist auch der Einfluß von Salzen, deren Wirkung sich mit der Konzentration umkehrt. So bringt 0,1n—0,4n NaCl 0,6% Gelatinelösungen noch zum Erstarren, während 1n NaCl schon das Gallertbildungsvermögen vermindert. Über Opaleszenzerscheinungen von gereinigten Gelatinelösungen berichten Ch. Dhéré und M. Gorgolewski und D. J. Lloyd.

Nach Beobachtungen von M. Samec entmischt sich entsalzte Gelatine beim Stehen. Nach W. Biltz vergrößert die

1) Ch. Dhéré und M. Gorgolewski, a. a. O.; L. Meunier, *Chimie et Industrie* **5**, 642 (1921); D. J. Lloyd, *Biochem. Journ.* **16**, 538 (1922); M. Samec, *Koll. chem. Beih.* **4**, 165 (1912); W. Biltz, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **91**, 705 (1916); R. de Izaguirre, *Koll. Zeitschr.* **33**, 337 (1923); R. E. Liesegang, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **88**, 1 (1914).

langdauernde Behandlung mit destilliertem Wasser bei der Dialyse (nach Ch. Dhéré und M. Gorgolewski) unzweifelhaft das Molekularaggregat der Gelatine. R. de Izaguirre berichtet über Versuche mit reiner Gelatine. Das verschiedene Verhalten im Vergleiche zu ungereinigter Gelatine wird auf Zersetzung zurückgeführt. Wie R. E. Liesegang mitteilt, lassen sich mit entsalzter Gelatine keine rhythmischen Fällungen von Silberchromat in Gelatine wie mit Handelsgelatine erzielen.

Meine Versuche über die Änderung der Leitfähigkeit zeigen, daß es sich nicht einfach um eine Herabsetzung der Gelatinierungsfähigkeit handelt, sondern daß in der Lösung der entsalzten Gelatine ein langsam verlaufender irreversibler Prozeß auftritt, der mit einer Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit verbunden ist.

Dieser im folgenden als Entsalzungseffekt bezeichnete Prozeß bildet den Gegenstand des zweiten Teils der Untersuchung.

I. Versuchsanordnungen und Ausführung der Versuche.

Das elektrische Leitvermögen (im folgenden mit κ bezeichnet) wurde nach der bekannten Methode von F. Kohlrausch bestimmt. Die benutzten Widerstandsgefäße waren von derselben Form, wie sie F. Rettig (a. a. O.) zu seinen Versuchen verwandt hat. Als Meßbrücke diente eine Kohlrauschsche Brückenwalze. Das Induktorium befand sich, um störendes Geräusch zu vermeiden, in einer schalldichten Kiste im Nebenraum. Als Vergleichswiderstand wurde ein Präzisionswiderstand der Firma Hartmann und Braun verwandt. Da bei den Messungen besonders auf Konstanz der Temperatur gesehen werden mußte, und da die Messungen auf Tage hinaus sich erstreckten, so wurden die Widerstandsgefäße in einen selbsttätigen Elektrothermostaten gestellt. Die Versuchstemperatur (ϑ) konnte so leicht bis auf $\pm 0,02^\circ$ konstant gehalten werden.

Die Meßgefäße hatten die folgenden Widerstandskapazitäten:

$$c_1 = 0,169 \quad c_2 = 0,418 \quad c_3 = 0,462 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei den Lösungen zu den Versuchen mit ungereinigter Gelatine wurden, soweit nicht andere Zahlenangaben gegeben sind, 3 gr lufttrockener Gelatine in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Als Auflösungstemperatur wurde 45° gewählt, also eine Temperatur, bei der keine Verseifung der Lösung (s. S. 298) erfolgen konnte. Die Lösung wurde sodann filtriert und in die Widerstandsgefäße eingefüllt. Um Konzentrationsänderungen bei Entgelatinierung der Lösung zu verhindern, wurde reines Paraffinöl aufgeschichtet. Um die Vorgeschichte, die den Gelatinierungsprozeß bekanntlich stark beeinflusst, zu eliminieren, wurde die Lösung vor jedem Versuch eine halbe Stunde lang in einem Wasserbad auf der konstanten Temperatur 45° (die ihre vollständige Entgelatinierung garantiert) gehalten. Nach Ablauf dieser Frist wurde die Gelatinelösung rasch in den Thermostaten (der auf die konstante Versuchstemperatur ϑ eingestellt war) gebracht. Erhöhte sich dabei die Temperatur des Wasserbades, so wurde diese sofort durch Betätigung des Rührwerkes und durch Nachgießen von kaltem Wasser auf ϑ erniedrigt.

Die Zeitangabe t ist stets von dem Augenblick an gerechnet, in dem das Gefäß mit der Versuchslösung aus dem Wasserbad von der Entgelatinierungstemperatur 45° in den Thermostaten von ϑ° gebracht wurde.

Bei den Lösungen zu den Versuchen mit entsalzter Gelatine wurde die Gelatine vor der Lösung in der von Wo. Ostwald¹⁾ angegebenen Weise gewässert.

Die Methode der Dialyse von Ch. Dhéré und M. Gorgolewski (a. a. O.) bei 0° — 2° erfordert zu lange Zeit. Die dort angegebene weitere Reinigungsmethode durch Ausfrieren der Gallerte scheint bedenklich, da beim Ausfrieren der Gelatine²⁾ irreversible Zustandsänderungen auftreten.

Es gehen bei der Wässerung der Gelatine nicht nur unorganische Bestandteile, in unserem Falle Na-, Ca-, Cl-, SO_4 -, CO_3 -Ionen³⁾, sondern Bestandteile der Gelatine selbst, in erster Linie solche von niederem Molekulargewicht, in Lösung. Nach

1) Wo. Ostwald, Prakt. der Kolloidchemie, S. 50. 1922.

2) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 370. 1918.

3) Nach einer qualitativen Analyse des Waschwassers von Herrn F. Gernert.

F. Fairbrother und E. Swan¹⁾ sind die gelösten Teile Gelatine selbst. Nach R. E. Liesegang²⁾ sind die gelösten Stoffe Abbauprodukte, die zufolge der Herstellung der Gelatine dieser beigemischt sind.

Wesentlich für eine rasche Entsalzung war es, eine Temperatur zu wählen, bei der eine starke Quellung der Gallerte erfolgte. Die Wässerung wurde daher meist in einem Wasserbade von der Temperatur 23° bewerkstelligt. Das Waschwasser wurde während der ersten Tage häufiger, später einmal täglich gewechselt.

Die so gereinigte Gelatine wurde sodann bei 45° im Quellungswasser gelöst.

Der Prozentgehalt der Lösung an Gelatine wurde nach der Stickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl („Makrokjeldahl“) ermittelt. Der Prozentgehalt der Trockengelatine an Stickstoff ergab sich bei der Gelatinesorte I zu 14%, bei der Gelatinesorte II zu 16%.

Die Ausführung der Messungen über die Drehung und die Herstellung der Lösungen für diesen Zweck geschah in derselben Weise, wie sie von R. Reiger und H. Ziegler³⁾ beschrieben wurde; es kann daher auf die Ausführungen in diesen Arbeiten verwiesen werden.

Um Fäulnis zu verhüten, wurden stets Spuren von Quecksilberjodid der Lösung beigegeben; ebenso bei der Wässerung dem Waschwasser (destilliertes Wasser).

II. Ungereinigte Gelatine.

1. Die zeitlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Aus einer größeren Reihe von Versuchen sei hier eine Meßreihe mitgeteilt, die die Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Zeit t (gemessen in min.) bei einer Temperatur $\vartheta = 20^\circ$ darstellt (Tab. Nr. 1). Fig. Nr. 1, a gibt die graphische Darstellung $\kappa = f(t)$.

1) F. Fairbrother und E. Swan, Journ. Chem. Soc. 121, 122; 1237 (1922).

2) R. Liesegang, a. a. O. u. Farbenzeitung 28, 1021 (1923).

3) R. Reiger, Koll. chem. Beih. XIX, 381 (1924); H. Ziegler, Diss. Erlangen 1925.

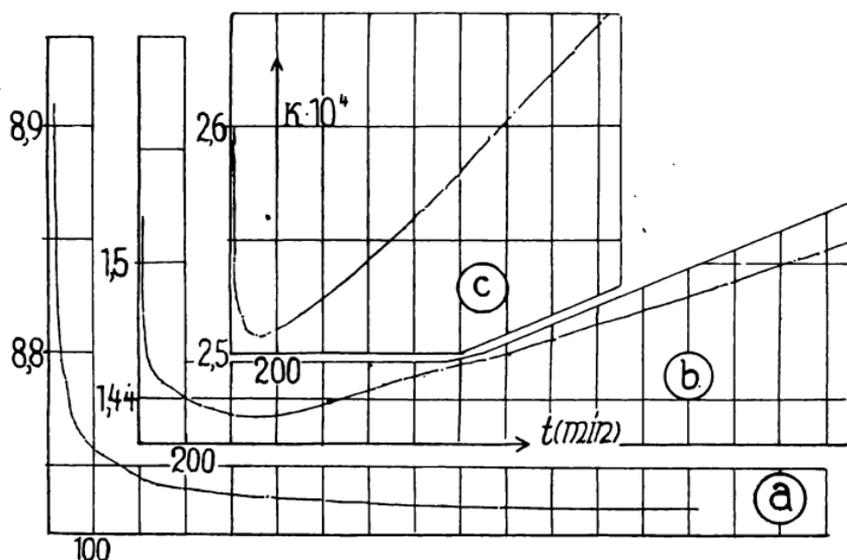
Tabelle 1.

Gelatine II; C = 3%; $\vartheta = 20^\circ$.

t	$\kappa \cdot 10^4$		
	a	b	c
3	10,761	10,464	10,138
6	9,6548	9,3210	9,4260
10	9,1848	9,0028	8,9466
15	8,9752	8,8952	8,8616
20	8,8890	8,8490	8,8266
25	8,8404	8,8210	8,8092
30	8,8182	8,8076	8,7952
40	8,7968	8,7930	8,7882
50	8,7836	8,7832	8,7850
60	8,7792	8,7792	8,778
80	8,7724	8,7722	8,7678
100	8,7702	8,7686	8,7610
120	8,7656	8,7650	8,7575
150	8,7612	8,7614	8,7558
180	8,7562	8,7568	8,7540
210	8,7520	8,7540	8,7508
240	8,7498	8,7522	8,7508
300	8,7474	8,7508	8,7472
380	8,7474	8,7490	8,7472
480	8,7430	8,7470	8,7458
700	8,7384	8,7442	8,7438
980	8,7362	8,7424	8,7438
1220	8,7362	8,7424	8,7438
1440	8,7362	8,7424	8,7438
2960	8,7362	8,7424	8,7438
4270	8,7362	8,7424	8,7438
7400	8,7362	8,7424	8,7438

Die ersten großen Änderungen sind zum weitaus größten Teil auf den Temperatenausgleich $45^{\circ} \rightarrow 20^{\circ}$ zurückzuführen, der eine starke Abnahme von κ bedingt.

Der Temperatenausgleich ist nach etwa 30 Minuten erzielt, wie besondere Messungen ergaben, bei denen die Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Wasserbad mit einem Thermoelement gemessen wurde.



Figur 1.

Wir sehen, daß auch nach dem Temperatenausgleich eine weitere Abnahme der Leitfähigkeit vorhanden ist, und diese ist durch die fortschreitende Gelatinierung bedingt. Während bei der Gelatinierung die Drehung (a) zunimmt, nimmt die Leitfähigkeit ab. Die eintretende Gallertbildung hat auf die Leitfähigkeit keinen Einfluß; die Leitfähigkeit verhält sich also hier wie die Drehung. Im Gegensatz dazu sind die Änderungen des Koeffizienten der inneren Reibung klein, solange keine Gallertbildung auftritt, während die Gallertbildung selbst mit einer großen Änderung der inneren Reibung verbunden ist und die Elastizität überhaupt erst im Gallertzustand in merklichem Grade auftritt¹⁾.

1) Vgl. hierzu die Ausführungen von R. Reiger (a. a. O.) und die Beobachtungen von F. Gernert, Diss. Erlangen 1926.

2. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur.

Zeitliche Änderungen der Drehung, der inneren Reibung und der Leitfähigkeit treten nur in dem Bereich von $0^{\circ} - 40^{\circ}$ auf. Bei höheren Temperaturen ($40^{\circ} - 70^{\circ}$) bleiben α , η und κ konstant, wenn die Temperatur konstant ist. Bei Temperaturen größer als 70° treten Zersetzungserscheinungen auf, die mit einer Zunahme von κ verbunden sind. Die letztere Umwandlung ist irreversibel¹⁾.

In dem Bereiche von 40° bis 70° haben die Versuche von R. Reiger und H. Ziegler für $\alpha = f(\vartheta)$ eine lineare Beziehung ergeben. Nach meinen Beobachtungen gilt für $\kappa = f(\vartheta)$ das gleiche.

In Tab. Nr. 2 ist eine solche Versuchsreihe mitgeteilt. Eine graphische Darstellung ergibt, daß die lineare Beziehung sehr gut erfüllt ist.

Tabelle 2.
Gelatine I, C = 3%.

ϑ°	40	45	50	55	60	65	70	75	80
$\kappa \cdot 10^4$	8,818	9,489	10,245	10,930	11,765	12,478	13,142	13,824	14,520

Nehmen wir an, daß auch bei tieferen Temperaturen für den von der Zeit unabhängigen Teil dieselbe lineare Beziehung gilt, so läßt sich der konstante Teil der Leitfähigkeit aus der graphischen Darstellung oder aus

$$\kappa_{\vartheta} = \bar{\kappa} (1 + \varepsilon \cdot \vartheta),$$

wobei $\bar{\kappa} = 4,55 \cdot 10^{-4}$ und $\varepsilon = 274 \cdot 10^{-4}$ ist, berechnen. Der Wert von ε entspricht der Größenordnung nach den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von wässrigen Elektrolytlösungen derselben Konzentration.

