

Sol- und Gelzustand von Gelatinelösungen...

Von L. Arisz (Utrecht).

(Eingegangen am 2. März 1915.)

I. Gelatinierung.

Inhalt.

I. Kapitel: Sol-Viskosität und Temperatur.

- § 1. Methode.
- § 2. Aenderung der Gelatine-Glyzerinlösung bei höheren Temperaturen.
- § 3. Viskosität einer 10prozentigen Lösung bei Temperaturen unterhalb 65°.
- § 4. Schlüsse über die Ursache der Viskositätsänderungen.
- § 5. Einfluß der Vorgeschichte auf die Richtung der Viskositätsänderungen bei konstanter Temperatur.
- § 6. Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur in Lösungen verschiedener Konzentration.
- § 7. Verzögerte Gelatinierung bei niedriger Temperatur.
- § 8. Form der Viskositäts-Zeitkurve in Fällen, wo Gelatinierung auftritt.
- § 9. Einfluß von Ruhe und Bewegung der Lösung auf ihre Viskosität.

II. Kapitel: Tyndall-Phänomen und Temperatur.

- § 10. Methode.
- § 11. Aenderung der Intensität des Tyndall-Phänomens mit der Temperatur.
- § 12. Vergleichung der Beziehung zwischen Tyndall-Intensität und Temperatur in verschiedenen konzentrierten Lösungen.
- § 13. Ursache der Intensitätsänderungen des Tyndall-Phänomens.

III. Kapitel: Theoretischer Teil.

- § 14. Der Gelatinierungsprozeß.
- § 15. Vergleichung zwischen einer glyzerinösen und einer wässrigen Gelatinelösung.

I. Kapitel.

Sol-Viskosität und Temperatur.

§ 1. Methode.

Die Untersuchungen dieser ersten Abteilung wurden mit einer Lösung von Gelatine in Glycerin angestellt. Zu dieser Wahl wurde ich durch andere Untersuchungen über die Viskosität von Gelen¹⁾ veranlaßt. Reine käufliche Gelatine wurde während einiger Tage in strömendem Wasser gehalten, damit etwaige Verunreinigungen, wie Salze, aus ihr hinaus diffundieren könnten, und nachher in einem Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Dann wurde sie bei 50° — 60° in Glycerin mit einem spezifischen Gewicht von 1,176, welches also 32 Proz. Wasser enthielt, gelöst und schließlich wurde die Lösung filtriert. Jede der untersuchten Konzentrationen war in solcher Menge bereitet, daß für alle Versuche dieselbe Lösung dienen konnte. Störung durch Mikroorganismen war hierbei ausgeschlossen.

Die Viskosität der Gelatinesole wurde mit Ostwald'schen Viskosimetern bestimmt. Weil sehr verschiedene Viskositätswerte bestimmt werden sollten, benutzte ich einen Satz von 7 Viskosimetern, welche nur bezüglich der Kapillarweite voneinander abwichen ($\frac{1}{4}$ —2 mm). Für jede Bestimmung konnte durchweg ein solcher Apparat gewählt werden, bei dem die Durchlaufszeit nicht weniger als 2 Minuten betrug, aber auch nicht viel länger andauerte. Sie mußte nämlich stets möglichst kurz gewählt werden, da die Viskosität sich oftmals rasch ändert. Es hinderte jedoch nicht, wenn eine Bestimmung außerhalb solcher Perioden rascher Aenderung eine längere Zeit in Anspruch nahm.

Die zu untersuchende Lösung wurde ins Viskosimeter gebracht, dann irgend einer Vorbehandlung unterworfen und aufeinander folgenden Erwärmungen und Abkühlungen in verschiedenen temperierten Thermostaten ausgesetzt. Die Ergebnisse, welche mit verschiedenen Viskosimetern erhalten waren, konnten verglichen werden, da zuvor für jedes die relative Durchlaufszeit bestimmt war.

§ 2. Aenderung der Gelatine-Glyzerinlösung bei höheren Temperaturen.

Wenn man eine Gelatinelösung auf eine Temperatur bringt, welche in der Nähe von 100° liegt, so erfährt sie eine Aenderung, was u. a. daraus hervorgeht, daß ihre Viskosität abnimmt. Dauert die Erwärmung lange Zeit an, so verliert sich die Fähigkeit bei Abkühlung zu

¹⁾ Sol en Geltoestand van Gelatineoplossingen. Inaug.-Diss. (Utrecht 1914).

gelatinieren schließlich vollkommen. Die chemische Untersuchung hat gelehrt, daß die Gelatine dabei in eine Modifikation übergeht, die von Nasse β -Glutine genannt wurde, und die bei anhaltendem Kochen in einfachere Verbindungen zerlegt wird.¹⁾ v. Schroeder²⁾ hat gezeigt, daß man den Verlauf dieses Prozesses nach der Verringerung der Viskosität beurteilen kann. Er untersuchte ein-, zwei- und drei-prozentige Lösungen von Gelatine in Wasser und bestimmte ihre Viskosität bei 25°, nachdem er sie zuvor während verschieden langer Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt hatte und fand, daß die Aenderung der Gelatine dem Typus der monomolekularen Reaktionen folgt.

