

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXV.

I. *Ueber die Wärmeentwicklung bei der Quellung
und Lösung der Colloide;
von E. Wiedemann und Ch. Lüdeking.*

Während die Vorstellungen über die Constitution von krystallwasserhaltigen Salzen und Lösungen derselben ziemlich entwickelt sind, ist dies bei den Colloiden nicht der Fall. Wir haben versucht, diesem Gegenstande dadurch etwas näher zu kommen, dass wir sowohl die Quellungswärme als auch die Lösungswärme der Colloide bestimmt haben. Die wasserfreien Colloide haben oft die Eigenschaft eine beträchtliche Menge Wassers aufzunehmen, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen. Bei erhöhter Temperatur lösen sie sich dann zu einer klaren Flüssigkeit. Vereinzelte Versuche über die dabei auftretenden Wärmeprocesses lagen von Duvernoy¹⁾ vor, der indess nicht Quellung und Lösung voneinander getrennt hat. Zur Bestimmung der Lösungswärme liessen wir die Colloide erst durch längeres Liegen im Wasser vollkommen aufquellen.

Die Versuchsanordnung war die folgende.

Das Calorimeter bestand aus einem reagensglasähnlichen Gefässe aus dünnem Messing, von 18 ccm Capacität; in dieses wurde die zu untersuchende Substanz gebracht. An seinem oberen Ende wurde es durch eine ganz dünne durchbohrte Korkscheibe gehalten und an dieser mittelst Drähten frei in einem doppelwandigen Metallgefäss aufgehängt. Der doppelwandige Mantel desselben wurde mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllt. Auf das Gefäss wurde ein Holzdeckel gelegt, der drei Durchbohrungen trug, durch welche drei Thermometer eingeführt waren. Ein Thermo-

1) Duvernoy, Chem. Centralbl. (3) 5. p. 428 u. 440. 1874.

meter tauchte in den Wassermantel, ein zweites in das Calorimeter, ein drittes endlich in das Aufquellungswasser, welches in einem Reagensglase enthalten war, das, ähnlich wie das Calorimeter und in dessen Nähe, im Wassermantelgefäß aufgehängt war. Der ganze Apparat wurde in dem Keller des hiesigen physikalisch-chemischen Laboratoriums aufgestellt, in dem die Temperaturschwankungen nur wenige Zehntelgrade während eines Tages betrugen. Die Temperatur des Wassers im Wassermantel blieb während der Dauer eines jeden Versuches ganz constant. Zu den Versuchen wurde das Colloid hierauf bis auf 5 mg genau in das Calorimeter eingewogen; meist wurden zwei Gramm benutzt, das Wasser wurde genau gemessen aus einer Bürette in das obenerwähnte Reagensglas eingefüllt. Der Apparat blieb stehen, bis die Thermometer gleiche Temperatur zeigten. Dann wurde der Deckel rasch gehoben, das Wasser aus dem Reagensglase in das Calorimeter gegossen, der Deckel schnell wieder aufgedeckt und das Ganze mittelst des Thermometers kräftig umgerührt. Das Uebergießen des Wassers nahm nur vier bis fünf Sekunden in Anspruch. Unmittelbar nach der Mischung wurde eine Secundenuhr in Bewegung gesetzt und von Minute zu Minute der Stand des Thermometers beobachtet. Zur Correction der beobachteten Temperatursteigerung wurde die Regnault'sche Methode angewandt.

Sollten die Versuche bei höheren Temperaturen ausgeführt werden, so wurde zunächst in ein Wasserbad, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde, ein weites Messingrohr eingehängt und dann in diesem das Calorimeter befestigt; letzteres nahm nach kurzer Zeit fast die Temperatur des Wasserbades an. Die Auflösungsflüssigkeit wurde im Wasserbade selbst durch Einhängen eines damit gefüllten Reagensglases auf die gewünschte Temperatur gebracht und möglichst schnell in das Calorimeter eingegossen. Die Bestimmung der Auflösungswärme bei erhöhter Temperatur geschah auch in der Weise, dass die Substanz, in eine Glaskugel eingeschmolzen und in dem mit Wasser gefüllten Calorimeter erhitzt wurde und die Kugel bei der gewünschten Temperatur mittelst des Rührers zerdrückt und so die Reaction eingeleitet wurde.