Für die Drehung ist der Temperaturkoeffizient ($-26,4 \cdot 10^{-4}$) sehr viel kleiner.

1) Verseifung nach P. v. Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903); Umwandlung von α -Leim in β -Leim nach M. Traube, Reicherts und du Bois-Reymonds Arch. 87, 1867.

Da wir auf diese Weise den konstanten Teil von κ und α absondern können, so sind wir imstande, die zeitlichen Änderungen von α und κ zu vergleichen, wenn für konstante Temperatur bekannt ist

3. die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration.

Die Drehung ist für einen mittleren Konzentrationsbereich in erster Annäherung proportional der Konzentration. Über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der ungereinigten Gelatine von der Konzentration liegen Versuche von P. Nell und F. Rettig (a. a. O.) vor. Da aber einerseits verschiedene Gelatinesorten ganz verschiedenes Verhalten zeigen und andererseits ein direkter Vergleich mit den später mitgeteilten Versuchen mit entsalzter Gelatine wünschenswert war, wurden in dem Konzentrationsbereich 0,5 % — 3 % Versuche auch mit ungereinigter Gelatine angestellt. In Tab. Nr. 3 sind für verschiedene Werte der Zeit die Werte der elektrischen Leitfähigkeit κ für verschiedene Konzentrationen C gegeben. Die angegebenen Werte C entsprechen nicht den wahren Konzentrationen c , da lufttrockene Gelatine bei der Herstellung der Lösungen verwandt wurde. Es wurde zur Berechnung der wahren Konzentration ein Wassergehalt von 15 % angenommen, der nach meinen Erfahrungen dem durchschnittlichen Wassergehalt der lufttrockenen Gelatine entspricht.

Eine graphische Darstellung der Endwerte der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration gibt eine Gerade. Es läßt sich also für $t = \infty$ die Leitfähigkeit darstellen durch

$$\kappa = \varrho \cdot c + \gamma.$$

Darin sind ϱ und γ konstante Größen; γ ist die Leitfähigkeit für $c = 0$, also die Leitfähigkeit des Lösungsmittels, $\varrho + \gamma$ jene für $c = 1$.

Da diese Formel nicht nur für $t = \infty$, sondern für jede beliebige Zeit gilt und γ als Leitfähigkeit des Lösungsmittels unabhängig von der Zeit ist, so muß

$$\frac{\kappa - \gamma}{c} = \varrho$$

dieselbe Zeitfunktion für alle Werte c sein. Eine graphische Darstellung $\varrho = f(t)$ zeigt, daß die Kurven für alle Werte c

in erster Annäherung zusammenfallen. Da dies die in der Tabelle mitgeteilten Werte ϱ erkennen lassen, so wurde auf die Mitteilung dieser Kurve verzichtet.

Tabelle 3.
Gelatine II, $\vartheta = 20^\circ$.

t	2,55 %		2,125 %		1,7 %		1,275 %		0,85 %		0,425 %	
	$\kappa \cdot 10^4$	ϱ										
10	9,581	3,409	8,059	3,410	6,260	3,395	5,374	3,370	3,643	3,341	2,365	3,351
20	9,433	3,306	7,835	3,311	6,112	3,308	5,295	3,299	3,598	3,292	2,339	3,292
40	9,363	3,280	7,770	3,280	6,076	3,286	5,264	3,275	3,584	3,273	2,332	3,275
80	9,337	3,269	7,753	3,272	6,055	3,273	5,254	3,268	3,5725	3,2615	2,3305	3,272
120	9,330	3,267	7,749	3,270	6,048	3,269	5,252	3,267	3,571	3,260	2,330	3,270
240	9,324	3,264	7,739	3,265	6,040	3,264	5,248	3,263	3,569	3,258	2,3295	3,267
500	9,318	3,262	7,724	3,258	6,034	3,261	5,244	3,259	3,568	3,256	2,327	3,263
1200	9,306	3,257	7,720	3,257	—	—	5,239	3,256	—	—	—	—

Die lineare Beziehung zwischen κ und c ist nach den Versuchen von P. Nell und F. Rettig noch über den von uns mitgeteilten Konzentrationsbereich hinaus gültig. Für größere Werte c wächst dann κ langsamer und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert.

4. Die Gelatinierungskurve.

Da in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich α und κ beide für $\vartheta = \text{const}$ der Konzentration proportional sind, so lassen sich α und κ direkt vergleichen, wenn wir den von der Zeit unabhängigen Teil eliminieren. Dazu bieten uns die in 2. mitgeteilten Beobachtungen für κ und die analogen Resultate für α die Möglichkeit.

Für die in Tab. Nr. 1 untersuchten Gelatinelösungen sind in Tab. Nr. 4 die beobachteten Werte der Leitfähigkeit für 40° , 50° und 60° gegeben und die daraus berechneten Werte κ_0 (für $t = 0$) bei 20° , wobei also κ_0 den konstanten Teil der

Leitfähigkeit darstellt. Wir können die Werte $\kappa_0 - \kappa$ jetzt direkt mit den Werten $\alpha - \alpha_0$ vergleichen, wobei α den Werten der Drehung für 20° entspricht, die H. Ziegler (a. a. O.) in Tab. Nr. 12 mitteilt, und α_0 dem konstanten Teil der Drehung für 20° , der nach Tab. Nr. 3 zu 3,12 angenommen wurde.

Tabelle 4.
Gelatine II, C = 3%.

Tab.	$\kappa \cdot 10^3$			
	40°	50°	60°	20°
1, a	1,3161	1,5130	1,743	0,888
1, b	1,3162	1,5132	1,734	0,886
1, c	1,317	1,521	1,738	0,885

Messen $\kappa_0 - \kappa$ und $\alpha - \alpha_0$ denselben Vorgang, so müssen beide bis auf einen belanglosen konstanten Faktor dieselbe Zeitfunktion darstellen. Es muß also

$$\frac{\kappa_0 - \kappa}{\alpha - \alpha_0} = \text{const}$$

für alle Werte der Zeit sein von dem Moment an, in dem in beiden Fällen der Temperatúrausgleich $45^\circ \rightarrow 20^\circ$ beendet ist, bzw. die Nachwirkungen dieses Ausgleiches überwunden sind. Statt dessen kann man auch die Werte $\kappa_0 - \kappa$ und $\alpha - \alpha_0$ für einen bestimmten Wert der Zeit z. B. $t = 100'$ gleich 1 setzen und die relativen Werte $(\kappa_0 - \kappa_t)/(\kappa_0 - \kappa_{100})$ und $(\alpha_t - \alpha_0)/(\alpha_{100} - \alpha_0)$ vergleichen. Eine Prüfung dieser Art ist in Tab. Nr. 5 durchgeführt, in der zum Vergleich noch die Werte $(\omega_t - \omega_0)/(\omega_{100} - \omega_0)$ gegeben sind, wobei ω den spezifischen Widerstand gibt, der ebenso wie α mit der Zeit wächst.

Die Tabelle läßt in dem Zeitintervall von $80'$ bis $1000'$ eine gute Übereinstimmung erkennen und da nach den Versuchen von E. O. Seitz ¹⁾ für $\vartheta = 20^\circ$ und $t > 80'$ der Wert $\sqrt{n_t}/\sqrt{n_{100}^2}$,

1) E. O. Seitz, Diss. Erlangen 1927.

2) Für $t = 0$ ist bei der Elastizität $n_0 = 0$, und da in dem untersuchten Konzentrationsbereich $n^2/c = \text{const}$, so ist \sqrt{n} mit α und κ zu vergleichen.

Tabelle 5.
Gelatine II, C = 3%; $\vartheta = 20^\circ$.

t min	30	60	80	100	120	150	180	210	240	300	380	480	700	980	1220
α	0,77	0,93	0,96	1,00	1,03	1,07	1,08	1,11	1,14	1,19	1,20	1,20	—	—	1,29
κ	0,58	0,87	0,95	1,00	1,04	1,07	1,11	1,14	1,15	1,185	1,19	1,22	1,24	1,26	—
ω	0,58	0,87	0,955	1,00	1,04	1,077	1,12	1,15	1,16	1,19	1,20	1,225	1,26	1,27	—

wenn n den Modul der Scherung darstellt, mit $(\alpha_t - \alpha_0)/(\alpha_{100} - \alpha_0)$ vollkommen übereinstimmt, so kommen wir zu dem Resultat, daß drei physikalisch so grundverschiedene Eigenschaften der kolloiden Materie in dem Bereich von 80' bis 1000' den reinen Gelatinierungsvorgang zu messen gestatten. Die Abweichungen in dem Zeitintervall 0'—80' sind durch den Temperatureausgleich bedingt. Bei den Versuchen über die zeitliche Änderung von α ist schon nach wenigen Minuten die konstante Temperatur erreicht. Bei den Leitfähigkeitsversuchen ist nach den früher mitgeteilten Beobachtungen erst nach 30' die konstante Temperatur erzielt. Wenn erst nach 80' eine Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen von α und κ eintritt, so zeigt dies, daß die Störungen in der Gelatinierung, die durch die Temperaturänderungen bedingt sind, sich auf eine weit größere Zeit erstrecken, als der reine Temperatureausgleich erfordert. Die Versuche von E. O. Seitz (a. a. O.) über die zeitliche Änderung des Elastizitätsmoduls bei Änderung der Temperatur haben dasselbe Resultat ergeben, und wir können daher in der hier gefundenen Abweichung eine Bestätigung der auf ganz anderem Wege gewonnenen Resultate sehen.

Wichtiger sind die Abweichungen, die sich für Zeiten größer

als 1000' ergeben. Die Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Drehung von H. Ziegler und der Elastizität von E. O. Seitz stimmen in dem ganzen untersuchten Zeitintervall bis 17^d überein. Davon abweichend ergibt sich für die Leitfähigkeit von 1000' ab ein konstanter Wert, während die Versuche über Drehung und Elastizität zeigen, daß nach dem ganzen Verlauf der Gelatinierungskurve, selbst nach 20^d noch kein Ende der zeitlichen Änderung infolge der Gelatinierung abzusehen ist.

Der Unterschied ist somit für $t > 1000'$ ein prinzipieller, zumal eine Reihe weiterer Versuche über die zeitliche Änderung von κ ergeben haben: Auf wie lange man auch die Beobachtungen ausdehnen mag, κ bleibt konstant, bis auf geringe Schwankungen, die durch Temperaturstörungen und Ablesefehler bedingt sind. Da die Abweichungen prinzipieller Natur sind und bei der guten Übereinstimmung der Gelatinierungskurven bis 1000' überraschend sind, so wollen wir zunächst untersuchen, ob die Abweichungen nicht vielleicht in der Genauigkeit der Methode liegen, da die absoluten Änderungen von κ sehr klein sind. Wir nehmen an, daß die Übereinstimmung zwischen α und κ , die bis 1000' vorhanden ist, sich bis 7400' erstrecken würde, und berechnen aus den gegebenen Änderungen α die Änderungen, die sich für κ ergeben müßten. Es würde sich eine Änderung von κ ergeben, die auf unserer Walzenbrücke eine Verschiebung von ca. $\frac{1}{2}$ cm bedingen würde, und eine solche Änderung wäre unserer Beobachtung unbedingt noch zugänglich gewesen. Wir schließen daraus:

Der Unterschied in der zeitlichen Änderung von $\alpha(\sqrt{n})$ und κ ist prinzipieller Natur. Er ist dadurch bedingt, daß bei der stufenweise erfolgenden Gelatinierung nur die ersten Teilprozesse mit einer Abnahme der Leitfähigkeit verbunden sind, nicht aber die späteren, die daher nur mehr durch die Änderung von $\alpha(\sqrt{n})$ zu messen sind.

Die Leitfähigkeitsmessungen werden daher eine wichtige Rolle bei der Trennung der Teilprozesse bei den weiteren Versuchen spielen. Störend ist nur, daß die absolute Änderung von κ schon in dem Endstadium, in dem noch Änderungen beobachtet werden, sehr klein ist.

5. Analyse der Gelatinierungskurve.

Ist durch $x = f(t)$ die Gelatinierungskurve gegeben, wobei $x = a - a_0$ oder $x = \sqrt{\bar{n}}$ ist, so haben Betrachtungen von R. Reiger ergeben, daß $\Delta x / \Delta t = \varphi(x)$ durch eine Reihe von Geraden gegeben ist. Eine einzige Gerade würde einer unimolekularen Reaktion entsprechen. Aus dem Auftreten der Reihe von Teilgeraden kann gefolgert werden, daß der Vorgang der Gelatinierung bedingt ist durch eine Reihe von Einzelprozessen, die sich stufenweise auseinander entwickeln und nach der Gleichung einer unimolekularen Reaktion verlaufen. Die Kurve $x = f(t)$ besitzt also keine kontinuierliche Krümmung, sondern setzt sich aus einzelnen Kurvenstücken verschiedener Krümmung zusammen. Es treten in der Kurve mehr oder minder ausgeprägte Knicke auf, deren Lage angenähert der Begrenzung der Teilgeraden entspricht.

