Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes, II. Zur Viskosimetrie der Mehle.

Von Heinrich Lüers (München) und Wolfgang Ostwald (Leipzig).

(Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

1. Einleitung. In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde u. a. darauf hingewiesen, daß neben der bisher vorwiegend ausgeübten analytisch-chemischen Untersuchung der Backmaterialien und des Backvorganges auch eine kolloidchemische Kennzeichnung derselben zweckmäßig erscheint. Der Hauptgrund für den Vorschlag, auch kolloidchemische Gesichtspunkte und Methoden hier heranzuziehen, war die Erkenntnis, daß Backmaterialien und Backprodukte Stoffe und Gebilde von vorwiegend kolloider Beschaffenheit sind, und daß daher definitionsgemäß Kolloiderscheinungen in fast allen Stadien der Brotbereitung eine wichtige Rolle spielen müssen.

Zu den Problemen, die sich für eine kolloidchemische Bearbeitung besonders empfehlen, gehört auch die viel erörterte Frage nach einer Laboratoriumsmethode zur Kennzeichnung der sog. Backfähigkeit der Mehle. Auch hier hat die Praxis erkannt, daß die chemisch-analytische Prüfung der Mehle zwar wichtige Hinweise geben kann, allein indessen nicht genügt, um ein Mehl in backtechnischer Hinsicht zu kennzeichnen. Aus dieser sowie aus der anderen Erkenntnis heraus, daß die physikalischen Eigenschaften der Mehle nicht minder wichtig sind als ihre chemischen, hat die Praxis mehrfach versucht, physikalisch-chemische Apparate und Methoden zur Kennzeichnung der Mehle zu erfinden, anscheinend aber noch nicht mit durchschlagendem Erfolg²⁾.

Es ist nun in der zit. Arbeit bereits ausgeführt worden, wie ganz ähnliche Probleme auch in anderen Kolloidindustrien, z. B. in denen des Kautschuks, der Nitrozellulose, der Viskose usw. vorliegen, Probleme, bei denen es sich ebenfalls meist darum handelt, eine Laboratoriumsmethode zu finden, die einen Hinweis auf die zu erwartenden physikalischen Eigenschaften des technischen Endproduktes erlaubt. In vielen Fällen hat sich dabei herausgestellt, daß die Eigenschaften der meist als Gele auftretenden Endprodukte erschlossen

werden können schon aus den Eigenschaften ihrer verdünnten Sole. Insbesondere aber stehen die mechanischen Eigenschaften der Gele, wie Zerreißfestigkeit, Elastizität usw., in engem, z. T. überraschend einfachen Zusammenhang mit einer bequem meßbaren Eigenschaft flüssiger Sole, ihrer Viskosität. Es wurde daher vorgeschlagen, zu versuchen, ob sich vielleicht durch eine Viskosimetrie verdünnter Mehl-Wasser-Gemische das Problem der Backfähigkeit der Mehle auf kolloidchemischem Wege angreifen lasse.

Im Folgenden seien nun einige experimentelle Beiträge zu dieser Frage mitgeteilt. Die Verfasser sind weit von der Meinung entfernt, mit den bisher erhaltenen Resultaten das fragliche Problem gleich im ersten Anlauf gelöst zu haben. Wohl aber meinen sie, daß die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß auf diesem Wege tatsächlich neue, d. h. bisher im Laboratorium unbekannte Eigenschaften von Mehlen aufgezeigt und studiert werden können, und daß weiterhin die gefundenen Resultate in engem Zusammenhange mit der Eigenschaft der Backfähigkeit stehen. Es ist klar, daß nur auf Grund eines äußerst umfangreichen, systematisch gesammelten Versuchsmaterials Schlüsse gezogen werden können, die unmittelbar auf die Praxis übertragbar sind. Ein Hauptziel vorliegender Mitteilung ist daher drittens, den Fachgenossen auf bäckereiwissenschaftlichem Gebiete darzutun, daß auf dem eingeschlagenen Wege Fortschritte zu erzielen sind, und sie damit anzuregen, selbst in dieser Richtung zu arbeiten.

2. Kennzeichnung der Mehle bei der Teigbereitung und Kennzeichnung derselben beim eigentlichen Backprozeß. Die unter dem Namen „Backfähigkeit“ zusammengefaßte Gruppe physikalisch-chemischer Eigenschaften der Mehle äußert sich bekanntlich nicht nur beim eigentlichen Backprozeß, sondern schon bei dem vorhergehenden Vorgang der Teigbereitung. Ein gut backfähiges Mehl gibt eine hohe Teigausbeute, einen gut auf Gare stehenden Teig usw. Eine kolloidchemische z. B. viskosimetrische Untersuchung hätte sich also sowohl auf die Eigen-

¹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 25,

²⁾ Siehe die loc. cit. zitierte Literatur.

schaften von Teiglösungen zu erstrecken als auch auf diejenigen von Mehl-Wasser-Gemischen, die durch Erhitzen von Teiglösungen entstehen, m. a. W. auf Mehlkleister-Lösungen. Denn man kann zweifellos das Erhitzen einer verdünnten Teiglösung z. B. während einer halben Stunde auf 100° ansehen als einen dem Backvorgang in erster Annäherung analogen Prozeß. Es verkleistert hierbei nicht nur die Stärke, sondern gleichzeitig findet eine Gerinnung der Mehleiweißkörper statt, eine Zunahme „löslicher Polysaccharide“ ist analog wie beim Backprozeß auch hier sehr wahrscheinlich usw. Natürlich entsprechen solche erhitzte Teiglösungen („flüssiges Brot“) nur der Gerüstsubstanz des Brotgel-Schwammes; nicht jedoch dem dispersen System höherer Ordnung selbst, wie es das Brot mit seiner dispersen Gasphase usw. im Ganzen darstellt. Nur auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Gerüstsubstanz können dementsprechend Schlüsse aus den Eigenschaften des flüssigen Mehlkleisters gezogen werden.