Da es sich bei den obigen Versuchen wesentlich darum handelte, zu entscheiden, ob eine Wärmeentwicklung oder -Bindung stattfand, und ein ungefähres Urtheil über die Grösse derselben zu gewinnen, so sind die ermittelten Wärmemengen nur auf zwei Stellen angegeben; die dadurch gegebene Genauigkeit ist vollkommen genügend. Eine viel grössere dürfte sich auch kaum erreichen lassen. Einmal haben die Colloide meist nicht ganz constante Zusammensetzung, und ferner verläuft die Hydratation und Lösung äusserst langsam, wodurch alle Correctionen sehr gross werden.

Im Folgenden sind die numerischen Ergebnisse mitgetheilt. x ist die Menge des angewandten Colloides, y die Menge des benutzten Wassers in Gramm, t die beobachtete Temperaturerhöhung, C die einem Gramm Substanz entsprechende Wärmeentwicklung, berechnet unter Berücksichtigung der specifischen Wärme der Mischung.

Gelatine. — Es wurde Gelatine verwandt, wie sie in dünnen, farblosen Platten in den Handel kommt. Die Platten wurden zu den Versuchen in kleine Quadrate zerschnitten.

Die Versuche ergaben folgendes:

Temperatur 18,4°.

$x = 2$	$y = 10$	$t = + 0,9$	$C = + 6,2$,
$x = 2$	$y = 10$	$t = + 0,8$	$C = + 5,3$,
$x = 2$	$y = 10$	$t = + 0,9$	$C = + 5,6$,

Im Mittel 5,7.

Die specifische Wärme der resultirenden Gallerte war 0,92.

Es ist also, wenn man Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser aufquellen lässt, die Quellung von einer Wärmeentwicklung begleitet, die etwas weniger als sechs Grammcalorien pro Gramm beträgt.

Dem entsprechend zeigt sich, dass, wenn man gewässerte Gelatine mit Kochsalzlösung übergiesst, die ihr einen Theil des Wassers entzieht, eine Wärmebindung eintritt.

Es wurde nun Gelatine verwandt, die bereits durch Aufquellen Wasser aufgenommen hatte. Sie wurde auf 34° erhitzt, also nicht geschmolzen¹⁾, und ihr dann Wasser zugesetzt, sie löste sich.

1) Der Schmelzpunkt lag bei 35°.

Es fanden sich:

$$\begin{array}{llll} x = 2 & y = 10 & t = -0,3 & C = -3,4, \\ x = 2 & y = 10 & t = -0,4 & C = -4,1, \\ & & \text{Im Mittel} & -3,7. \end{array}$$

Die Lösung der aufgequollenen Gelatine ist also mit einer Wärmeabsorption verbunden. Die Gelatine verhält sich also ganz analog, wie die sich hydratisirenden Salze, sie nimmt zunächst Wasser unter Wärmeentwicklung auf, sie hydratisirt sich. Bei der Lösung des Hydrats wird dagegen Wärme verbraucht. Zur weiteren Prüfung dieses Resultates wurde in der Weise vorgegangen, dass Gelatine von verschiedenem Wassergehalt mit Wasser übergossen wurde bei Temperaturen, die in jedem Falle einer raschen Lösung angemessen waren, ohne dass Schmelzung vorher eintreten durfte. Das totale Quantum Wasser war in jedem Experiment 10 g. Folgendes sind die Resultate:

Schmelzpunkt		Wasserzusatz	t	
42,5°	Gelatine 2 g	+ 10 g H_2O	+ 0,5	$C = +3,1$,
	„ 2„ + 100% H_2O	+ 8„ H_2O	- 0,2	$C = -1$,
34,3	„ 2„ + 200% H_2O	+ 6„ H_2O	- 0,2	$C = -1$,
25,0	„ 2„ + 300% H_2O	+ 4„ H_2O	0	$C = 0$.