Die Versuche von H. Ziegler (α) und E. O. Seitz ($\sqrt{\bar{n}}$) haben dieses Resultat bestätigt, und aus den Versuchen von E. O. Seitz mit der empfindlicheren Methode der Änderung der Elastizität konnte R. Reiger eine einfache Beziehung zwischen der Lage der Knickpunkte ableiten, die unter Verwendung der Zieglerschen Resultate zu einer einfachen Beziehung zwischen der Neigung der einzelnen Teilgeraden führte. Diese Betrachtungen gelten aber streng nicht für einzelne Beobachtungen, sondern nur für die Mittelwerte aus einer großen Reihe von Beobachtungen.

Die Betrachtungen des vorhergehenden Abschnittes haben eine Übereinstimmung der Gelatinierungskurven im großen ergeben, und es ist jetzt noch die Prüfung durchzuführen, inwieweit die Resultate der Analyse der Kurven von $x = f(t)$ mit denen von $\alpha = f(t)$ und $\sqrt{\bar{n}} = f(t)$ übereinstimmen.

In Tab. Nr. 6 enthält der Kopf das Schema der bei den Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Elastizität überhaupt möglichen Teilgeraden, die ihnen entsprechenden theoretischen Werte der Knickpunkte und die zugehörigen k -Werte für $\vartheta = 20^\circ$.

Experimentell wird die Neigung der Teilgeraden aus

$$k = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta x_1 / \Delta t - \Delta x_2 / \Delta t}{x_1 - x_2}$$

Tabelle 6.

Tab.	ϑ	C	f_0		f_{0a}		f_1		f_{1a}		f_2		f_{2a}		f_3		f_{3a}		f_{5a}		f_6		f_{6a}		
			26	0,77	37,5	0,57	48,9	0,41	67	0,30	91,8	0,218	125,8	0,16	172,5	0,12	235,9	0,085	834	0,024	1142	0,0175	1570	0,0127	
1, b	20	3	—	—	40	0,55	—	—	—	—	100	0,19	—	—	—	—	—	~230	0,086	?	0,0205	—	—	—	—
1, a	20	3	38	0,72	—	—	—	—	—	—	—	—	120	0,148	—	—	—	~300	0,083	—	—	?	0,019	—	—
1, c	20	3	—	—	—	—	—	—	—	—	?	?	120	0,155	—	—	—	~300	0,08	—	—	—	—	?	0,01
3	20	3	—	—	—	—	49	0,41	—	—	110	0,21	—	—	240	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	2	—	—	45	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	?	0,103	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	1,5	—	—	—	—	50	0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	~230	0,075	?	0,0225	—	—	—	—
11, a	20	3,1	—	—	—	—	~45	0,44	—	—	100	0,19	—	—	—	—	—	~300	0,08	?	0,027	—	—	—	—

bestimmt. Die aus meinen Versuchen für $x = \kappa$ ermittelten k-Werte sind in die Tabelle eingetragen ohne Rücksicht auf den beobachteten Zeitpunkt des Knickes. Die T-Werte sind aus der graphischen Darstellung $x = f(t)$ oder durch den Schnitt der Teilgeraden oder aus dem Mittelwert der beiden so gewonnenen Werte bestimmt. Für die Teilgeraden vor f_2 wurde meist nur die erste Methode gewählt, da die Knicke in diesem Bereich meist sehr gut ausgeprägt sind. Die zweite Methode gibt in diesem Zeitbereich vielfach etwas höhere Werte. Dies ist dadurch bedingt, daß nicht alle möglichen Teilgeraden auch wirklich zur Beobachtung gelangen. Die erste Kolonne der Tabelle enthält die Nummer der Tabelle, soweit die Versuchsreihen in der Arbeit mitgeteilt sind, die zweite die Temperatur ϑ und die dritte die Konzentration C.

Der Vergleich der theoretischen und beobachteten T-Werte zeigt, daß die Einordnung der κ -Werte in den meisten Fällen auch zu einer Übereinstimmung der T-Werte führt, innerhalb der Grenzen, die durch die

Unsicherheit in der Bestimmung dieser Werte bedingt sind. In einigen Fällen würde der T-Wert eine Verschiebung um eine Kolumne erfordern. Dies ist nur z. T. durch die Unsicherheit in der Bestimmung der T-Werte bedingt; es spielen hier vielmehr die Schwankungen im Verlauf der Gelatinierung eine Rolle. Die Versuche von E. O. Seitz mit der viel empfindlicheren Methode der zeitlichen Änderung der Elastizität führen zu demselben Resultat. Die Übereinstimmung ist also in diesem Bereich eine überraschend gute, wenn man bedenkt, daß abgesehen vom Temperatenausgleich die absoluten Änderungen von κ klein sind.

Sehen wir also von Störungen im Anfangsstadium (Temperatenausgleich) ab, so kommen wir zu dem Resultat:

Die Gelatinierungskurven, die aus den Beobachtungen der Drehung der Elastizität und Leitfähigkeit erhalten wurden, stimmen in dem Zeitbereich bis 1000 Minuten nicht nur im großen und ganzen, sondern auch in der Struktur der Kurven überein.

6. Einfluß von Salzzusätzen auf die Gelatinierungskurve.

Die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Versuche mit Lösungen aus entsalzter Gelatine werden zeigen, daß durch die Entsalzung der Gelatine der Charakter der Kurven $\kappa = f(t)$ geändert wird. Es möge daher hier auf die Frage kurz eingegangen werden, inwieweit durch Salzzusätze zu Lösungen aus ungereinigter Handelsgelatine die Gelatinierungskurve geändert wird.

Daß durch Salzzusätze der absolute Wert von κ geändert wird, ist bekannt¹⁾.

So fand Sv. Arrhenius, daß bei Zusatz eines Nichtleiters zu einer Gelatinelösung unter der besonderen Bedingung, daß das Volumen der Lösung durch Entziehung von Wasser konstant bleibt, die Leitfähigkeit allmählich abnimmt, anfangs proportional der zugesetzten Menge, später ziemlich unregelmäßig. M. Levi berichtet, daß KJ in einer wässrigen Lösung

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 487 (1892); M. Levi, Gaz. chem. ital. 30, II, 64; A. Dumanski, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 553 (1907).

von Gelatine eine kleinere Leitfähigkeit als im Wasser zeigt, obwohl der Dissoziationsgrad beider Lösungen derselbe ist.

P. Richter (a. a. O.) findet die Abnahme des Leitvermögens einer Salzlösung bei Zusatz von Nichtleitern (Gelatine) mit steigendem Kolloidgehalt wachsend. G. Krehbiels Untersuchungen (a. a. O.) ergaben ebenfalls eine Vergrößerung des Widerstandes mit steigendem Gelatinegehalt. Nach A. Dumanski hängt die Abnahme der Leitfähigkeit nicht nur von der Lösung des Salzes in den Kolloidteilchen ab, sondern auch davon, daß die Kolloidteilchen, wie Isolatoren, den Querschnitt des Leiters verringern können.

Letztere Wirkung macht sich nur bei den konzentrierten Kolloidlösungen bemerkbar. F. Rettigs Versuche (a. a. O.) erstreckten sich auf den Einfluß geringer und stärkerer Elektrolytzusätze zu Gelatinelösungen. Geringe Salzzusätze vergrößern das Leitvermögen der Gelatinegemische, im Vergleich zu den wässerigen Salzlösungen gleichen Salzgehalts. Bei wachsendem Salzgehalt kehren sich die Verhältnisse gerade um.

Es ist weiter bekannt, daß die absoluten Werte des Elastizitätsmoduls (E. Fraas, A. Leick, P. Lampe), der inneren Reibung (P. v. Schröder u. a.) und der Drehung (A. Leick) geändert werden¹⁾.

Die Frage, inwieweit die „Gelatinierung“ durch die Salzzusätze geändert wird, läßt sich nach den bisher vorliegenden Versuchen nur teilweise beantworten. Unter Gelatinierung ist dabei, im Anschluß an die von R. Reiger und seinen Mitarbeitern gewonnenen Resultate, der Vorgang verstanden, der durch die zeitliche Änderung der Drehung, bzw. durch die zeitliche Änderung von α und \sqrt{n} gemessen wird, soweit diese Änderungen in dem oben angegebenen Sinne bis auf einen konstanten Faktor mit den zeitlichen Änderungen der Drehung übereinstimmen. Wohl zu unterscheiden von diesem primären Vorgang ist der sekundäre Vorgang der Gallertbildung, der eine mögliche, aber nicht notwendige Folge der Gelatinierung ist. So tritt in dem Temperaturbereich von 30°—40°

1) E. Fraas, Ann. d. Phys. 53, 1074 (1894); A. Leick, Ann. d. Phys. 14, 139 (1904); P. Lampe, Diss. Erlangen 1908; P. v. Schröder a. a. O.

wohl eine Gelatinierung bei den in dieser Arbeit untersuchten Gelatinesorten, aber keine Gallertbildung auf.

Die große Zahl der über die zeitliche Änderung der inneren Reibung angestellten Versuche bezieht sich zum weitaus größten Teil nicht auf die „Gelatinierung“, sondern auf die Gallertbildung, und in den Fällen, in denen dies nicht der Fall ist, ist die Zahl der Einzelbeobachtungen zu klein, um quantitative Schlüsse zu ziehen. Die einzigen bisher vorliegenden Versuche, die eine quantitative Prüfung der Frage erlauben, sind die Versuche von P. Lampe über die zeitliche Änderung der Elastizität. Seine Beobachtungen haben zu dem Resultat geführt, daß im Anfangsstadium verschiedene Salzzusätze wesentlich verschiedene Wirkungen zeigen, zum Teil in demselben Sinn, wie sie sich bei den Versuchen über innere Reibung ergeben haben. Abgesehen von diesem Anfangsstadium beeinflussen Konzentration und Zusätze wohl den absoluten Wert des Scherungsmoduls, nicht aber den Geschwindigkeitskoeffizienten, der innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration und von Zusätzen von Säuren und Salzen sowie von der Konzentration des Salzzusatzes unabhängig ist.

Nach den neueren Untersuchungen im hiesigen Institut ist das Anfangsstadium der Kurve $\sqrt{n} = f(t)$ wesentlich beeinflußt durch den Vorgang der Gallertbildung und nur das spätere Stadium mißt die reine Gelatinierung.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Reiger habe ich eine genaue Analyse der Lampeschen Versuche nach der in 5. angewandten Methode vorgenommen.

Wegen der geringen Häufung der Einzelbeobachtungen bei P. Lampe sind die Knickzeiten T nur sehr angenähert zu bestimmen, und daher mußte darauf verzichtet werden, die quantitative Beziehung zwischen ihnen zu prüfen. Dagegen schwanken zwar die einzelnen beobachteten k -Werte mitunter ziemlich stark, da aber die Abweichungen der k -Werte mit und ohne Salzzusatz nicht größer sind als die Abweichungen der k -Werte für die verschiedenen Lösungen ohne Salzzusatz, die bei jeder Reihe zur Kontrolle mit beobachtet wurden, so bestätigen unsere Berechnungen zunächst vollkommen die Schlußfolgerung, die bereits damals aus den Versuchen gezogen wurde. Andererseits ermöglicht das infolge dieses Umstandes vergleichbare

vorliegende große Zahlenmaterial eine quantitative Prüfung der Beziehung zwischen den k -Werten.

Um diese mit den von H. Ziegler, E. O. Seitz und mir gefundenen Werten vergleichen zu können, sind die k -Werte auf 20° reduziert nach der Formel

$$k_{20^\circ} = \frac{2k_\vartheta}{0,1(\vartheta_0 - \vartheta)},$$

in der k_ϑ den bei ϑ beobachteten Wert bedeutet und $\vartheta_0 = 40^\circ$ der Grenztemperatur der Gelatinierung entspricht. Die so reduzierten Werte sind in Tab. Nr. 7 gegeben. Die erste Kolonne gibt die Nummer der Versuchsreihe bei P. Lampe, C entspricht der Konzentration der Lösung an Gelatine. Die nächste Kolonne gibt die Art des Zusatzes und a die Anzahl der Grammoleküle dieses Zusatzes in einem Liter der Gelatinelösung. In dem Kopf der Tabelle sind wieder die theoretisch möglichen Teilgeraden und die zugehörigen theoretischen Werte $k \cdot 10^2$ gegeben. Die Teilgeraden f_8 bis f_9 können wegen der geringen Zahl der Beobachtungen in diesem Zeitbereich nicht zur Beobachtung gelangen und sind daher weggelassen.

Auf die Mitteilung der T-Werte wurde verzichtet, da nur eine sehr angenäherte Bestimmung möglich war. Es liegen die beobachteten Werte T_{4a} bei ca. $6,5^h$ statt bei $7,4^h$; T_{5a} bei ca. 12^h statt $13,9^h$ und T_7 bei ca. 33^h statt bei $35,8^h$.

Wenn die Unsicherheit der ermittelten T-Werte auch keine quantitative Prüfung gestattet, so zeigt doch die Übereinstimmung der Größenordnung der T-Werte speziell für die letzten Prozesse, daß wir berechtigt sind, die aus den Lampeschen Versuchen ermittelten k -Werte in das Schema der theoretischen k -Werte einzuordnen. Vergleicht man die theoretischen k -Werte mit den experimentell gefundenen, so ist die Übereinstimmung eine überraschend gute, wenn man berücksichtigt, daß die geringe Zahl der Einzelbeobachtungen in vielen Fällen eine sichere Bestimmung der k -Werte nicht zuläßt. Wir können also aus den Versuchen folgern:

1. Die k -Werte sind abgesehen vom Anfangsstadium unabhängig von den Zusätzen von Salzen und Säuren.

2. Die k -Werte für die beiden Emulsionsgelatinen (Heinrichs Emulsionsgelatine von den deutschen Gelatinewerken

Tabelle 7.