Es folgt aus diesen Ueberlegungen, daß sich zunächst zwei große Gebiete von Viskositätsmessungen anbieten, von denen das eine sich auf die Kennzeichnung der Mehle bei der Teigbereitung, das andere auf die Kennzeichnung derselben beim Backvorgang beziehen würde. Es ist dabei keineswegs notwendig, ja nicht einmal zu erwarten, daß die Resultate der Viskosimetrie der Teigbereitung unmittelbare Schlüsse gestatten auch auf die Eignung der Mehle für den Backprozeß. Denn die Physik der Teigbereitung ist zweifellos nicht identisch mit der Physik des Backvorganges selbst, wenschon natürlich enge, aber eben noch zu erforschende Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Teiges und denen des fertigen Gebäckes bestehen. Die Verfasser möchten aber mit Nachdruck darauf hinweisen, daß es sich zunächst um zwei verschiedene, selbständig zu behandelnde Gruppen technischer Prozesse handelt, und daß sichere Schlüsse aus den Eigenschaften des Teiges auf diejenigen des Gebäckes erst dann zu erwarten sind, wenn beide Gebiete zunächst unabhängig von einander näher studiert worden sind. Vermutlich hängt die große Unklarheit, die dem Begriffe der „Backfähigkeit“ der Mehle der Literatur nach anhaftet, zu einem Teile damit zusammen, daß aus dem z. B. günstigen Verhalten der Mehle bei der Teigbereitung vielfach ohne weiteres

auch Schlüsse auf ein entsprechendes Resultat beim Backvorgang selbst gezogen wurden. Nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch ergibt aber ein technisch einwandfreier Teig keineswegs notwendig auch ein technisch gleich vollkommenes Backprodukt.

3. Zur Versuchsmethodik. Während der eine kolloide Hauptbestandteil der Mehle, die Stärke, bekanntlich mehrfach kolloidchemisch und auch viskosimetrisch untersucht wurde³⁾, liegen entsprechende Arbeiten über die backtechnisch mindestens ebenso wichtigen Eiweißstoffe des Brotes bisher nicht vor. Wären wir aber auch über die Viskosimetrie z. B. des reinen Gliadins und des reinen Glutenins⁴⁾ ebenso unterrichtet wie über die der Stärke, so wäre es vermutlich doch nur sehr schwierig möglich, sichere und quantitative Schlüsse auf das Verhalten der Gemische zu ziehen, wie sie im natürlichen Mehl vorliegen. Es ist zweifellos leichter, ein Mehl aus seinen isolierten Bestandteilen künstlich so zusammenzusetzen, daß es in analytisch-chemischer Hinsicht dem natürlichen entspricht, als wenn man diesen Versuch auch auf eine Synthese der kolloidphysikalischen Eigenschaften des Mehles ausdehnen wollte. Vom Standpunkte der Praxis aus, die hier allein das Problem stellt und kennzeichnet, ist man noch weniger berechtigt, z. B. aus dem kolloidchemischen Verhalten der Stärke allein Schlüsse auf dasjenige des ganzen Mehles zu ziehen. Es war daher den Verfassern klar, daß sie von vornherein nicht isolierte Bestandteile, sondern das Mehl unmittelbar selbst für die viskosimetrische Untersuchung heranziehen mußten. Das Arbeiten mit einem so komplizierten chemischen wie physikalischen Gemisch erscheint vielleicht von rein chemischen Gesichtspunkten aus bedenklich, nicht jedoch vom physikalischen, kolloidchemischen und besonders praktischen Standpunkt. Es schließt ja überdies die spätere weitere Untersuchung der Viskosimetrie der Einzelbestandteile des Mehles nicht aus.

Da viskosimetrische Untersuchungen über Mehl-Wasser-Gemische bisher anscheinend nicht veröffentlicht worden sind, mußten die Verfasser selbst (mit ziemlichem Zeitaufwand) die Methodik entwickeln, bis sie so einfach und

³⁾ Es sei an die Arbeiten z. B. von E. Fouard und besonders von M. Samet erinnert.

⁴⁾ Der eine Verfasser (H. Lüers) wird demnächst in einer besonderen Abhandlung in der „Kolloid-Zeitschrift“ über Versuche in dieser Richtung Mitteilung machen.

eindeutig war, daß sie auch z. B. kleineren bäckereitechnischen Laboratorien empfohlen werden konnte. Außerlich läßt sich diese Entwicklung kennzeichnen dadurch, daß im Laufe der Untersuchung immer größere Viskosimeter und entsprechend immer konzentriertere Mehl-Wasser-Gemische angewendet wurden. Die inneren Gründe für diese Aenderungen sind folgende:

Wie erwähnt und loc. cit. näher ausgeführt, ist das Mehl ein Polydispersoid, enthält m. a. W. bei Aufschwemmung im Wasser Teilchen außerordentlich verschiedener Größe und dazu noch von verschiedenem Lösungs- und Solvationsvermögen. Bei allen Mehlen, ganz besonders aber bei den kleiereichen Kriegsmehlen findet sich nun ein grobdisperser Anteil, der aus Stärkekörnern und Kleiteilchen zusammengesetzt und so grob dispers ist, daß er unter dem Einfluß seiner Schwere spontan sedimentiert. Eine Aufschwemmung z. B. von 0,1 Proz. Mehl in kaltem Wasser läßt in kurzer Zeit einen großen Teil der dispersen Phase als Bodensatz fallen. Erhitzt man nun ein solches Mehl-Wasser-Gemisch, so verkleistert zwar die Stärke und sedimentiert nicht oder nicht erheblich mehr, wohl aber fällt das gleichzeitig geronnene Mehl-Eiweiß neben den Kleiteilchen immer noch aus. Man hat es also in beiden Fällen, bei Verwendung sehr verdünnter Teiglösungen oder verdünnter Mehle, mit teilweise grobdispersen instabilen Systemen zu tun. Will man die Viskosität dieser Systeme mit dem Kapillar-Viskosimeter messen, so ist es offenbar für das Resultat von großer Wichtigkeit, wie groß die Sedimentations-Geschwindigkeit ist gegenüber der Durchlauf-Geschwindigkeit, welche letztere ja das Maß der Viskosität darstellt. Nur wenn die Sedimentations-Geschwindigkeit sehr klein ist gegenüber der Durchlauf-Geschwindigkeit, ist es theoretisch wie praktisch möglich, einwandfreie Resultate zu erhalten. Ist die Sedimentations-Geschwindigkeit von gleicher Größenordnung oder gar größer als die Durchlauf-Geschwindigkeit des benutzten Viskosimeters, so treten außerordentlich komplizierte Verhältnisse auf, die Resultate verschiedener Viskosimeter sind unter einander nicht mehr vergleichbar, es ergeben sich ganz unerwartete Abhängigkeiten der Durchlaufzeit von der Füllhöhe des Viskosimeters usw.⁵⁾