Das erste Experiment gibt uns die Differenz zwischen Aufquellungs- und Auflösungswärme. Im zweiten sowohl, wie im dritten Experiment hat sich die Quellung schon abgespielt, und zeigt sich nur die Lösungswärme. Im vierten Experiment war das thermische Resultat gleich Null, was dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das Wasser des Colloids sich immer mehr dem flüssigen Zustande nähert, je grösser der Procentgehalt an demselben ist. Die spezifische Wärme des Endzustandes war so nahe gleich Eins, dass dieser Werth auch kurzweg zur Berechnung der Calorien eingesetzt wurde.

Bei einer anderen Reihe von Experimenten wurde trockene Gelatine mit steigenden Mengen Wasser bei 48° C. übergossen. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben, t ist die Temperatursteigerung.

Gelatine	4	2	2	2	2 g
Wasser	2	2	4	6	8 „
$t =$	$+ 3,5$	$+ 3$	$+ 2,1$	$+ 1$	$+ 0,5^{\circ}$.

Man erkennt auch aus allen diesen Zahlen, dass beim Lösen der Gelatine sich unzweifelhaft zwei einander entgegengesetzte thermische Prozesse abspielen.

Anschliessend an obige Versuche bestimmten wir noch die Menge Wasser w , welche 1 g Gelatine bei verschiedenen Temperaturen t in gleichen Zeiten (einer Stunde) aufzunehmen vermag. Es war für:

t	1	3—4	9	20	30.
w	2,43	3,2	3,48	6,28	9,48.

Bei 35° fand vollkommene Lösung statt, und schmolz die Gelatine sehr rasch. Wir fanden übrigens, entgegengesetzt den Angaben der Lehrbücher, z. B. von Beilstein, dass sich Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, wenn auch nur in sehr geringer Menge löst. Das von Gelatine, über der es längere Zeit gestanden hatte, abgegossene Wasser hinterliess beim Verdampfen einen deutlich verkohlenden Rückstand.

Versuche, die zur Bestimmung der latenten Schmelzwärme in der Weise angestellt wurden, dass man entweder die Erwärmungsgeschwindigkeit oder die Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelte, wenn ein mit wasserhaltiger Gelatine gefülltes Gefäss in eine Umgebung von constanter höherer oder tieferer Temperatur gebracht wurde, ergaben keine sicheren Resultate. Die Gelatine geht durch einen plastischen Zustand hindurch.

Gummi arabicum. — Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Das Gummi arabicum wurde als Pulver angewandt.

$x = 2$	$y = 10$	$t = + 1,4$	$C = + 9,0,$
$x = 2$	$y = 10$	$t = + 1,3$	$C = + 9,0.$

Die spezifische Wärme der Lösung war 0,93.

Zum Nachweise der negativen Lösungswärme wurde das Experiment so ausgeführt, dass der Hydratationsprocess durch mehrere empirische Versuche vom Lösungsprocess soviel als möglich gesondert wurde. Es stellte sich heraus, dass zur Hydra-

tation auf 2 g Gummi etwa 1 g Wasser zugesetzt werden musste, wobei sich Wärme entwickelte, und dass dann beim ferneren Zusatz von 4 g Wasser eine Temperaturerniedrigung von 2° stattfand oder $C = -0,6$ pro Gramm Gummi war. Die Auflösungswärme ist, wie ersichtlich, sehr gering im Vergleich zur Hydratationswärme.

Traganthgummi. — Er wurde als Pulver angewandt.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +1,9 \quad C = +10,3,$$

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +1,8 \quad C = +10,3.$$

Specifische Wärme 0,93.

Da der Traganthgummi sich sowohl bei niederen wie bei höheren Temperaturen nur wenig löst, so war es nicht möglich, eine negative Lösungswärme zu constatiren. Jedenfalls vermindert dieselbe die positive Hydratationswärme.

Dextrin. — Das angewandte Dextrin enthielt Spuren von Stärke. Für die Hydratationswärme ergab sich:

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +1,1 \quad C = 7,03,$$

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +1,2 \quad C = 7,65.$$

Im Mittel 7,34.

Specifische Wärme 0,91.