Tab.	φ	C	a	Zusatz	f_4	f_{4a}	f_5	f_{5a}	f_6	f_{6a}	f_7	f_{7a}	f_{9a}	f_{10}	f_{10a}	f_{11}
I	6,0	4,4	—	—	0,618	0,451	0,328	0,24	0,175	0,127	0,0932	0,068	0,0193	0,0141	0,0103	0,0075
II	6,0	2,19	—	—	0,52	0,400	0,282	0,257	—	0,112	—	—	—	—	—	—
	6,0	1,13	—	—	—	0,3765	0,353	—	0,1765	0,118	—	—	—	—	—	—
III	6,0	4	—	—	—	—	0,3706	0,257	—	—	0,108	—	—	—	—	—
	6,0	4	0,1	KCl	—	0,400	—	0,241	—	—	0,0965	—	—	—	—	—
IV	6,0	4	0,1	NaCl	—	0,485	—	0,235	0,204	—	0,107	—	—	—	—	—
	7,1	4	0,1	—	—	0,456	—	0,253	—	—	0,097	—	—	—	—	—
V	6,6	4	—	—	—	0,415	—	0,274	—	—	—	—	—	—	—	—
	6,6	4	0,1	K ₂ SO ₄	—	0,455	0,335	—	—	0,129	—	—	—	—	—	—
VI	6,6	4	0,1	NaNO ₃	—	0,462	0,390	—	—	—	0,110	—	—	—	—	—
	6,8	4	0,1	—	—	0,445	0,312	—	—	—	0,070	—	—	—	—	—
VIII	6,8	4	—	HCl	—	0,470	—	0,270	—	—	—	—	—	—	—	—
	7,0	4	0,1	—	—	0,416	—	0,260	—	—	0,084	—	—	—	—	—
IX	7,0	4	—	—	—	0,415	—	0,265	—	—	0,101	—	—	—	—	—
	7,2	4	0,1	HNO ₃	0,59	0,415	—	0,265	—	—	—	0,076	—	—	—	—
X	9,7	4	—	—	—	0,427	—	0,235	—	—	0,101	—	0,0204	—	0,0101	0,0076
	9,7	4	0,1	H ₂ SO ₄	—	0,469	—	0,264	—	—	0,096	—	0,0192	0,0122	—	—
XI	9,7	4	—	—	—	0,445	—	0,244	—	—	0,105	—	—	—	—	—
	9,7	4	0,1	NaCl	—	0,430	0,287	—	—	—	0,110	—	—	—	—	—
XII	5,4	4	0,4	—	—	0,450	0,297	—	—	—	0,085	—	—	—	—	—
	5,4	4	0,8	NaCl	—	0,430	—	0,261	—	—	0,104	—	—	—	—	—
XIII	5,4	4	1,6	—	—	0,435	—	0,218	—	—	0,0805	—	—	—	—	—
	6,0	4	3,2	NaCl	—	0,415	0,342	0,238	—	—	—	0,074	—	—	—	—
XIV	6,0	4	0,1	Li ₂ SO ₄	—	0,428	—	0,256	—	—	0,081	—	—	—	—	—
	6,0	4	0,5	—	—	0,455	—	0,250	—	—	0,083	—	—	—	—	—
Mittel	7,2	4	—	Li ₂ SO ₄	—	0,449	—	0,271	—	—	0,098	—	—	—	—	—
	7,2	4	1,0	—	—	0,415	—	0,269	—	—	—	0,079	—	—	—	—
Mittel	7,0	4	0,3	Li ₂ SO ₄	—	0,439	—	0,265	—	—	0,082	—	—	—	—	—
	7,0	4	4,3	NaCl	—	0,445	—	0,259	0,158	—	0,086	—	—	—	—	—
Mittel	7,0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,076	—	—	—	—
Mittel	—	—	—	—	—	0,434	0,332	0,255	0,179	0,120	0,0941	0,0754	0,0198	0,0122	0,0101	0,0076

in Höchst a/M. und Emulsionsgelatine Nr. 388 der Gelatinewerke Schweinfurt) stimmen in erster Annäherung vollkommen überein.

Für das Anfangsstadium der Gelatinierung liegen noch keine Versuche vor. Es bieten sich für diesen Fall als brauchbare Methoden die Änderungen von α und κ , da diese Änderungen durch die Gallertbildung nicht beeinflußt werden. Da die absoluten Änderungen von κ klein sind und durch Salzzusätze die Leitfähigkeit stark vergrößert wird, so eignet sich die zeitliche Änderung von κ weniger zur Lösung dieser Frage. Versuche über den Einfluß von Salzzusätzen auf die zeitliche Änderung der Drehung sollen in nächster Zeit im hiesigen Institut angestellt werden.

III. Entsalzte Gelatine.

1. Die zeitlichen Änderungen von κ .

Wie schon erwähnt, wurden die Versuche mit entsalzter Gelatine zuerst von dem Gedanken ausgehend angestellt, daß durch die Entsalzung der absolute Wert von κ_0 herabgesetzt wird und dadurch die zeitlichen Änderungen relativ stärker hervortreten. Vorversuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ließen erkennen, daß zunächst die Kurve $\kappa = f(t)$ für Lösungen entsalzter Gelatine eine ganz andere Form hat.

In Tab. Nr. 8 sind Beobachtungsreihen mitgeteilt, die sich auf drei verschiedene Gelatinesorten beziehen.

In diesen Tabellen und ebenso bei den meisten folgenden ist nur ein Teil der Beobachtungen gegeben. Die Häufung der Versuche ist nur für die Aufnahme der Gelatinierungskurve und bei Bestimmung der Teilgeraden nötig. Für diese Fälle (Tab. Nr. 21) wurde das gesamte beobachtete Zahlenmaterial verwendet

Gelatine I und II sind beide Emulsionsgelatinen von Schweinfurt, sie entsprechen aber zwei verschiedenen Sendungen, die nur einen geringen Unterschied des Stickstoffgehaltes¹⁾ aufweisen, die aber verschiedenen Elastizitätsmodul (E. O. Seitz) und verschiedene Schmelzpunkterscheinungen (F. Gernert)

1) Vgl. S. 295.

zeigten, und die auch hinsichtlich des absoluten Wertes der Leitfähigkeit stark (im Verhältnis 2:3) voneinander abweichen. Der eigentliche Gelatinierungsvorgang (nicht die Gallertbildung) zeigte in beiden Fällen nach den Versuchen von E. O. Seitz und meinen eigenen den gleichen Verlauf.

Tabelle 8.

Gel. I, c = 2,1 %; $\vartheta = 20^{\circ}$		Gel. II; c = 1,3 %; $\vartheta = 21^{\circ}$		Gel. III; c = ?; $\vartheta = 21^{\circ}$	
a		b		c	
t	$\kappa \cdot 10^4$	t	$\kappa \cdot 10^4$	t	$\kappa \cdot 10^4$
5	2,383	5	1,626	5	2,708
8	2,236	7	1,560	7	2,640
11	2,170	9	1,526	9	2,592
14	2,141	15	1,484	15	2,552
18	2,115	20	1,471	21	2,532
25	2,0905	25	1,465	26	2,528
36	2,071	35	1,458	33	2,519
50	2,058	50	1,454	52	2,516
60	2,053	60	1,452	60	2,510
81	2,048	80	1,447	—	—
109	2,043	95	1,4466	108	2,508
160	2,038	—	—	150	2,508
245	2,027	200	1,440	195	2,510
290	2,025	320	1,436	—	—
365	2,022	395	1,433	—	—
420	2,025	420	1,4326	—	—
—	—	—	—	765	2,557
—	—	—	—	835	2,563
1040	2,029	1020	1,4455	995	2,584
1125	2,037	1140	1,448	1115	2,597
1265	2,053	1240	1,449	1230	2,607
1350	2,063	1385	1,454	1365	2,623
1475	2,073	1505	1,457	1490	2,633
1570	2,088	1615	1,459	1600	2,646
—	—	2525	1,490	—	—
2940	2,259	2970	1,504	—	—

Gelatine III ist eine Speisegelatine, die sehr viel organische Bestandteile enthielt, die bei 20° löslich waren.

Das Leitfähigkeits-Zeitdiagramm läßt in allen Fällen (Fig. 1, b, c gibt als Beispiel die graphische Darstellung von Tab. 8, b, c) erkennen:

1. den starken Abfall im Anfang, infolge des Temperaturausgleiches $45^{\circ} \rightarrow \vartheta$,
2. dann einen schwächeren Abfall, wie bei der Gelatinierungskurve,
3. den Eintritt eines Minimums,
4. ein mehr oder minder starkes Ansteigen der Kurve.

Die letzte Erscheinung tritt nur bei den Lösungen von entsalzter Gelatine auf.

Das Leitfähigkeitsdiagramm der Lösungen aus ungereinigter Gelatine besteht nur aus dem abfallenden Kurvenast, der durch Temperaturausgleich und Gelatinierung bedingt ist. Beide Prozesse sind reversibel; die Wiederholung liefert daher stets dieselbe Zeitkurve. Anders liegen die Verhältnisse bei den Lösungen aus entsalzter Gelatine. In Tab. 9—14 sind eine Reihe von Versuchen für verschiedene Konzentrationen mit Lösungen dieser Art mitgeteilt. Die Lösungen wurden nach der Herstellung und Entgelatinierung zuerst bei $\vartheta = 20^{\circ}$ in der üblichen Weise während der Zeit t beobachtet. Nach Ablauf der Zeit τ wurde die Gelatinelösung wieder entgelatiniert bei 45° und von neuem bei 20° $\kappa = f(t)$ bestimmt, wobei t wieder von dem Moment an gerechnet ist, in dem die Gelatinelösung von 45° auf 20° gebracht wurde. Nach Ablauf der Zeit 2τ wurde wieder entgelatiniert u. s. f.

Es mißt also τ das Alter der Lösung seit Beginn der Herstellung (gemessen in Tagen), während t in $\kappa = f(t)$, immer von dem Moment des Beginns des Einzelversuchs an gerechnet, wie bisher in Minuten gegeben ist.

Das charakteristische Verhalten läßt sich am besten aus der graphischen Darstellung Fig. 2, a für den Fall Tab. 13 erkennen. Die Kurven fallen nicht mehr, wie dies bei der ungereinigten Gelatine der Fall war, zusammen, sondern sie liegen um so höher, je größer das Alter der Gelatine (τ) ist.

2. Gelatinierung und Entsalzungseffekt.

Die Gestalt der Kurven in Fig. 1, a und Fig. 1, b, c weist darauf hin, daß wir es bei den Kurven in Fig. 1, b, c abgesehen vom Temperaturausgleich mit zwei Prozessen zu tun haben, dem reversiblen Prozeß der Gelatinierung und einem zweiten irreversiblen Prozeß, der durch die Wässerung der

Tabelle 9.

c = 3,75%; $\vartheta = 20^\circ$

0 ^d		3 ^d		5 ^d		6 ^d 1)	
t	$\kappa \cdot 10^4$	t	$\kappa \cdot 10^4$	t	$\kappa \cdot 10^4$	t	$\kappa \cdot 10^4$
10	2,467	11	2,565	10	2,519	10	2,545
16	2,371	14	2,432	16	2,415	15	2,456
19	2,350	20	2,368	20	2,374	20	2,405
26	2,311	26	2,330	24	2,353	25	2,377
30	2,291	31	2,316	30	2,334	30	2,361
45	2,265	41	2,295	40	2,315	40	2,348
70	2,249	67	2,281	67	2,300	61	2,331
90	2,248	89	2,276	87	2,297	95	2,325
108	2,243	115	2,268	—	—	125	2,320
150	2,239	150	2,263	—	—	155	2,316
220	2,234	280	2,254	220	2,280	250	2,307
330	2,223	395	2,251	340	2,277	—	—
465	2,218	465	2,250	445	2,275	485	2,301
535	2,217	705	2,245	605	2,270	—	—

Tabelle 10.

c = 2,8%; $\vartheta = 20^\circ$

0 ^d		3 ^d		5 ^d		6 ^d	
t	$\kappa \cdot 10^4$						
12	1,920	10	1,976	11	1,977	11	1,985
15	1,894	16	1,918	17	1,952	17	1,937
18	1,879	19	1,905	22	1,918	—	—
23	1,864	25	1,883	25	1,906	23	1,917
34	1,839	33	1,870	31	1,894	32	1,899
40	1,832	39	1,864	42	1,883	47	1,887
72	1,817	70	1,847	68	1,873	59	1,883
90	1,813	95	1,842	85	1,868	80	1,877
110	1,806	115	1,838	—	—	—	—
150	1,804	150	1,835	—	—	—	—
220	1,801	280	1,827	220	1,856	275	1,862
330	1,795	395	1,825	340	1,851	—	—
530	1,790	550	1,824	520	1,847	560	1,854
—	—	705	1,823	785	1,845	795	1,854

Tabelle 11.

c = 1,9%; $\vartheta = 20^\circ$

0 ^d		3 ^d		5 ^d		6 ^d	
t	$\kappa \cdot 10^4$						
11	1,401	12	1,414	12	1,431	10	1,440
14	1,386	15	1,402	15	1,417	13	1,424
17	1,375	18	1,394	19	1,407	18	1,408
22	1,370	24	1,380	23	1,399	22	1,403
33	1,354	32	1,376	32	1,391	33	1,393
41	1,350	40	1,371	44	1,385	45	1,386
61	1,342	65	1,363	69	1,378	60	1,385
88	1,338	95	1,358	85	1,375	79	1,381
115	1,334	120	1,354	—	—	—	—
220	1,329	280	1,348	230	1,366	210	1,370
335	1,328	340	1,346	340	1,364	275	1,369
400	1,324	400	1,345	400	1,361	400	1,367
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

1) Die Lösung wurde bei Entgelatinierung statt $1/2$ h vier Stunden lang auf 45° gehalten.