⁵⁾ Einzelheiten werden weiter unten gegeben werden.

Die zunächst benutzten Viskosimeter nach Wilh. Ostwald hatten nun sämtlich zu enge Kapillaren, d. h. zu lange Ausflußzeiten, um ein bequemes Arbeiten mit Mehl-Wasser-Gemischen zu gestatten. Zwar ist es, wie weiter unten gezeigt werden wird, in gewissen Fällen durchaus möglich, mit den üblichen Viskosimetern reproduzierbare und regelmäßige Zahlen zu erhalten. Doch ist das Anwendungsgebiet beschränkt auf nur wenig ausgemahlene, kleiararme Mehle, die Lösungen müssen filtriert werden usw. Es wurden daher zwei Sätze von Viskosimeterröhren von der Firma R. Götze in Leipzig angefertigt, die zunehmend immer größere Kapillaren und entsprechend kleinere Ausflußzeiten hatten. Auf diese Weise konnte das Gebiet der meßbaren Lösungen erheblich erweitert und die Messungen selbst verbessert und erleichtert werden. Schließlich ergab sich als das beste, am vielseitigsten anwendbare und bequemste Instrument ein selbstangefertigtes Viskosimeter mit ganz grober „Kapillare“, dessen Dimensionen weiter unten angegeben werden sollen.

In entsprechender Weise wurden zunächst sehr verdünnte Teiglösungen untersucht, d. h. Gemische von Mehl mit kaltem Wasser mit einem Gehalt von 0,1 bis höchstens 1,0 Proz. lufttrockenem Mehl. Um die Sedimentations-Geschwindigkeit der Gemische zu verringern, wurden sodann gleichzeitig mit größeren Viskosimetern Mehlekleister-Lösungen angewandt, die durch Erhitzen der Teiglösungen in noch näher zu beschreibender Weise hergestellt wurden. Die Konzentrationen dieser Mehlekleister-Lösungen erreichten höchstens 2,0 Proz. Schließlich gelangten mit dem selbstgebauten Viskosimeter konzentrierte Teiglösungen zur Untersuchung, d. h. Gemische, die ähnlich wie in der Praxis mit kaltem Wasser angeteigt wurden und einen Mehlgelhalt bis zu ca. 20 Proz. besaßen.

Das Versuchsmaterial wurde mit einiger Mühe z. T. aus dem Handel bezogen, z. T. auch aus der Sammlung der D. F. A. zur Verfügung gestellt. Zu ganz besonderem Danke sind die Verfasser der Kunstmühle G. Barth in Lauf bei Nürnberg verpflichtet, die in entgegenkommendster Weise zwölf verschiedene Mehlsorten zur Verfügung stellte. Ein besonders interessantes Mehl von abnorm schlechter Backfähigkeit verdanken wir Herrn Bäckermeister Wieland in Freising.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse in zwei Gruppen geordnet wiedergegeben werden:

- I. Versuche mit Mehkleister-Lösungen,
- II. Versuche mit Teiglösungen.

Entsprechend den Ausführungen von Abschnitt 2 wäre es natürlicher, die Versuche mit Teiglösungen denen an Mehkleistern voranzustellen; die Teigbereitung geht ja auch in der Praxis dem Backprozeß voraus. Wenn hier von dieser begrifflich besseren Reihenfolge abgesehen wird, so beruht dies darauf, daß die Versuche mit Mehkleistern vor denjenigen mit Teiglösungen angestellt wurden, daß gleichzeitig aber in der genannten Reihenfolge die Versuchstechnik allmählich mehr und mehr entwickelt wurde. Da nun den Verfassern auch die Schilderung der Ueberwindung dieser experimentellen Schwierigkeiten nicht uninteressant erscheint im Hinblick darauf, daß ähnliche polydisperse Systeme wohl auch anderweitig in der Technik und z. B. auch in der physiologischen Chemie auftreten, so wurde obige Anordnung des Versuchsmaterials für zweckmäßiger gehalten als die begrifflich strengere.

I. Versuche mit Mehkleister-Lösungen.

4. Vorbereitende Versuche. Beim Erhitzen einer Teiglösung auf 100° wird bekanntlich die Stärke verkleistert und das Mehleweiß zur Gerinnung gebracht. Wie der handgreifliche Unterschied zwischen Brot und Teig zeigt, ist dieser Vorgang in praktischem Maßstabe mit einer ganz erheblichen Viskositätszunahme verknüpft, deren Auftreten in kleinerem Maßstabe auch beim Arbeiten mit verdünnten Meh-Wasser-Gemischen erwartet werden konnte. Diese Annahme ließ sich ohne weiteres bestätigen.