Die negative Lösungswärme wurde wie oben beim Gummi nachgewiesen. Auf 2 g Dextrin kam zur Hydratation weniger als 1 g Wasser, dabei entwickelte sich Wärme, und zeigte sich dann beim Zusatz von weiteren 4 g Wasser $t = -0,15^{\circ}$ und $C = -1,8$.

Stärke.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +0,8 \quad C = 6,90,$$

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = +0,7 \quad C = 6,19,$$

Mittel $C = 6,55$.

Specifische Wärme 0,97.

Um die negative Lösungswärme nachzuweisen, verfahren wir ganz wie beim Gummi arabicum. 1 g Stärke erforderte etwa 2 g Wasser zur Hydratation, und wurde dann auf Zusatz von weiteren 4 g Wasser $t = -0,2^{\circ}$ beobachtet oder $C = -1,2$ pro Gramm Stärke.

Gerbsäure. — Duvernoy fand die Lösungswärme dieses Colloids positiv, wir dagegen negativ.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = -0,4 \quad C = -2,2.$$

Specifische Wärme 0,95.

Gerstenzucker und Rohrzucker. — Gerstenzucker wird durch vorsichtiges Erhitzen und Schmelzen von raffiniertem Rohrzucker erhalten.

Gerstenzucker.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = + 1,4 \quad C = + 8,6,$$

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = + 1,4 \quad C = + 8,6.$$

Rohrzucker.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = - 0,5 \quad C_1 = - 2,8.$$

Der Gerstenzucker stellt eine amorphe Modification des Rohrzuckers dar; in der Lösung sind beide in der krystallinischen Form enthalten. Die Wärmemenge $C + C_1 = 11,5$ ist demnach die Umwandlungswärme von amorphem in krystallinischen Zucker. Diese ist hier wie in allen analogen Fällen positiv. Die krystallinische Modification stellt ja auch die stabilere Anordnung der Molecüle dar. Sie ist auch die dichtere. Der Rohrzucker hat ein specifisches Gewicht 1,5984, der Gerstenzucker 1,5122.

Weinsäure. — a) Rechtsweinsäure.

$$x = 1/2 \quad y = 10 \quad t = - 1,0^0 \quad C = - 25,37$$

b) Inactive Weinsäure wurde als amorphe Masse erhalten durch vorsichtiges Erhitzen der Rechtsweinsäure auf 170^0 C.

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = + 0,7 \quad C = + 5,42,$$

$$x = 2 \quad y = 10 \quad t = + 0,9 \quad C = + 6,43.$$

Im Mittel 5,92.

Auch hier gibt die amorphe Substanz eine positive, die krystallinische eine negative Wärmetönung. Die Umwandlungswärme beträgt ca. 32,2. Berthelot und Jungfleisch haben die vier Modificationen der krystallisirten Weinsäure untersucht und stets, wie wir, eine negative Wärmetönung bei der Lösung gefunden. Wie beim Rohrzucker ist auch hier die krystallisirte Weinsäure mit einem specifischen Gewicht 1,7617 dichter als die amorphe mit einem specifischen Gewicht 1,6321.

Kieselsäure. — Um zu bestimmen, ob die Coagulation der Kieselsäure unter Wärmeentwicklung vor sich geht oder nicht, wurde in folgender Weise verfahren. Waserglas wurde verdünnt; die Verdünnungswärme war negativ. Hierauf wurde durch sorgfältige Neutralisation mittelst Salzsäure Kieselsäure freigemacht und durch Zusatz von einer

Spur Ammoniak plötzlich coagulirt. Das letztere Phänomen wurde thermisch bestimmt. Es ergab sich bei den Versuchen $C = +12,2$ und $+11,8$ Calorien.

Danach ist die Coagulation der Kieselsäure mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Diese Wärmeentwicklung lässt sich auch beobachten, wenn man eine Lösung von Natriumsilicat durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und die Lösung so concentrirt nimmt, dass die Coagulation von selbst eintritt. Auch hierbei steigt bei der Coagulation die Temperatur. Hr. Thomsen¹⁾ konnte bei der Coagulation von Kieselsäurelösungen keine Temperaturerhöhung constatiren. Wir glauben dies dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass er Lösungen untersuchte, die, im Vergleich mit den von uns benutzten, sehr verdünnt waren, und dass seine Versuche etwa 20—30 Minuten dauerten, während bei uns die Coagulation fast momentan vor sich ging. Die Kieselsäuregelatine, die wir erhielten, enthielt deshalb auch viel weniger Wasser als die seinige, was ein schwer wiegender Factor ist.