Tabelle 12.

$c = 1,3\%$; $\vartheta = 20^\circ$.

0^d		4^d		6^d		7^d	
t	$\times 10^4$						
13	1,600	10	1,665	12	1,657	12	1,689
16	1,578	16	1,624	15	1,641	15	1,675
20	1,567	19	1,615	21	1,627	20	1,654
24	1,553	23	1,604	24	1,621	27	1,646
30	1,545	30	1,597	30	1,615	33	1,644
43	1,534	41	1,589	41	1,606	44	1,630
52	1,529	50	1,585	50	1,603	50	1,627
57	1,525	60	1,581	60	1,601	61	1,623
82	1,520	70	1,578	—	—	81	1,621
107	1,513	—	—	145	1,600	135	1,612
230	1,505	215	1,564	185	1,591	215	1,608
270	1,501	255	1,563	240	1,590	250	1,607
335	1,499	315	1,560	355	1,588	335	1,604
390	1,495	415	1,559	460	1,587	435	1,600

Tabelle 13.

$c = 1,0\%$; $\vartheta = 20^\circ$.

0^d		4^d		6^d		7^d	
t	$\times 10^4$						
10	1,275	12	1,298	11	1,312	10	1,340
14	1,249	15	1,287	14	1,305	16	1,315
21	1,235	21	1,278	20	1,291	20	1,308
29	1,228	27	1,273	26	1,287	25	1,303
33	1,227	33	1,268	33	1,282	34	1,298
42	1,223	39	1,265	44	1,278	41	1,296
53	1,222	48	1,264	53	1,276	51	1,293
67	1,219	59	1,261	—	—	62	1,289
85	1,218	—	—	—	—	79	1,288
111	1,212	—	—	155	1,269	110	1,284
230	1,203	235	1,247	245	1,265	180	1,280
355	1,200	325	1,244	395	1,263	335	1,277
445	1,196	475	1,243	485	1,262	430	1,275

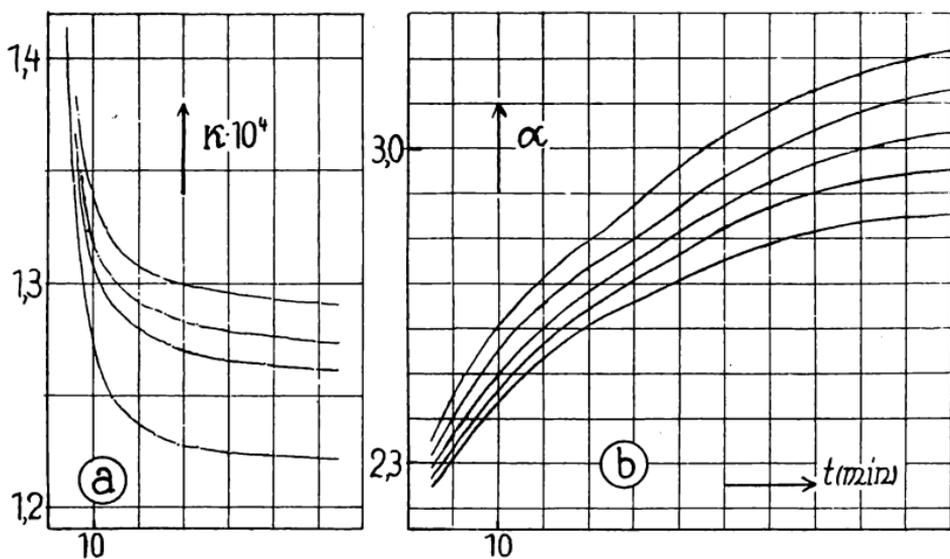
Tabelle 14.

$c = 0,7\%$; $\vartheta = 20^\circ$.

0^d		4^d		6^d		7^d	
t	$\times 10^4$						
12	0,9173	8	0,9718	10	0,9659	11	0,9730
15	0,911	14	0,9494	16	0,9574	14	0,9690
19	0,907	20	0,9437	22	0,9518	21	0,9618
23	0,905	25	0,9417	—	—	26	0,9580
27	0,903	32	0,9396	32	0,9461	35	0,9572
38	0,900	37	0,9383	43	0,9448	42	0,9559
50	0,8995	47	0,9371	55	0,9445	53	0,9555
60	0,8995	57	0,9351	62	0,9433	63	0,9527
75	0,899	—	—	—	—	78	0,9522
—	—	—	—	145	0,9388	133	0,9510
230	0,896	215	0,9293	185	0,9383	220	0,9478
270	0,8955	255	0,9289	240	0,9367	—	—
400	0,8915	410	0,9265	385	0,9347	440	0,9445

Gelatine bewirkt wird, und den wir als Entsalzungseffekt bezeichnen.

Durch die Wässerung der Gelatine wird ein Prozeß ausgelöst, der mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, mit einer Zunahme der Leitfähigkeit und einer langsam fortschreitenden Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit und des Gallertbildungsvermögens verbunden ist.

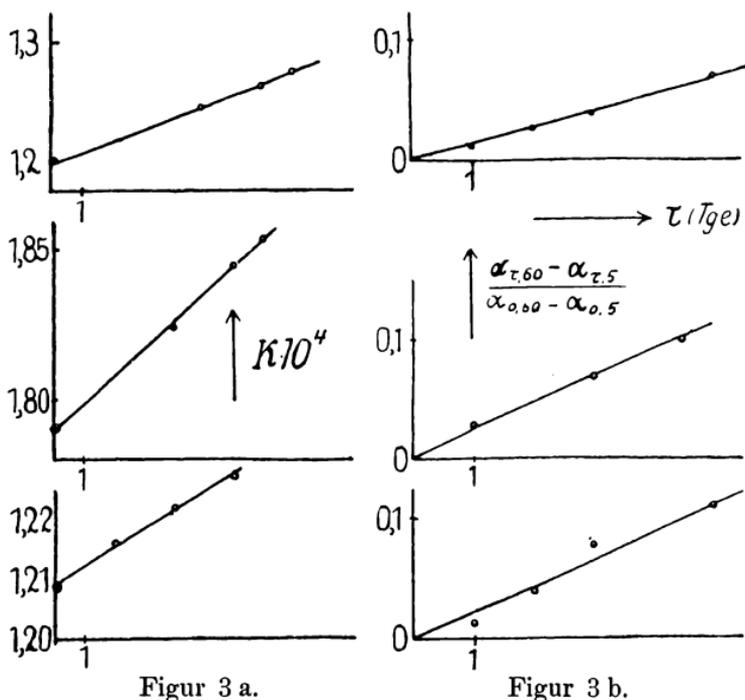


Figur 2.

Unsere Aufgabe ist es, die beiden mit endlicher Geschwindigkeit fortschreitenden Prozesse der Gelatinierung und des Entsalzungseffektes zu trennen.

Betrachten wir die Kurven in Fig. 2a, so haben wir den Eindruck, daß es sich um ein System von Kurven handelt, die durch eine Parallelverschiebung zur Deckung zu bringen sind. Diese Parallelverschiebung ist bedingt durch den Entsalzungseffekt, denn ohne diesen würden die Kurven zusammenfallen. Die Leitfähigkeit κ ist eine Funktion der Zeiten t und τ . Wir deuten dies durch die beiden Indizes an und schreiben $\kappa_{\tau, t}$. Greifen wir zunächst für t einen konstanten Wert heraus $t = m$, dann ist $\kappa_{\tau, m} = f(\tau)$. Als Wert $t = m$ wählen wir einen Wert, für den sich κ für $\tau = \text{const}$ nur wenig ändert, also einen Wert in der Nähe des Minimums (z. B. $m = 500'$).

Soweit zu diesen Zeiten t nicht direkt κ -Werte beobachtet wurden, lassen sie sich durch Interpolation leicht ermitteln. Für die so bestimmten Werte erhalten wir: Die graphische Darstellung $\kappa_{\tau, m} = f(\tau)$ ergibt eine Gerade. Kleinere



Figur 3 a.

Figur 3 b.

Abweichungen von der linearen Beziehung, die in einigen Fällen auftreten, erklären sich daraus, daß die Zeiten τ nur angenähert bestimmt sind, und aus den Schwankungen im geradlinigen Verlauf, die in III, 6 behandelt sind (vgl. Fig. 3, a).

In Tab. 15 sind die Werte $\Delta\kappa = \kappa_{\tau, t} - \kappa_{\tau, m}$ für $t < m$ für die verschiedenen Versuchsreihen ($\tau = \text{const}$) für den Versuch Tab. 11 gegeben. Vergleicht man die dort gegebenen Werte, so sieht man, daß für denselben Wert t die Werte $\kappa_{\tau, t} - \kappa_{\tau, m}$ in erster Annäherung unabhängig von dem Wert τ sind. Die übrigen Versuchsreihen ergeben dasselbe Resultat.

Zeichnet man $\kappa_{\tau, t} - \kappa_{\tau, m} = f(t)$, so fallen die Kurven für alle Werte von τ zusammen, und zwar ist die Übereinstimmung für kleinere Werte t (Temperaturausgleich) stets eine sehr gute, für große Werte t ist die Krümmung der Kurven zwar meist eine etwas verschiedene, aber die Unterschiede lassen nicht erkennen, daß die Abweichungen mit wachsendem τ

in einer bestimmten Richtung fortschreiten. Wir können aus unseren Versuchen folgern:

1. Die Gelatinierungskurve bleibt in erster Annäherung ungeändert und erfährt durch den Entsalzungseffekt eine Parallelverschiebung.

Tabelle 15.
Gelatine I, $c = 1,9\%$ $\vartheta = 20^\circ$.

0 ^d		3 ^d		5 ^d		6 ^d	
t	$\Delta\kappa$	t	$\Delta\kappa$	t	$\Delta\kappa$	t	$\Delta\kappa$
11	76	12	68,5	12	68,6	10	73
14	61	15	56	15	55	13	57
22	44,6	18	48,8	19	44,5	22	35,7
33	28,8	32	30,3	32	29	33	26
41	25	40	25,8	44	23	45	19
50	19	50	20,9	52	18,4	—	—
61	17,3	65	17,5	69	16	60	18
88	13	82	14,3	85	13	79	14
115	9	120	8,8	—	—	—	—
220	4,4	280	2	230	4,4	210	2,8
335	3	340	0,5	340	1,7	275	2
400	0	400	0	400	0	400	0

2. Die Zunahme der Leitfähigkeit durch den Entsalzungseffekt ist in erster Annäherung proportional der Zeit (τ).

3. Die beobachtete Kurve der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit (t) ist eine Superposition der Gelatinierungskurve und der geradlinigen Änderung durch den Entsalzungseffekt.

Für kleine Zeiten überwiegt der Temperatenausgleich und die Gelatinierung über den Entsalzungseffekt, im Minimum kompensieren sich die beiden Änderungen, und für große Zeiten t überwiegt der Entsalzungseffekt.

3. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Eine entsalzte Gelatine wurde in

ihrem Quellungswasser gelöst und bildete die Stammlösung einer Versuchsreihe. Alle schwächerprozentigen Lösungen wurden aus dieser durch prozentuales Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt. Die Konzentration der Ausgangslösung wurde nach Kjeldahl („Makrokjeldahl“) bestimmt. Die Konzentration der schwächer prozentigen wurde aus dieser Konzentration berechnet.

In dieser Weise sind die Lösungen der Versuche, die in Tab. 9—14 mitgeteilt sind, hergestellt.

Berechnet man für eine bestimmte Zeit $t = \text{const} = m$ die Werte $\Delta\kappa/\Delta\tau$, so ergibt sich für jede Konzentration c , da nach S. 317 $\kappa_{m,\tau} = f(\tau)$ eine lineare Beziehung darstellt, ein konstanter Wert.

Fig. 4 gibt $\Delta\kappa/\Delta\tau$ für $\Delta\tau = 1^d$ für verschiedene Werte der Konzentration c . Die graphische Darstellung zeigt, daß die tägliche Verschiebung der Kurvendurch den Entsalzungseffekt der Konzentration der Lösung proportional ist.

Wir hatten in II, 3 gesehen, daß für die ungereinigte Gelatine die Leitfähigkeit durch die Beziehung

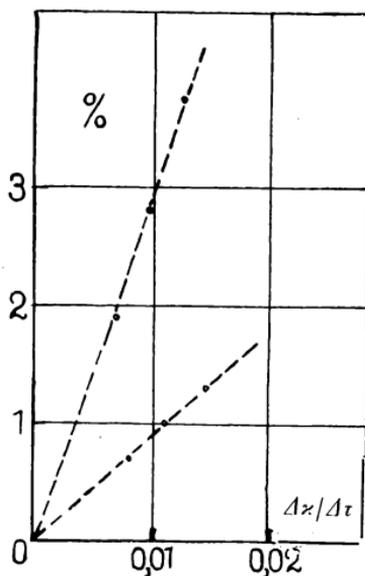
$$\kappa = \varrho \cdot c + \gamma$$

darstellbar war, wobei $\gamma = \text{const}$ sich aus den Endwerten von κ bestimmen ließ und

$$\frac{\kappa - \gamma}{c} = \varrho = f(t)$$

dieselbe Zeitfunktion war.