Versuchsweise erhitzen wir eine 0,3-prozentige Teiglösung unter Vermeidung von Verdunstung (Stopfen mit Kapillarrohr) einige Minuten bis zum Kochen. Bei 20° gemessen ergab sich ein Durchlaufswert von im Mittel

$$811 \frac{\text{sec.}}{5} \text{ gegenüber } 725 \frac{\text{sec.}}{5} \text{ Wasserwert.}$$

Es zeigte sich also ein deutlicher Viskositätsunterschied. Es wurden nun einige Versuchsreihen mit verdünnten Mehkleister-Lösungen angestellt, um zunächst den Einfluß der Konzentration auf die Viskosität kennen zu lernen. Um eine möglichst große Gleichmäßigkeit zu gewährleisten, wurden die kalt herge-

stellten Teiglösungen⁶⁾ gleichzeitig eine Viertelstunde lang im kochenden Wasserbad verkleistert, gleichmäßig auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann bei 20° viskosimetriert. Nachstehende Tabelle 1 enthält die Resultate, die gleich in relativen Viskositäten (d. h. bezogen auf den Wasserwert als Einheit) wiedergegeben sind. In der dritten Spalte $\eta_{\Delta} = (\eta - \eta_0) \times 1000$ finden sich die Zunahmen der relativen Viskosität in Tausendstel der Einheit verzeichnet⁷⁾. Diese Zahlen geben vielleicht ein besonders deutliches Bild der Viskositätsvermehrung bei zunehmender Mehkonzentration. — Selbstverständlich sind alle Zahlen Mittelwerte aus mindestens drei Ablesungen.

Tabelle I.
Einfluß der Konzentration
auf die Viskosität verdünnter
Mehkleister-Lösungen
von 60prozentigem Weizenmehl.

c Proz.	η	$\eta_{\Delta} = (\eta - \eta_0) 1000$
0,1	1,026	26
0,2	1,067	67
0,3	1,118	118
0,4	1,180	180
0,5	1,250	250
0,8	1,475	475
1,0	1,619	619

Die 0,8 und 1,0prozentigen Kleisterlösungen waren infolge häufiger Verstopfung durch größere Kleiteilchen schwer zu messen.

Da uns auch das Nachmehl von diesem 60prozentigen Weizenmehl⁸⁾ zur Verfügung stand, führten wir auch mit diesem eine Versuchsserie in der beschriebenen Weise aus, nur mit dem Unterschied, daß wir nach dem Er-

⁶⁾ Die Herstellung solcher verdünnter Teiglösungen geschah folgendermaßen: In einem Achatmörser wurde die genau (auf drei Dezimalen) abgewogene Mehmenge, z. B. 0,100 g, mit kleinen Wassermengen verrieben und die erhaltene Aufschwemmung durch ein Filter von feinem Metallmusselin filtriert, um jene sehr groben Kleiepartikel zu entfernen, die, wie sich bald herausstellte, das Viskosimeter in lästigster Weise verstopfen. Die Aufschwemmung wurde aus dem Mörser quantitativ herausgespült und im Meßkolben z. B. auf 100 ccm aufgefüllt. Weiteres über die Herstellung konzentrierter Teiglösungen siehe Abschnitt II.

⁷⁾ Hierbei bedeutet η_{Δ} die Viskositätszunahme, η die gemessene relative Viskosität des Kleisters, η_0 die Viskosität des Wassers.

⁸⁾ Prozentzahlen vor Mehlen bedeuten bekanntlich ihren Ausmahlungsgrad. Je niedriger die Prozentzahl, um so stärkericher und kleieärmer ist das Mehl. Das Nachmehl enthält die übrigen Kornbestandteile, im obigen Falle also die restlichen 40 Proz.

hitzen und Abkühlen die Lösung durch den bereits erwähnten Metallmusselin filtrierten. Da das Nachmehl bekanntlich außerordentlich reich an größeren Kleieteilen ist, war diese Maßnahme nötig. Die unfiltrierte Kleisterlösung konnte wegen ständigen Verstopfens der Kapillare nicht gemessen werden. Es sei bemerkt, daß die vom Metallfilter entfernten Kleieteilen bequem mit dem bloßen Auge erkennbar und daher als „makroheterogene Phase“ jedenfalls nur von geringem Einfluß auf die Viskosität sind. Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Einfluß der Konzentration auf die Viskosität verdünnter Mehkleister-Lösungen; Nachmehle zum 60prozentigen Weizenmehl der Tabelle I.

c Proz.	η	$\eta_{\Delta} = (\eta - \eta_0) 1000$
0,1	1,022	22
0,2	1,033	33
0,4	1,064	64
0,6	1,106	106
0,8	1,191	191

Beide Versuchsserien sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Man erkennt sinnfällig, wie der große Unterschied in den chemischen und vor

allen Dingen backtechnischen Eigenschaften dieser beiden Mehle sich auch im Verlaufe der Viskositäts-Konzentrationskurven äußert.

5. Reproduzierbarkeit der Zahlen und hiermit zusammenhängende Fragen. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß auf diese Weise in erster Annäherung ein praktisch durchführbares Verfahren gefunden worden war, wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Versuchstechnik näher studiert,

um festzustellen, ob sich die Methode auch für feinere Differenzen und unter stärker variierenden Bedingungen gebrauchen ließ.

a) Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Viskositätswerte wurden folgende Versuche angestellt: Zweimal je 1,000 g Mehl wurden wie oben geschildert mit 100 ccm Wasser im kochenden Wasserbad verkleistert und nacheinander viskosimetriert.

Wasserwert: 722, 722, 724, 723⁹⁾; $\eta_0 = 1,000$.

Probe I. 1,0prozentiger Mehkleister:

1287, 1289, 1284; $\eta = 1,779$.

Probe II. 1,0prozentiger Mehkleister:

1272, 1276, 1273; $\eta = 1,761$.

Die Abweichung betrug also 1,0 Proz.

Ein zweiter Versuch mit 0,5prozentigem Kleister ergab bei einem anderen Viskosimeter:

Wasserwert: 739.