Fasst man die Coagulation als eine Abscheidung des gelösten Körpers aus der Lösung auf, so hätte die hydratisirte Kieselsäure eine negative Lösungswärme. Rührt dieselbe aber, wie Grimaux will, von Condensation zweier Moleküle zu einem unter Wasserabscheidung her, der also z. B. bei Kieselsäure dem Process $2\text{Si}(\text{OH})_2 = \text{Si}_2(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ entspräche, so stellt die Coagulationswärme die dem angedeuteten chemischen Process entsprechende Wärmeentwicklung dar.

Eiweiss. — Es wurden Versuche sowohl mit frischem Eiweiss aus Eiern, als auch mit festem, löslichem Eiweiss, wie es in den Handel kommt, angestellt.

a) Eiweiss frischer Eier. Das Eiweiss eines Eies wog 22 g; die beobachtete Temperaturerhöhung bei der Coagulation desselben durch Essigsäure betrug $0,5^\circ$ oder $C = +12,1$ Cal.

Das Eiweiss eines anderen Eies wog 24 g; die beobachtete Temperaturerhöhung bei der Coagulation betrug $0,55^\circ$ oder $C = +12,4$ Cal.

b) Festes Eiweiss von Trommsdorff:

1. $x = 2$ $y = 10$ $t = +0,4$ $C = +2,8$.

1) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 1. p. 211. 1882.

Specifische Wärme 0,96.

Dieses Eiweiss wurde durch Zusatz von etwas Salpetersäure coagulirt, die Temperaturerhöhung betrug $0,4^{\circ}$, also pro Gramm Eiweiss die Hydratationswärme $C = + 2,3$ Cal.

2. $x = 2$ $y = 10$ $t = + 0,4$ $C = + 2,8$ Cal.

Diese Lösung wurde coagulirt mit Salpetersäure, die Temperaturerhöhung betrug $0,4^{\circ}$, also pro Gramm Eiweiss 2,9 Calorien.

Löste man aufgequollenes Eiweiss in Wasser, so trat bei der Lösung eine Temperaturerniedrigung von ca. $0,20^{\circ}$ ein.

Weichte man trocknes Eiweiss mit ganz wenig Wasser ein, sodass der Hydratationsprocess den Lösungsprocess weit überwog, so wurde eine Temperaturerhöhung von $3,0^{\circ}$ erzielt.

Der Lösungsprocess des festen Eiweisses ist also nicht ein einfacher Vorgang, sondern er verläuft ähnlich demjenigen bei der Gelatine. Erst tritt eine Hydratation mit Wärmeentwicklung ein, der dann die eigentliche Lösung mit negativem Wärmeeffect folgt.

Diese Erscheinung dürfte physiologisch von Bedeutung sein.

Guthrie hat angegeben, dass die Tension des Wasserdampfes bei Lösungen von Colloiden gleich derjenigen des reinen Wassers ist. Für höhere Temperaturen würde schon aus seinen eigenen Versuchen folgen, dass dies nicht der Fall ist, indem der Siedepunkt von Gelatinelösung höher liegt als der von reinem Wasser. Für niedrige Temperaturen war die Richtigkeit der Guthrie'schen Angabe schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil die Vereinigung von Wasser mit Gelatine z. B. mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist. Directe vergleichende Versuche mit Lösungen von Gummi arabicum und Wasser ergaben in der That für die Gummilösungen eine kleinere Spannkraft als für das reine Wasser.

Fassen wir das Resultat der obigen Versuche zusammen, so ergibt sich:

Die Lösung des trocknen Colloids setzt sich aus zwei Processen zusammen, 1. der Hydratation, die mit Wärmeentwicklung, 2. der Lösung, die mit Wärmebindung verbunden ist.

Leipzig, im August 1884.