Da die Gelatinierung und der Entsalzungseffekt proportional der Konzentration sind, so müßte unsere Beziehung, obwohl die Proportionalitätsfaktoren in beiden Fällen verschieden sind, gelten, wenn auch der Entsalzungseffekt reversibel wäre. Da durch den Entsalzungseffekt der konstante Teil der Leitfähigkeit eine Zunahme erfährt, also γ selbst eine Funktion der Zeit ist, so kann die Gleichung nicht mehr streng richtig sein.



Figur 4.

In Tab. 16. 17 sind für verschiedene Werte der Konzentration Leitfähigkeitsmessungen gegeben, die sich auf ein

Tabelle 16.
Gelatine II; $\vartheta = 21^\circ$.

t	$\kappa \cdot 10^5$		$\rho_1 \cdot 10^4$			$\rho_2 \cdot 10^4$		
	$c_1 = 1,1$	$c_2 = 0,37$	für c_1	für c_2	$\Delta \rho_{12}$	für c_1	für c_2	$\Delta \rho_{12}$
25	10,647	4,392	0,854	0,849	+ 0,005	0,850	0,836	+ 0,014
42	10,591	4,385	0,849	0,847	+ 0,002	0,845	0,834	+ 0,011
88	10,552	4,379	0,846	0,846	—	0,841	0,832	+ 0,009
120	10,535	4,377	0,844	0,845	- 0,001	0,840	0,832	+ 0,008
174	10,520	4,374	0,843	0,844	- 0,001	0,838	0,831	+ 0,007
355	10,491	4,374	0,840	0,844	- 0,004	0,836	0,831	+ 0,005
460	10,491	4,374	0,840	0,844	- 0,004	0,836	0,831	+ 0,005
1075	10,495	4,385	0,841	0,847	- 0,006	0,836	0,834	+ 0,002
1380	10,510	4,401	0,842	0,852	- 0,006	0,837	0,838	- 0,001
1600	10,527	4,410	0,843	0,854	- 0,011	0,839	0,840	- 0,001
2455	10,563	4,427	0,847	0,859	- 0,012	0,842	0,845	- 0,003
2550	10,584	4,433	0,849	0,860	- 0,011	0,844	0,847	- 0,003
2650	10,598	4,4395	0,850	0,862	- 0,012	0,845	0,848	- 0,003

Tabelle 17.
Gelatine II; $\vartheta = 21^\circ$

t	$\kappa \cdot 10^4$			$\rho \cdot 10^4$			
	$c_1 = 2,9$	$c_2 = 1,5$	$c_3 = 0,5$	für c_1	für c_2	für c_3	$\Delta \rho_{23}$
25	2,178	1,249	0,5825	0,662	0,659	0,645	+ 0,014
60	2,157	1,239	0,5825	0,654	0,653	0,645	+ 0,008
125	2,147	1,236	0,5831	0,651	0,650	0,646	+ 0,004
240	2,151	1,232	0,5832	0,652	0,648	0,653	- 0,005
405	2,163	1,233	0,5838	0,656	0,649	0,654	- 0,005
1110	2,227	1,258	0,5925	0,678	0,665	0,672	- 0,007
1625	2,267	1,269	0,5984	0,692	0,673	0,684	- 0,011
2570	2,335	1,291	0,6058	0,716	0,687	0,699	- 0,012
3230	2,382	1,305	0,6118	0,732	0,697	0,711	- 0,014
4275	2,453	1,333	0,6210	0,756	0,715	0,729	- 0,014

längeres Zeitintervall erstrecken, bei denen also auch noch der Anstieg der Leitfähigkeit auf längere Zeit beobachtet wurde.

Die verschiedenen Konzentrationen wurden auf dieselbe Weise erhalten wie bei den früheren Versuchen, mit Ausnahme der Konzentration 2,9 % in Tab. 17. In diesem Falle wurde ein Teil der gequollenen Gelatine, um eine höhere Konzentration zu erhalten, im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure teilweise eingetrocknet und in dem Quellungswasser gelöst.

In Tab. 16 sind bei Berechnung von ϱ_1 und ϱ_2 die Werte $\gamma_1 = 1,250$ und $\gamma_2 = 1,300$ zugrunde gelegt. Man sieht, in erster Annäherung hat ϱ für beide Konzentrationen den gleichen Wert. Die Differenzen $\Delta\varrho$ zeigen aber, daß für γ_1 im Bereich 88—174 und für γ_2 im Bereich von 1075—1600 eine genaue Übereinstimmung erzielt wird, d. h. die Größe γ nimmt im Laufe der Zeit zu.

In Tab. 17 ist bei Berechnung von ϱ der Wert $\gamma = 0,260$ zugrunde gelegt. Zu der Vergleichbarkeit der Werte für c_1 , c_2 und c_3 ist zu bemerken: Fehler in den Messungen beruhen in erster Linie auf Fehlern in der Bestimmung der Konzentration, denn die Methode der Konzentrationsbestimmung nach Kjeldahl läßt sich, was die Genauigkeit der Messungen anlangt, auch nicht angenähert mit der Genauigkeit der Messungen der Leitfähigkeit vergleichen. c_3 ist aus c_2 durch Verdünnung erhalten. c_2 und c_1 wurden direkt nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt. Es liegen daher für c_2 und c_3 die Verhältnisse von vornherein insofern günstiger, als die Abweichungen von dem wahren Wert der Konzentration für beide Lösungen in derselben Richtung liegen. Für c_2 und c_3 ist aber ferner auch die Vorgeschichte der Gelatine dieselbe. Da die Gelatine der Lösung c_1 nach der Quellung erst einer teilweisen Trocknung unterworfen wurde, so ist das Alter dieser Lösung von dem der anderen Lösungen verschieden, und es müßte daher von vornherein ein anderer Wert von γ in Rechnung gesetzt werden.

Es ist daher nur die ungefähre Größe von ϱ für die drei Lösungen vergleichbar, und die Tabelle zeigt, daß die Werte für c_1 noch angenähert mit denen von c_2 und c_3 übereinstimmen. Für die Differenzbildung $\Delta\varrho$ kommt dagegen aus den oben angeführten Gründen nur der Wert $\Delta\varrho_{23}$ in Betracht, der daher allein in der Tabelle gegeben ist. Wir haben hier das gleiche Bild, wie in Tab. 16; die Differenzen zwischen den beiden Werten sind durch die zeitliche Änderung von γ bedingt.

4. Einfluß der Temperatur auf den Entsalzungseffekt.

Der Einfluß der Temperatur auf den Entsalzungseffekt ist sehr groß. Dies zeigte schon ein einfacher Vorversuch. Eine

Lösung von entsalzter Gelatine wurde in zwei

Widerstandsgefäße A und B gefüllt und beide in ein Temperaturbad von 45° gebracht. A wurde nach der üblichen

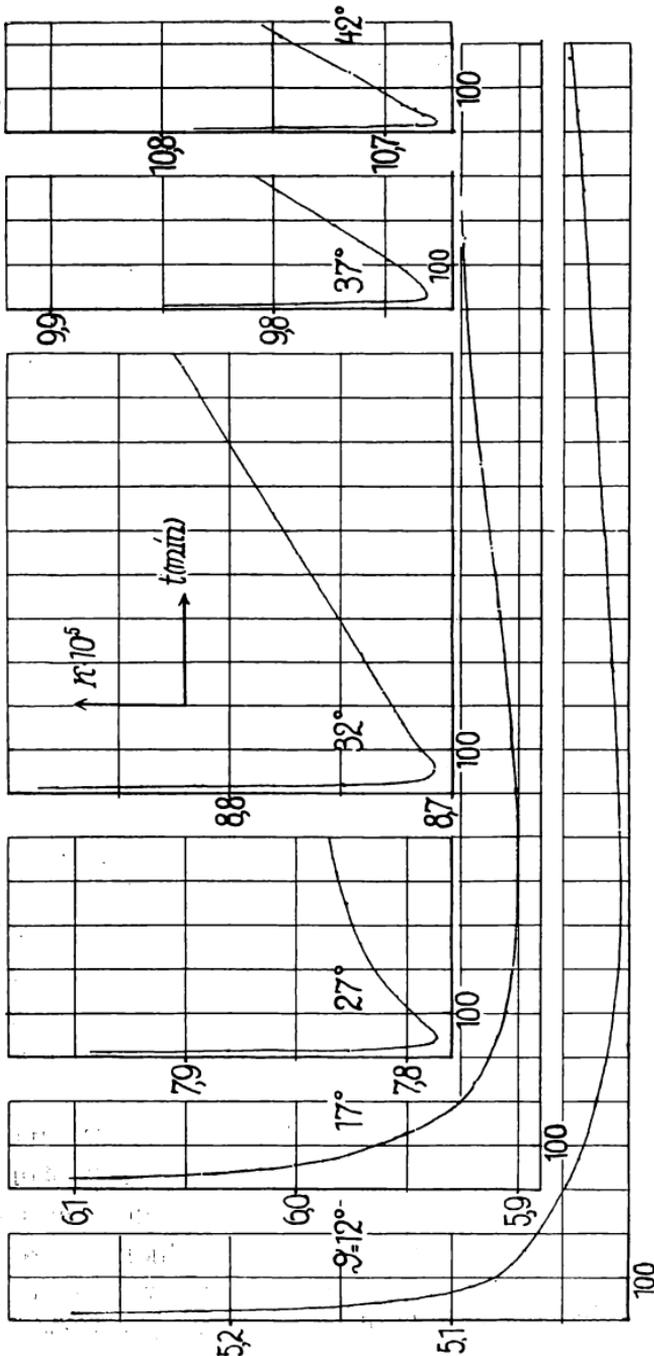
Entgelatinierungsdauer von einer halben Stunde auf die Temperatur von 20° gebracht und 40_h bei dieser Temperatur beobachtet, während B in dem

Temperaturbad von 45° blieb. Dann wurde A wieder auf die

Zeitdauer von einer halben Stunde in das Bad von 45° , dann A und B gleichzeitig in das Temperaturbad von 20° gebracht und bei dieser Temperatur beobachtet.

Die beiden mit

Figur 5.



A aufgenommenen Kurven zeigten eine relativ kleine Verschiebung im κ , t -Diagramm. Dagegen weist das mit B aufgenommene Diagramm eine Verschiebung im Sinne eines stärkeren Entsalzungseffektes auf, die gegenüber der beiden mit A aufgenommenen Kurven das $2\frac{1}{2}$ - bzw. $3\frac{1}{2}$ fache betrug.

Fig. 5 gibt Versuche über die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung von entsalzter Gelatine in dem Temperaturbereich von 12° bis 42° ; dabei wurden die einzelnen Versuche, da eine quantitative Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von vornherein nicht geplant war, nur so lange fortgesetzt, bis ein eindeutiges Verhalten der Lösung bei dieser Temperatur zu ersehen war, und dann nach vorhergehender Entgelatinierung der neue Versuch bei einer um 5° höheren Temperatur angestellt.

Bei den Temperaturen 12° , 17° und 27° erhalten wir die charakteristischen Kurven, die eine Superposition von Gelatinierung und Entsalzungseffekt zeigen. Bei den höheren Temperaturen tritt abgesehen von der Abnahme durch den Temperatureausgleich nur der letzte Effekt in Erscheinung. Wir dürfen daraus nicht folgern, daß die Grenztemperatur der Gelatinierung zwischen 27° und 32° liegt, denn bei 32° ist nach den Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Drehung bei der untersuchten Gelatinesorte sicher noch Gelatinierung vorhanden. Es ist aber der Gelatinierungseffekt hier so klein, daß er von dem starken Entsalzungseffekt bei dieser Temperatur vollkommen überdeckt wird.

Die Zunahme der Leitfähigkeit durch den Entsalzungseffekt mit der Zeit erfolgt im Anfangsstadium für $\vartheta = \text{const}$ in erster Annäherung linear, d. h. es ist $\Delta\kappa/\Delta\tau = \mu$. Die Neigung der Geraden und daher der Wert μ nehmen mit abnehmender Temperatur stark ab. Bei den tieferen Temperaturen bleibt die Neigung der Geraden praktisch für mehrere Tage konstant, wie die Versuche in Tab. 8 gezeigt haben.

Der geradlinige Verlauf deutet auf eine unimolekulare Reaktion beim Entsalzungseffekt hin. Ist

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 (1 - e^{-\mu\tau}),$$

d. h. κ_0 der Wert von κ für $\tau = 0$ und $\kappa = \kappa_0 + \kappa_1$ der Wert für $\tau = \infty$, so gilt für kleine Werte von $\mu\tau$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \cdot \mu \cdot \tau,$$

d. h. die Änderung der Leitfähigkeit ist proportional der Zeit.

Eine Entscheidung, ob die Reaktion, die dem Entsalzungseffekt entspricht, tatsächlich unimolekular ist, können nur Versuche bei höheren Temperaturen geben, die sich auf einen längeren Zeitraum erstrecken.

5. Einfluß der Dauer der Wässerung. (Grad der Entsalzung.)

Das mehr oder minder starke Auftreten des Entsalzungseffektes bei den einzelnen untersuchten Lösungen ließ erkennen, daß der Effekt vom Grade der Entsalzung in hohem Maße abhängig ist. Bei kurz gewässerten Lösungen zeigte sich der Effekt in geringem, bei lange gewässerten Lösungen dagegen in erheblich stärkerem Maße.

Im folgenden sei in Tab. 18 eine Versuchsreihe mitgeteilt, die den Einfluß des Entsalzungseffektes darlegen soll. Die Gelatine für alle Lösungen wurde gleichzeitig in demselben Gefäße bei 23° entsalzt. Da mit zunehmender Quellung der Wassergehalt der Gallerte steigt, ist die Konzentration der einzelnen Lösungen verschieden, und dies erschwert die Deutung der Versuche.