Probe I. 0,5prozentiger Mehkleister:

838, 837, 836, 840, 838, 837, 839;

Mittel = 838; $\eta = 1,134$.

Probe II. 0,5prozentiger Mehkleister:

826, 824, 827, 822, 825, 823, 824;

Mittel = 824; $\eta = 1,115$.

Die Abweichung betrug in diesem Falle also 1,7 Proz. Die Versuche zeigen, daß die Versuchstechnik gestattet, die Resultate bei ein und demselben Mehl mit einer Abweichung von 1—2 Proz. wieder zu erhalten.

b) Ein weiterer Versuch sollte über den Einfluß der Nachquellung orientieren, d. h. über die evtl. Viskositätszunahme, die durch das allmähliche Auflösen und Aufquellen der Mehleiweißstoffe zu erwarten war. Es wurden daher wie in voranstehendem Versuch 0,500 g Mehl mit etwas Wasser angeteigt, jedoch erst nach 14stündigem Stehen auf 100 ccm aufgefüllt und weiterhin in oben beschriebener Weise verkleistert. Es ergab sich eine Viskosität (η) von

1,172 gegenüber 1,125,

dem Mittel der voranstehenden Messungen für Kleister gleicher Konzentration und sonst gleicher Behandlung. Es zeigt sich also eine deutliche Viskositätszunahme infolge der Nachquellung, und zwar in vorliegendem Beispiel um über 4 Proz. bezogen auf η oder um 41,6 Proz. bezogen auf η_{Δ} .

c) Es ist aus Viskosimetrie anderer, einfacherer hydratisierter Emulsoide bekannt, daß man keineswegs die gleichen Viskositätswerte bei

⁹⁾ Diese sowie die folgenden Durchlaufzeiten bedeuten immer Fünftel-Sekunden.

gleicher Kolloidkonzentration erhält, wenn man einmal die Lösungen mittelst Abwiegen, das andere Mal mittelst Verdünnen einer konzentrierten Stammlösung herstellt. Um festzustellen, ob analoge Verhältnisse auch beim Mehlkleister vorliegen, wurde folgender Versuch angestellt:

Probe II des einprozentigen oben erwähnten Kleisters wurde auf die Hälfte verdünnt. Sofort nach der Verdünnung gemessen ergab sich

$$\eta = 1,215,$$

d. h. ein Wert, der gegenüber dem unter a) erhaltenen Wert des 0,5 prozentigen Kleisters von durchschnittlich 1,125 erheblich, nämlich um 7,2 Proz. zu hoch ist.

Nachdem die Probe 2—3 Stunden im Viskosimeter belassen worden war, wurde ihre Viskosität erneut gemessen. Jetzt ergab sich:

$$\eta = 1,135,$$

d. h. ein Wert, der dem durch Abwiegen erhaltenen Viskositätswert (Mittel: 1,125) ganz wesentlich näher steht. Es geht hieraus hervor, daß bei unmittelbarem Verdünnen eines konzentrierten Mehlkleisters die Lösungen zunächst eine höhere Viskosität zeigen als wenn sie durch Abwiegen hergestellt worden wären, daß aber im Laufe einiger Stunden eine deutliche Annäherung des ersten zu hohen Wertes an den Viskositätswert der abgewogenen Gemische festzustellen ist. Die Erklärung für dies Verhalten beruht jedenfalls darauf, daß in einem konzentrierten Mehlkleister größere Teilchenaggregate vorhanden sind, die sich beim Verdünnen erst allmählich in kleinere, der Verdünnung entsprechende Aggregate zerteilen.

d) Daß solche zeitliche Veränderungen der Viskosität, die teilweise auf kolloidphysikalische Erhöhungen des Dispersitätsgrades, teilweise auch auf die spontane Dehydratation der gequollenen Teilchen zurückzuführen sind, in erheblichem Ausmaße eintreten können, zeigt folgender Versuch: Ein frisch bereiteter Mehlkleister (ca. 0,5 Proz.) zeigte unmittelbar nach der Herstellung eine Durchlaufzeit von 1060 Fünftel-Sekunden, nach 14stündigem Verweilen im Viskosimeter 1017, nach weiteren zehn Stunden nur noch 920, wobei alle Zahlen das Mittel mehrerer Ablesungen sind. Es sind beim Altern des Kleisters¹⁰⁾ Abnahmen der Viskosität die Regel; Zunahmen treten nur selten und unregelmäßig auf. Parallel mit dieser spontanen Abnahme der Viskosität geht eine interessante Änderung der Schaum-

fähigkeit des Mehlkleisters. Um für gute Durchmischung zu sorgen, ist es bekanntlich zweckmäßig, vor der Messung einige Luftblasen durch die Lösung im Viskosimeter zu schicken. Bei frisch hergestellten Mehlkleistern ist dieses Durchblasen nun von heftiger, zuweilen sehr lästiger Schaumentwicklung begleitet. Je älter die Kleisterlösungen werden, um so geringer wird diese Schaumfähigkeit.

6. Weitere Entwicklung der Methodik. Einfluß der Sedimentation. Trotzdem es auf die geschilderte Weise möglich war, in erster Annäherung konstante Resultate und ziemlich regelmäßige Kurven zu erhalten¹¹⁾, befriedigte die Methodik nicht auf die Dauer. Aus oft unbekannten Gründen ergaben sich plötzlich zwischen den einzelnen Ablesungen erhebliche Differenzen, zuweilen wiesen diese Differenzen einen deutlich periodischen Gang auf, nur bei überaus peinlicher Gleichmäßigkeit in der Herstellung der Mehlkleister waren die Resultate reproduzierbar, insbesondere aber zeigten sich bei den sehr verdünnten Kleisterlösungen häufig auffällige Unregelmäßigkeiten, die z. B. ganz unregelmäßige Anfangsteile der Konzentrations-Viskositäts-Kurven ergaben.