Daß mit wachsender Entsalzung eine Verschiebung des Minimums nach den kleineren Werten von t zu erwarten ist, ist selbstverständlich, aber diese Verschiebung bietet kein eindeutiges Kriterium, da wegen des verschiedenen Proportionalitätsfaktors für Gelatinierung und Entsalzungseffekt die Lage des Minimums von c abhängig ist und die Versuche über die Abhängigkeit von der Konzentration mit abnehmender Konzentration eine Verschiebung in demselben Sinne ergeben (mit Ausnahme des Versuches mit $c = 2,9\%$, der nach den oben angegebenen Gründen nicht direkt vergleichbar ist).

Wir haben aber gesehen, daß die tägliche Verschiebung der Leitfähigkeitskurve infolge des Entsalzungseffektes angenähert proportional der Wirkungsdauer des Entsalzungsprozesses und der Konzentration ist. Bestimmt man den mittleren Wert von

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta\kappa}{\Delta\tau}$$

für $\Delta\tau = 1^d$, so ergibt sich: Zunächst übt die Entsalzung keinen merklichen Einfluß auf das Verhalten der Leitfähigkeit aus; doch läßt sich darüber wenig aussagen, da die Zahl der Beob-

Tabelle 18.

W.D. 2 Tage c = 1,6 %		W.D. 4 Tage c = 1,3 %		W.D. 7 Tage c = 1,2 %		W.D. 12 Tage c = 0,75 %	
t'	$\alpha \cdot 10^5$	t'	$\alpha \cdot 10^5$	t'	$\alpha \cdot 10^5$	t'	$\alpha \cdot 10^5$
3	15,050	3	11,673	3	11,654	3	6,9733
6	13,392	6	10,526	6	10,6135	6	6,3964
10	12,726	10	10,0858	10	10,341	10	6,2334
15	12,459	15	9,923	15	10,233	15	6,1714
20	12,331	20	9,857	20	10,152	20	6,1336
25	12,280	25	9,8114	25	10,103	25	6,1084
30	12,243	30	9,775	30	10,076	30	6,090
40	12,190	40	9,7306	40	10,042	40	6,081
50	12,163	50	9,7024	50	10,015	50	6,071
60	12,154	60	9,6785	60	9,972	60	6,0637
80	12,115	80	9,6494	80	9,962	80	6,039
100	12,089	100	9,627	100	9,942	100	6,033
120	12,068	120	9,6055	120	9,9286	120	6,028
150	12,042	150	9,592	150	9,909	190	6,020
180	12,027	180	9,580	180	9,896	—	—
210	12,012	210	9,571	210	9,886	210	6,017
240	12,001	240	9,557	240	9,8796	240	6,0044
270	11,997	270	9,5436	270	9,872	—	—
300	11,986	300	9,539	300	9,863	300	6,0076
340	11,973	340	9,530	340	9,859	—	—
380	11,969	380	9,525	380	9,859	380	6,0076
430	11,960	430	9,5166	460	9,8435	—	—
480	11,947	480	9,512	—	—	480	6,010
600	11,923	600	9,5028	600	9,8394	615	6,0124
700	11,916	700	9,493	700	9,8435	800	6,0124
840	11,906	840	9,493	810	9,8474	1440	6,0206
960	11,900	960	9,489	980	9,8435	1710	6,0245
1200	11,878	1220	9,489	1250	9,863	1910	6,028
1440	11,843	1440	9,482	1370	9,872	2150	6,0367
1560	11,906	1680	9,478	1440	9,876	2880	6,0464
1680	11,907	1920	9,474	1530	9,876	3015	6,0426
1800	11,907	2160	9,470	1640	9,889	3135	6,049
1920	11,907	2820	9,470	1715	9,899	3675	6,049
2040	11,906	3060	9,480	1820	9,909	4515	6,0637
2160	11,843	3300	9,480	1910	9,9206	4800	6,076
2820	11,928	3540	9,482	2040	9,925	5020	6,076
2960	11,928	4200	9,483	2240	9,9286	5290	6,090
3060	11,928	4260	9,485	2600	9,9685	5515	6,096
3120	11,928	4320	9,489	2810	9,975	5755	6,105
3300	11,928	4380	9,493	2870	9,9885	6040	6,1134
3550	11,923	4500	9,493	2970	10,002	6100	6,111
3780	11,920	4680	9,499	3090	10,019	6220	6,1134
3920	11,914	4990	9,493	3150	10,0355	6340	6,121
4380	11,914	5270	9,497	3210	10,0355	6480	6,126
4740	11,906	5530	9,497	3360	10,0420	7120	6,1397
5940	11,906	6270	9,503	3480	10,0420	7300	6,1426
6420	11,908	6870	9,503	3600	10,049	7390	6,151
7080	11,914	7260	9,516	3675	10,0525	7540	6,1537

Tabelle 18 (Fortsetzung).

W.D. 2 Tage c = 1,6 %		W.D. 4 Tage c = 1,3 %		W.D. 7 Tage c = 1,2 %		W.D. 12 Tage c = 0,75 %	
t'	$\kappa \cdot 10^5$	t'	$\kappa \cdot 10^5$	t'	$\kappa \cdot 10^5$	t'	$\kappa \cdot 10^5$
7120	11,928	7650	9,517	3960	10,057	7660	6,1563
7360	11,956	7950	9,521	4230	10,0715	7960	6,163
7750	11,947	8200	9,530	4410	10,080	8560	6,169
8130	11,956	8520	9,530	4530	10,0845	—	—
8490	11,952	8700	9,537	4680	10,0885	—	—
8800	11,961	8970	9,538	4900	10,097	—	—
9750	11,964	9195	9,539	5010	10,101	—	—
9960	11,965	9390	9,544	5400	10,110	—	—
10125	11,976	9690	9,548	5685	10,113	—	—
10240	11,977	—	—	5820	10,117	—	—
10510	11,988	—	—	6120	10,1335	—	—
11110	11,990	—	—	6340	10,146	—	—
11400	11,990	—	—	6850	10,1585	—	—
—	—	—	—	7120	10,1625	—	—

achtungen in diesem Intervall klein ist. Mit wachsender Entsalzung steigt die Intensität des Entsalzungseffektes stark an, um sich allmählich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern.

Wichtiger ist die Wirkung der Entsalzung auf den Vorgang der Gelatinierung. Wir hatten gesehen, daß bei ungeeigneter Gelatine nach 1000 Minuten ein konstanter Wert von κ erreicht wird. Bei der zwei Tage gewässerten Gelatine tritt das Minimum erst nach 1440 Minuten auf; es treten also noch nach 1000 Minuten Änderungen von κ auf. Bei der vier Tage gewässerten Gelatine tritt erst nach 2160 Minuten das Minimum auf, obwohl hier die Zunahme der Leitfähigkeit durch den Entsalzungseffekt relativ größer ist.

6. Entsalzungseffekt und Drehung der Polarisationssebene.

Um den Einfluß des Entsalzungseffektes auf die Drehung der Polarisationssebene zu untersuchen, wurden Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Drehung (α) bei Lösungen aus entsalzter Gelatine ausgeführt. Es wurde wie bei den Serienversuchen über die Änderung von κ in III, 1 verfahren. Die Gelatine wurde nach vorhergehender Entgelatinierung zuerst bei der Temperatur ϑ während der Zeit t beobachtet; nach Ab-

lauf der Zeit τ wurde bei 45° entgelatiniert und dann wieder während der Zeit t bei der Temperatur ϑ die Drehung α als Funktion von t bestimmt u. s. f.

Die Versuchsergebnisse geben Tab. 19 und die graphische Darstellung Fig. 2b für Tab. 19, I.

Tabelle 19.
Gelatine I; $\vartheta = 21^\circ$.

t	I					II					III						
	0 ^d	1 ^d	2 ^d	3 ^d	5 ^d	0 ^d	3 ^d	4 ^d	5 ^d	6 ^d	0 ^d	1 ^d	2 ^d	3 ^d	5 ^d	5 ^{1/2} ^d	6 ^d
3	2,38	2,33	2,29	2,26	2,25	—	—	—	—	—	2,20	2,17	2,14	2,12	—	—	—
5	—	—	—	—	—	3,46	3,43	3,41	3,39	3,37	—	—	—	—	—	—	—
6	2,48	2,44	2,37	2,36	2,33	—	—	—	—	—	2,28	2,23	2,19	2,17	2,13	2,12	2,10
10	2,61	2,55	2,48	2,46	2,44	3,74	3,70	3,67	3,63	3,60	2,34	2,31	2,27	2,24	2,19	2,17	2,16
15	2,72	2,66	2,60	2,57	2,53	3,97	3,92	3,88	3,83	3,78	2,41	2,36	2,34	2,30	2,25	2,24	2,22
20	2,80	2,74	2,68	2,64	2,60	4,14	4,07	4,02	3,96	3,92	2,47	2,41	2,38	2,35	2,28	2,27	2,25
25	2,88	2,81	2,75	2,71	2,66	4,32	4,21	4,16	4,09	4,02	2,53	2,47	2,43	2,41	2,33	2,31	2,29
30	2,96	2,86	2,81	2,77	2,70	4,46	4,32	4,26	4,18	4,10	2,59	2,51	2,48	2,44	2,38	2,35	2,33
40	3,09	2,99	2,92	2,86	2,78	4,64	4,49	4,39	4,29	4,20	2,68	2,59	2,54	2,49	2,42	2,40	2,375
50	3,16	3,08	2,99	2,92	2,83	4,77	4,60	4,50	4,37	4,30	2,73	2,64	2,56	2,52	2,45	2,42	2,38
60	3,21	3,13	3,03	2,96	2,85	4,85	4,70	4,57	4,43	4,35	2,77	2,68	2,59	2,53	2,47	2,44	2,40

Wie bei der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit erhalten wir auch hier eine Kurvenschar. Während aber κ durch den Entsalzungseffekt eine Zunahme erfährt, ergibt sich für α eine Abnahme. Der Unterschied ist ohne weiteres verständlich, da Abnahme der Drehung und Zunahme der Leitfähigkeit einer Abnahme der Gelatinierungsfähigkeit entsprechen. Je größer τ ist, um so tiefer liegen die Kurven in Fig. 2, b.

Eine nähere Betrachtung der Kurven ergibt sofort einen Unterschied insofern, als die einzelnen Kurven sich durch eine reine Parallelverschiebung nicht mehr zur Deckung bringen lassen, wie dies bei den Beobachtungen über die Änderung der Leitfähigkeit der Fall war. Außer der Parallelverschiebung tritt eine Deformation der Kurven auf.

Die Drehung $\alpha_{\tau,t}$ ist eine Funktion der beiden Zeiten t und τ . Um die Parallelverschiebung des Kurvensystems zu eliminieren, bestimmen wir die Werte der Drehung für die Zeiten $t = 0$, also $\alpha_{\tau,0}$. Eine Bestimmung nach Analogie von II, 2 wäre nur möglich, wenn auch der Entsalzungseffekt reversibel wäre. Da aber auch der Anfangswert der Drehung durch

den Entsalzungseffekt sich ändert, so müßten die Versuche bei höherer Temperatur vor jeder Beobachtungsreihe wiederholt werden, und da die höheren Temperaturen den Entsalzungseffekt beschleunigen (III, 4), so würden diese Beobachtungen nur zu einer Fälschung der Resultate führen. Da ersichtlich für jeden Wert τ die Werte $\alpha_{\tau, 3}$, $\alpha_{\tau, 6}$ und $\alpha_{\tau, 10}$ auf einer Geraden liegen, so wurde auf graphischem Wege durch Verlängerung der Geraden der Wert $\alpha_{\tau, 0}$ bestimmt. Die Geraden für verschiedene Werte τ sind angenähert parallel. Der Wert $\alpha_{\tau, 0}$ ist eine Funktion von τ , und zwar gibt die graphische Darstellung eine gerade Linie. Es ist

$$\alpha_{\tau, 0} = a_{0, 0} + \beta\tau.$$

Der Anfangswert der Drehung, der durch die Superposition von Temperaturengleich und Gelatinierung bedingt ist, ändert sich also proportional mit der Zeitdauer des Entsalzungseffektes. Um die Parallelverschiebung zu eliminieren, ziehen wir von den beobachteten Werten $\alpha_{\tau, t}$ die Werte $\alpha_{\tau, 0}$ ab, dann ergibt sich, daß die Kurven $\alpha_{\tau, t} - \alpha_{\tau, 0}$ nicht zusammenfallen. Eine angenäherte Übereinstimmung der Kurven läßt sich aber erreichen, indem man z. B. die Werte für $t = 60'$ gleich 1 setzt.

Die Werte

$$\bar{a} = \frac{\alpha_{\tau, t} - \alpha_{\tau, 0}}{\alpha_{\tau, 60} - \alpha_{\tau, 0}}$$

stellen also dieselbe Funktion der Zeit dar. (Siehe Tab. 20.)