Es ist nicht unsere Absicht, die große Anzahl von Versuchen im Einzelnen zu schildern, die wir zu dem Zwecke anstellten, die Ursachen dieser Unregelmäßigkeiten, namentlich bei den stark verdünnten Kleisterlösungen herauszufinden. Wie bereits erwähnt, ergab sich als Hauptursache die Instabilität bzw. die spontane Sedimentation eines Teiles der dispersen Phase, genauer ausgedrückt, das Verhältnis dieser Sedimentationsgeschwindigkeit zur Ausflußgeschwindigkeit des Viskosimeters. Folgender Versuch zeigt, wie dieser Faktor in der Tat bei den verdünnten Mehlkleisterlösungen wesentlich wichtiger ist als bei den konzentrierteren.

a) Eine Reihe von Reagenzröhrchen wurde mit gleichen Mengen von Kleisterlösungen steigender Konzentration beschickt und im Reagenzglasgestell zur Beobachtung der Sedimentation nebeneinander gestellt. Alle Röhrchen wurden natürlich gleichzeitig zu Beginn des Versuchs

¹¹⁾ Es sei angemerkt, daß sich z. B. die Zahlen von Tabelle I recht gut berechnen lassen, entsprechend den Formeln $\eta = \eta_0 + K \cdot C^n$ ($K = 25,66$; $n = 1,4$) oder $\log \eta = K_1 (c - K_2)$, wobei $K_1 = 0,23$, $K_2 = 0,07$ ist; die mittlere Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung beträgt im ersten Falle 0,4 Proz., im zweiten 0,7 Proz.

¹⁰⁾ Für Teiglösungen gilt diese Regel keineswegs, wie aus Abschnitt II hervorgehen wird.

geschüttelt. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,1 und 2,0 Proz.

Nach drei Minuten zeigten sämtliche Röhren bis einschließlich derjenigen mit 0,6 Proz. einen Bodensatz, und zwar setzten die 0,4- und 0,6prozentigen Lösungen nicht wesentlich mehr ab als z. B. der 0,3prozentige Kleister. Die Lösungen höherer Konzentration erschienen alle noch homogen.

Nach fünf Minuten erschien auch in dem 0,8prozentigen Kleister etwas Bodensatz. Die verdünnteren Lösungen hatten noch mehr abgesetzt.

Nach 15 Minuten erschien auch im 1,2prozentigen Kleister ein schwacher Bodensatz.

Nach 45 Minuten war in allen Röhren, auch in denjenigen höherer Konzentration ein ausgesprochener Bodensatz zu sehen mit Ausnahme des 1,2prozentigen Kleisters, der ohne jede sichtbare Veränderung geblieben war.

Es geht hieraus hervor, daß erstens die Sedimentationsgeschwindigkeit in den verdünnteren Kleisterlösungen von ansehnlichem absolutem Betrage ist, insbesondere aber von derselben Größenordnung wie die Durchlaufzeit der benutzten Viskosimeter (etwa zwei Minuten). Ferner zeigt sich, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Kleisters abhängt derart, daß sie bei den höchsten Konzentrationen bemerkenswerter Weise am kleinsten ist, während sie in den niedrigsten Konzentrationen bis etwa 0,5 Proz. sehr groß und wenig abhängig von der Konzentration zu sein scheint. Der Grund für diese größere Instabilität der verdünnten Lösungen liegt wohl darin, daß erst bei höheren Mehlikonzentrationen der Kleister jene zusammenhängende mechanische Beschaffenheit annimmt, wie sie für Gallerten kennzeichnend ist. — Es ist einleuchtend, daß diese Sedimentation namentlich der verdünnteren Lösungen die Messungen ihrer Viskosität in der bisher beschriebenen Art erheblich stören mußte.

b) Aber auch quantitativ konnte gezeigt werden, daß in den verdünnten Kleisterlösungen tatsächlich die sedimentierenden gröber dispersen Anteile für die erwähnten Unregelmäßigkeiten verantwortlich zu machen waren. Es wurden zwei Serien von Kleisterlösungen verschiedener Konzentration in der beschriebenen Weise hergestellt. Die eine Serie wurde nur durch Metallmusselin, die andere dagegen durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert, wobei in letzterem Falle das Filtrat nochmals zurückgossen wurde. Kleisterlösungen von mehr als 0,5 Proz. konnten nicht mehr filtriert werden.

Folgende Tabelle III und Fig. 2 zeigen die erhaltenen Viskositätswerte.

Tabelle III.
Einfluß des Filtrierens
auf die Viskosität verdünnter
Mehlkleister-Lösungen
(94prozentiges Weizenmehl).

a) Filtriert durch Metallmusselin		b) Filtriert durch Papierfilter	
c Proz.	η	c Proz.	η
0,1	1,105	0,1	1,0025
0,2	1,184	0,3	1,0119
0,3	1,235	0,4	1,0190
0,4	1,287	0,5	1,0310
0,5	1,334		
0,6	1,456		
0,8	1,514		

Besonders die graphische Darstellung¹²⁾ zeigt deutlich, daß der durch Papier von den sedimentierenden Anteilen befreite Kleister auch

bei großen Verdünnungen in völlig regelmäßiger Abhängigkeit von der Konzentration steht, während der nur durch Metallmusselin gegangene Kleister in diesen Verdünnungen durchgängig viel zu hohe Viskositätswerte aufweist. Bei höheren Konzentrationen, z. B. schon von etwa 0,5 Proz. ab, bei denen die Sedimentationsgeschwindigkeit, wie gezeigt, wesentlich kleiner ist, schließen sich auch die Werte des nicht durch Papier gegangenen Kleisters der normalen Konzentrationskurve wieder an.

c) Zur Verbesserung der Methodik wurden zwei Wege gleichzeitig eingeschlagen. Einmal wurden neue Viskosimeter verwendet mit

¹²⁾ Der Deutlichkeit wegen sind die Zahlen des durch Papier filtrierten Kleisters in zehnmal größerem Maßstabe in die Figur eingetragen worden.

größeren Kapillaren, andererseits wurde durch eine bessere Verkleisterung die absolute Viskosität der Versuchslösungen erhöht, um auf diese Weise die Sedimentationsgeschwindigkeit herabzusetzen. Es gelang so in der Tat, bessere Resultate zu erhalten und besonders die Fehler bei den großen Verdünnungen einzuschränken.

Zur Erzielung einer besseren Verkleisterung erschien es zweckmäßig, die Versuchstechnik näher an das bekannte Verfahren anzuschließen, nach dem in der Praxis möglichst „steife“ Kleister hergestellt werden. Statt das mit Wasser aufgeschwemmte Mehl nachträglich zu erhitzen, wurde zunächst bei einem orientierenden Versuch 0,5 g Mehl mit sehr wenig Wasser angerührt und dann unter Nachspülen und Umrühren in kleinen Portionen in 75 ccm kochendes Wasser gegossen. Unter annäherndem Ersatz des verdampften Wassers wurde genau eine Viertelstunde auf dem Drahtnetz weitergekocht, abgekühlt und auf 100 ccm ergänzt.

Gleichzeitig wurde ein 0,5 prozentiger Mehlkleister nach der bisherigen Methode hergestellt.

Die Durchlaufzeit des nach dem neuen Verfahren hergestellten Kleisters betrug im Mittel 1058, diejenige des nach dem alten Verfahren hergestellten 901. Es ergibt sich also eine Zunahme von über 17 Proz.

d) Um festzustellen, wie lange erhitzt werden mußte, um annähernd das Maximum der Viskosität bei der Verkleisterung zu erzielen, wurde folgender Versuch angestellt: Ein 0,3 prozentiger Kleister, der in oben beschriebener Weise hergestellt worden war, wurde mit Kapillarrohr-Verschuß weiter in kochendem Wasserbade erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen und nach Abkühlung unter sorgfältiger Vermeidung von Verdampfung viskosimetriert. Es ergaben sich folgende Durchlaufzeiten (Mittelwerte):

$\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt: 1098

1 „ „ „ „ : 1085

2 Stunden „ „ „ „ : 1079

Das Viskositätsmaximum ist also während der ersten halben Stunde zweifellos erreicht.

Zur Demonstration der Reproduzierbarkeit wurde sodann ein zweiter Versuch in genau der gleichen Weise mit 0,3 prozentigem Kleister (0,600 g Mehl auf 200 g Wasser aufgewogen) ausgeführt. Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade ergab sich eine mittlere Durchlaufzeit von 1099. Die Uebereinstimmung mit obigem Wert nach entsprechender Zeit ist also ausgezeichnet.

e) Auf Grund dieser und anderer methodischer Versuche ergab sich schließlich das folgende Verfahren, das sich ausgezeichnet bewährt hat und ohne Aenderung von uns bei allen weiteren Versuchen über die Viskosität von Mehlkleistern angewandt wurde:

Die auf drei Dezimalen genau abgewogene Menge Mehl wird in einem kleinen Bechergläschen von 50—100 ccm Inhalt mit 10 ccm Wasser derart eingeteigt, daß man zuerst nur etwa 2—3 ccm Wasser zusetzt, einen homogenen Teig damit anrührt, der frei von Klümpchen sein muß, und dann mit dem Rest der 10 ccm Wasser verdünnt. Es gelingt, wie bekannt, auf diese Weise viel besser, eine klümpchenfreie Lösung zu erhalten, als wenn man gleich auf einmal die gesamte Wassermenge zugibt. Unterdessen hat man in einem 300 bis 400 ccm fassenden Becherglas 100 ccm Wasser zum Kochen gebracht. In das lebhaft kochende Wasser gießt man nun die gut angerührte Mehllösung ein und hält die Flüssigkeit möglichst nahe am Sieden. Mit zweimal je 7—10 ccm Wasser wird das kleine Bechergläschen unter Zuhilfenahme eines Gummischwimmers quantitativ in das große Becherglas übergespült und dann der Kleister unter Umrühren noch etwa eine Minute im Kochen erhalten (Vorsicht wegen Schäumens!). Die heiße Lösung wird in einen tarlierten 500 ccm-Erlenmeyerkolben filtriert, wobei man durch Abheben des Musselins von der Trichterwand und Aufwirbeln der Flüssigkeit die etwa stockende Filtration beschleunigt. Mit heißem destilliertem Wasser wird in zwei Portionen von 10 ccm und mit Zuhilfenahme des Gummischwimmers das Becherglas quantitativ ausgespült; die Waschwasser werden auch durch das Filter gegossen. Dann spritzt man mit heißem Wasser in kräftigem Strahl das Filter vom Rand an nach, unter öfterem Aufwirbeln und Abspritzen des Filterinhalts. Der Erlenmeyerkolben wird sodann auf einer guten Tarierwaage auf 200 g aufgefüllt. Hierauf wird der Kolben mit einem gut schließenden Gummi- oder Korkstopfen verschlossen, der ein etwa 15—20 cm langes Kapillarglasrohr trägt. Kolben mit Inhalt werden darauf noch eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, um kleine Unregelmäßigkeiten bei der Verkleisterung auszugleichen. Sodann wird unter der Wasserleitung oder mit Eiswasser abgekühlt und bis zur Messung der Kolben oder ein Teil des Inhaltes in ein Wasserbad von 20° gestellt.