Tabelle 20.

t	I					II					III						
	0 ^d	1 ^d	2 ^d	3 ^d	5 ^d	0 ^d	3 ^d	4 ^d	5 ^d	6 ^d	0 ^d	1 ^d	2 ^d	3 ^d	5 ^d	5 ¹ / ₂ ^d	6 ^d
3	0,12	0,10	0,11	0,10	0,13	—	—	—	—	—	0,10	0,11	0,11	0,11	—	—	—
5	—	—	—	—	—	0,17	0,17	0,18	0,20	0,21	—	—	—	—	—	—	—
6	0,22	0,22	0,20	0,21	0,25	—	—	—	—	—	0,22	0,21	0,21	0,22	0,21	0,23	0,23
10	0,36	0,35	0,34	0,33	0,40	0,34	0,35	0,37	0,38	0,39	0,32	0,35	0,36	0,37	0,35	0,35	0,39
15	0,48	0,47	0,48	0,52	0,54	0,48	0,49	0,52	0,54	0,54	0,43	0,44	0,50	0,50	0,49	0,47	0,48
20	0,56	0,56	0,58	0,58	0,64	0,58	0,59	0,61	0,64	0,65	0,53	0,53	0,60	0,61	0,56	0,59	0,61
25	0,65	0,64	0,66	0,68	0,72	0,68	0,68	0,71	0,74	0,73	0,62	0,63	0,68	0,74	0,67	0,69	0,72
30	0,74	0,70	0,74	0,75	0,79	0,77	0,75	0,78	0,81	0,80	0,72	0,71	0,77	0,80	0,79	0,78	0,82
40	0,87	0,84	0,86	0,87	0,90	0,88	0,87	0,88	0,89	0,88	0,86	0,85	0,89	0,91	0,88	0,90	0,93
50	0,94	0,94	0,95	0,95	0,97	0,95	0,94	0,95	0,93	0,96	0,94	0,93	0,97	0,98	0,95	0,95	0,95
60	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Die Kurven für verschiedene Werte τ sind also ähnlich.

Für die ungereinigte Gelatine ist die Gelatinierungsfunktion durch

$$a = a_0 + a(t)$$

gegeben, wobei α_0 den konstanten und $\alpha(t)$ den variablen Teil der Drehung darstellt. Durch den Entsalzungseffekt wird einmal der Wert α_0 geändert und außerdem erfährt der variable Teil eine Deformation, aber so, daß die Kurven ähnlich bleiben. Trägt man die Werte $\alpha_{\tau, t}$ für einen Wert $t = \text{const}$ als Funktion von τ auf, so erhält man in erster Annäherung eine gerade Linie. Aber die Neigung der Geraden ist verschieden, wenn man verschiedene Zeiten t nimmt. In Fig. 3, b ist $\alpha_{\tau, 60} - \alpha_{\tau, 3}$ als Funktion von τ dargestellt, wobei $\alpha_{\tau, 3}$ an Stelle von $\alpha_{\tau, 0}$ gewählt wurde, um die Unsicherheit der graphischen Ermittlungen zu umgehen. Man sieht, man erhält eine gerade Linie.

Die lineare Änderung mit τ tritt also bei Änderung der Leitfähigkeit und der Drehung übereinstimmend auf, dagegen ergibt sich ein Unterschied in beiden Fällen insofern, als bei der Drehung Parallelverschiebung und Deformation, bei der Leitfähigkeit nur eine Parallelverschiebung beobachtet wurde.

Es ergibt sich also hier ein Unterschied, und es ist die Frage, ob dieser prinzipieller Natur ist oder nur durch die Methode bedingt ist. Bei der Drehung ist der Temperatenausgleich schon nach wenigen Minuten beendet. Die Änderungen infolge Gelatinierung sind ihrem absoluten Werte nach groß gegen die durch den Temperatenausgleich bedingten Änderungen. Bei der Beobachtung der Leitfähigkeit liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Änderungen durch den Temperatenausgleich erstrecken sich auf längere Zeit, und gegen diese Änderungen sind die Änderungen durch die Gelatinierung klein. Wären die Änderungen allein durch den Temperatenausgleich bedingt, so würde sich eine reine Parallelverschiebung in beiden Fällen ergeben, da zu einer Deformation der Kurve kein Grund vorliegt. In der Tat ergibt sich für die α -Kurven im Anfang, soweit sie von dem Temperatenausgleich beeinflußt sind, ein System von parallelen Geraden, also eine reine Parallelverschiebung. Bei den Leitfähigkeitskurven ist im ersten Teil der Kurve, der die starken Änderungen von α enthält, also von vornherein nur eine Parallelverschiebung zu erwarten. In dem weiteren Verlauf, in dem nach Analogie zu der Drehung eine Deformation der Kurve zu erwarten wäre, sind die Änderungen der Leitfähigkeit bereits so gering, daß die kleinen

Änderungen, die der Deformation der Kurve entsprechen, sich leicht der Beobachtung entziehen, und dadurch dürfte der Unterschied der Resultate sich erklären, den wir für die Leitfähigkeit und Drehung in diesem Punkte erhalten haben, während in allen übrigen Fällen eine Übereinstimmung dieser beiden Größen gefunden wurde.

7. Analyse der Gelatinierungskurve.

Ein direkter Vergleich der Gelatinierungskurve bei Lösungen von gewässerter Gelatine mit den Kurven der Drehung wäre nur möglich, wenn gleichzeitig Drehung und Leitfähigkeit für dieselbe Lösung bestimmt worden wäre. Man könnte allerdings den Entsalzungseffekt, der ja in erster Annäherung linear verläuft, durch Rechnung eliminieren. Bei der Unsicherheit des in Rechnung zu setzenden Wertes wurde auf diese Rechnung verzichtet, da die Analyse des abfallenden Teils der Leitfähigkeitskurve nach Seite 302 an und für sich den wichtigeren Teil der Prüfung vorstellt.

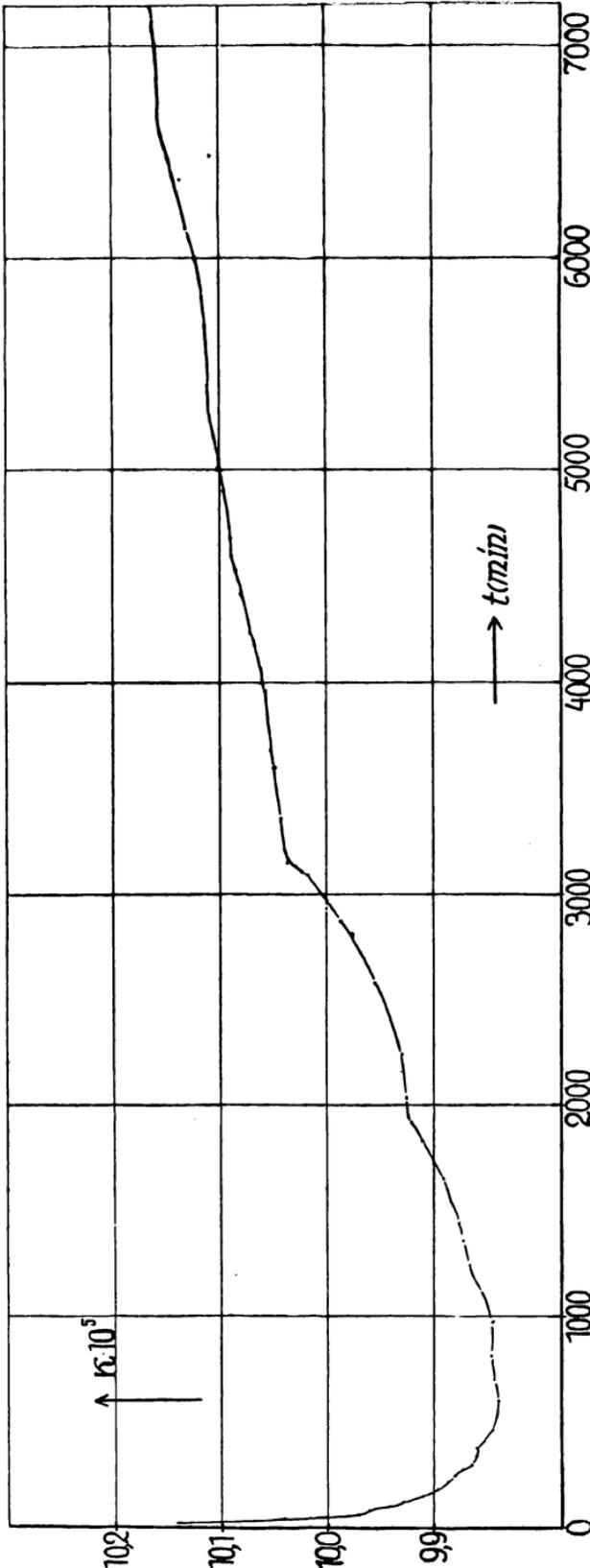
In Tab. 21, deren Anordnung der Tab. 6 vollkommen entspricht, sind die gefundenen k - und T -Werte eingetragen. Man sieht, die Übereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit den theoretischen Werten ist eine sehr gute.

Da der konstante Teil der Leitfähigkeit durch den Entsalzungseffekt herabgesetzt ist, so treten die Änderungen durch die Gelatinierung hier noch stärker hervor.

Die beiden Werte für $T = 30'$ sind durch den Temperatureausgleich stark beeinflußt und dürfen daher eigentlich in die Tabelle gar nicht eingereiht werden.

Bei der ungereinigten Gelatine ändert sich die Leitfähigkeit für Zeiten größer als 1000' nicht. Bei Lösungen von entsalzter Gelatine haben wir bereits gefunden, daß sich bei schwach entsalzter Gelatine Änderungen durch die Gelatinierung über diesen Zeitpunkt hinaus feststellen lassen. Wir können aber aus dem Anstieg, der von der Entsalzung herrührt, auch bei stark gewässerter Gelatine die Gelatinierung noch nachweisen. Der Anstieg nach dem Minimum erfolgt nämlich nur in erster Annäherung linear. Zeichnen wir den Teil der Kurve, der dem geradlinigen Anstieg entspricht, in vergrößertem Maß-

Figur 6.



stab, so sehen wir, daß der Anstieg nur im großen und ganzen geradlinig ist. Es treten im einzelnen Schwankungen in dem geradlinigen Verlauf auf; es kommen bei der Superposition der beiden Prozesse die Knicke wieder zum Vorschein (Fig. 6), die von der Gelatinierung herrühren. Die Gelatinierung erstreckt sich also bei der entsalzten Gelatine auf sehr viel größere Zeiträume.

Die Knicke sind um so schärfer ausgeprägt, je größer die Dauer der Wässerung ist, denn je mehr der konstante Teil von α verringert wird, um so stärker treten die Schwankungen durch die Gelatinierung hervor.

Daß die Knicke tatsächlich der Gelatinierung entsprechen, zeigen die Tabellen 22—23. In beiden Tabellen gibt der Kopf die theo-

Tabelle 22.

Tab.	ϑ	c	f_0	f_{0a}	f_1	f_{1a}	f_2	f_{2a}	f_3	f_{3a}	f_4	f_{4a}	f_5	f_{5a}
			26	37,5	48,9	67	91,8	125,8	172,5	235,9	323,9	444	608,9	834
18	20	1,6	—	—	~45*	—	90*	120*	—	200*	280*	420*	—	800*
18	20	1,3	—	—	—	—	90*	—	160*	240*	300*	—	660*	—
18	20	1,2	—	—	—	—	—	110*	—	240*	—	420*	—	840
18	20	0,75	—	—	—	—	80*	130*	—	—	—	—	630	—

Tabelle 23.

Tab.	ϑ	c	f_6	f_{6a}	f_7	f_{7a}	f_8	f_{8a}	f_9
			1142	1570	2145	2940	4029	5520	7570
18	20	1,6	1100*	—	—	—	—	—	—
18	20	1,3	1100*	—	2080*	—	—	—	—
18	20	1,2	1140	1510	2000	3160	4600	5400	6600?
18	20	0,75	1100	—	2100	3000	—	5420	7400
—	21	2,4	—	1460	2040	3000	—	—	—
—	20	1,0	1100	1580	—	—	—	—	—
12	20	1,3	1100	1500	—	—	—	—	—
17	20	1,5	1180	1400	—	—	—	—	—
8	20	2,1	1250	1660	—	—	—	—	—
—	21	1,1	1140	—	—	—	—	—	—
8	21	1,3	1100	1500	—	—	—	—	—
—	21	0,4	1200	—	—	—	—	—	—
17	21	2,9	1200	1600	2100	2800	—	—	—
17	21	1,5	1200	1660	2140	2850	—	—	—
17	21	0,5	1200	1650	2200	2700	—	—	—
—	20	1,7	1180	1400	—	—	—	—	—
—	20	2,3	—	1450	2000	—	—	—	—
—	20	1,2	1180	1500	—	—	—	—	—
—	20	?	—	1500	1950	—	—	—	—

retischen T-Werte. In Tabelle 22 sind für die in Tabelle 18 mitgeteilten Versuche alle bestimmbarcn Knickpunkte eingetragen, gleichgültig, ob sie aus dem abfallenden (in Tab. mit * versehen) oder ansteigenden Teil der κ -Kurve gewonnen sind. In Tab. 23 ist für f_6 — f_{7a} ein größeres Beobachtungsmaterial gegeben. Die Mittelwerte für alle Werte T_6 — T_{7a} sind

$$T_6 = 1170; T_{6a} = 1530; T_7 = 2070; T_{7a} = 2920.$$

Der Vergleich der Mittelwerte mit den theoretischen Werten gibt eine gute Übereinstimmung.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, nochmals meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. Reiger herzlichst zu danken für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für seine stete Förderung bei deren Ausführung.

Herrn Geheimen Rat Professor Dr. E. Wiedemann, in dessen Institut diese Arbeit entstand, schulde ich für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse wärmsten Dank.

Herrn Professor Dr. O. Schulz danke ich vielmals für manch wertvollen Rat, desgleichen den Deutschen Gelatinewerken Schweinfurt für die kostenlose Bereitstellung der verwendeten Gelatine.

Besten Dank sage ich auch dem Elizabeth-Thomson-Science-Fund für die dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen überwiesenen Mittel, aus denen 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): Merten Karl

Artikel/Article: [Über die zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Gelatinelösungen. \(Gelatinierung und Entsalzungseffekt.\) 291-334](#)