Die Beschreibung dieser Versuchstechnik wurde so ausführlich gegeben, da dies Verfahren das Resultat mannigfaltiger Vorversuche ist und sich, wie gesagt, durchaus bewährt hat. Ueberdies ist seine Ausführung nach einiger Uebung weniger kompliziert als die Beschreibung vielleicht vermuten läßt.

f) In bezug auf das geeignetste Viskosimeter ergab sich, daß die besten, insbesondere gleichmäßigsten Werte erhalten werden, wenn man möglichst grobe Kapillaren verwendet. Natürlich kann man in dieser Richtung nicht allzuweit gehen, da bei zu groben Kapillaren die Durchlaufzeiten kleiner und die Messungen infolgedessen aus diesem Grunde ungenauer werden. Geeignet sind z. B. Viskosimeterröhren, die bei einem Durchlaufsvolum von 5—10 ccm eine Durchlaufzeit von höchstens

ein bis zwei Minuten für Wasser haben; Röhren mit noch kleineren Wasserwerten sind vorzuziehen, wenn es sich z. B. um die Messung von hoch ausgemahlenden, sehr kleiereichen Mehlen handelt.

Von großer Wichtigkeit ist es, auf eine sehr gleichmäßige Füllung des Viskosimeterrohres zu achten, wie dies ja schon aus der Theorie des Kapillarviskosimeters folgt. Da das optimale Volum der einzufüllenden Flüssigkeit nicht immer einer runden Zahl von ccm entspricht, die man mittelst Pipette einführen könnte, so ist es am einfachsten, am breiten Schenkel des Viskosimeterrohres eine Marke anzubringen, bis zu der man die Flüssigkeit einfüllt.

Ueber die besten Dimensionen eines Viskosimeters zur Messung konzentrierter Teiglösungen wird weiter unten noch berichtet werden. (Fortsetzung folgt.)

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

König, W., Der Streit um das Elektron. (Die Naturwiss. 5, 373, 1917.)

Der Kolloidchemiker ist auch deshalb in hohem Grade an den Meinungsverschiedenheiten interessiert, die hier in übersichtlicher Weise zusammengestellt sind, weil die Untersuchungsmethoden meist kolloidchemischer Art sind. Und zwar betreffen sie das Verhalten sehr disperser Flüssigkeiten und fester Stoffe in Gasen. Das Eingehen auf dieselben erspart eine ganze Reihe von Einzelreferaten.

Es kam darauf an, festzustellen, ob auch bei der Elektrizitätsleitung in Gasen die von den materiellen Teilchen übertragenen Elektrizitätsmengen in gleicher Weise Elementarquanten erkennen ließen wie diejenigen bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten.

Townsend und J. J. Thomson maßen die Gesamtladung, die eine gewisse Ionenmenge mit sich führt, und dividierten sie durch die Zahl der Ionen. Letztere bestimmten sie, indem sie die Ionen als Kondensationskerne in einer durch adiabatische Ausdehnung wasserübersättigten Luft benutzten. Aus der Geschwindigkeit des Niedersinkens der gebildeten Nebelwolke konnte nach der Formel von Stokes die Größe der Nebeltröpfchen berechnet werden. Die dann folgende Bestimmung der Tröpfchenzahl war die übliche.

H. A. Wilson brachte an dem Nebelgefäß einen elektrischen Kondensator an, dessen Kraftlinien genau vertikal standen, und bemaß den Grad der Expansion so, daß sich der Nebel nur auf den negativen Ionen bildete. Indem er dann die Geschwindigkeit des Sinkens der Nebelwolke nur unter dem Einfluß der Schwerkraft, das andere Mal dann maß, wenn ein elektrisches Feld der Schwere entgegenwirkte, konnte er das Verhältnis der Ladung der Tröpfchen zu ihrer Masse bestimmen.

Aus diesen Untersuchungen war noch nicht zu erkennen, ob jedes einzelne Ion die gleiche Ladung trage, oder ob der erzielte Wert nur der Mittelwert

aus vielen sehr ungleichartigen, teils größeren, teils kleineren Werten sei. Deshalb waren Messungen an einzelnen Ionen nötig. Millikan gelang es nicht, durch Steigerung des elektrischen Feldes die Wolke als Ganzes schwebend zu erhalten. Vielmehr wurden dabei die dispersen Wasserteilchen teils nach oben, teils nach unten an die Kondensatorplatten herangerissen. Einzelne Teilchen blieben jedoch schweben, und an diesen war die Individualbeobachtung möglich. Stets ergab sich eine Ladung, die das Vielfache von $4,65 \cdot 10^{-10}$ war.

Um die störende Vergasung der dispersen Teilchen zu verhindern, ersetzte er später das Wasser durch Glycerin, Oel oder Quecksilber. So wurde eine mehrstündige Beobachtung eines einzelnen schwebenden Teilchens möglich. Bei den Berechnungen erwies sich eine Korrektur der Stokes'schen Formel nötig, weil diese in ihrer einfachen Form nicht mehr gültig ist, wenn der Durchmesser des dispersen Teilchens von der Größenordnung der mittleren Weglänge der Gasmoleküle ist. Aus seinen neuesten Messungen (1916), bei denen er bis zu einem Tropfendurchmesser von $1,25 \cdot 10^{-5}$ cm hinunterging, ergab sich eine Elementarladung von $4,774 \cdot 10^{-10}$. Dabei konnte er auch feststellen, daß die Oeltröpfchen sich wie feste Kugeln verhalten, daß ihre Dichtigkeit von der des gewöhnlichen Oels kaum verschieden ist, und daß der Reibungswiderstand durch die Ladung der Teilchen nicht verändert wird.

Ehrenhaft ging von seinen Untersuchungen über die Brown'sche Bewegung von Metallteilchen in Gasen aus, die er aus einem zwischen Metallelektroden brennenden Lichtbogen in die Kammer des Ultramikroskops hineingesaugt hatte. Auch er führte dann einen Kondensator in die Rauchkammer ein. Als Metalle kamen Au, Ag und Pt zur Verwendung. Solange die Teilchen die Größe der von Millikan benutzten hatten, ergab sich auch ein entsprechender Ladungswert. Dagegen zeigten sich geringere Ladungen, wenn der Durchmesser nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ wurde. D. Konstantinowsky dehnte Ehrenhaft's Mes-