Die Bestimmungen, welche ich selbst an Gelatine bei höheren Temperaturen ausgeführt habe, sind in der Tabelle I zusammengestellt. Das Viskosimeter mit der zu untersuchenden Lösung wurde in einem Thermostat auf die Versuchstemperatur gebracht und dann von Zeit zu Zeit die Durchlaufszeit bestimmt.

Tabelle I.

Aenderung der Viskosität einer zehnprozentigen
Gelatine-Glyzerinlösung bei 65°—95°.

(Die Viskosität von Wasser bei 20° wurde als Einheit gewählt.)

Temperatur Grad	Zeit	Viskosität be- zogen auf Wasser von 20°	Viskosität bezogen auf den Anfangswert
95	nach 3 Minuten	71,0	1,00
	" 15 "	68,3	0,96
	" 30 "	65,4	0,92
85	nach 3 Minuten	100,1	1,00
	" 15 "	98,5	0,98
	" 30 "	97,5	0,97
75	nach 3 Minuten	147,0	1,00
	" 30 "	145,2	0,99
65	nach 3 Minuten	222,3	1,00
	" 24 Stunden	222,4	1,00

¹⁾ O. Hammarsten, Lehrbuch der Physiol. Chem., 5. Aufl. (Wiesbaden 1904), 63.

²⁾ P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß bei 95° schon nach kurzer Zeit bedeutende Aenderungen eingetreten sind, und daß bei 85° die Zersetzung viel langsamer verläuft; die Viskositätsverringering ist noch niedriger, falls man die Lösung auf 75° hält, und bei 65° kann sogar während 24 Stunden gar keine Aenderung beobachtet werden.

Betrachtet man, wie v. Schroeder¹⁾, die Viskositätsabnahme als Maß zur Beurteilung der chemischen Zerlegung, welche Gelatine bei höherer Temperatur erfährt, so folgt aus Tabelle I, daß ihre Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur ist. Während sie bei 95° so groß ist, daß die Eigenschaften der Lösung sich in kurzer Zeit stark ändern, nimmt sie beim Sinken der Temperatur rasch ab, und bei 65° ist eine Zerlegung nicht mehr aufzuweisen. Die Annahme liegt auf der Hand, daß diese Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen noch weiter geht, so daß man behaupten darf, daß unterhalb 65° in der Gelatine-lösung keine Aenderung stattfinden wird, welche sich auf den hier betrachteten chemischen Prozeß zurückführen läßt.

Noch auf eine andere Tatsache soll hier hingewiesen werden. Wenn man die Viskosität einer Lösung bei höherer Temperatur bestimmen will, soll man das tun, sobald die Lösung diese Temperatur angenommen hat. Wartet man damit einige Zeit, so kann man überzeugt sein, einen Wert zu finden, welcher sich auf eine Lösung mit einer ganz anderen Zusammensetzung bezieht, als man zu untersuchen beabsichtigte. Als Viskosität der zehnprozentigen Gelatine-Glyzerin-lösung muß man deshalb nehmen (vgl. Tabelle I):

Tabelle II.

Gleichgewichtsviskosität einer zehnprozentigen
Gelatine-Glyzerinlösung bei 95°—65°.

Temperatur Grad	Viskosität
95	71,0
85	100,1
75	147,0
65	222,3.

¹⁾ loc. cit. 84.

§ 3. Viskosität einer zehnprozentigen Lösung bei Temperaturen unterhalb 65°.

In § 2 ist gezeigt worden, daß die innere Reibung einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung stets dieselbe bleibt, so lange die Temperatur 65° beträgt. Aenderungen mit der Zeit kommen nicht nur bei höheren, sondern auch bei niedrigeren Temperaturen vor. Die chemische Zerlegung oberhalb 65° stellt einen irreversibelen Prozeß dar, so daß die Lösung ihre Anfangsviskosität niemals wiederbekommen kann. Die Aenderungen unterhalb 65° sind dagegen völlig umkehrbar. Man findet bei niedrigen Temperaturen zwar stets sehr verschiedene Werte, aber zu jeder Zeit genügt eine Erwärmung auf 65°, um der Lösung sofort dieselbe Viskosität zurückzugeben. Man kann deshalb diese Temperatur als geeigneten Ausgangspunkt nehmen, wenn man durch eine entsprechende Behandlung bestimmte Veränderungen hervorrufen will.

Wenn man eine Lösung längere Zeit in einer konstanten Temperatur läßt, werden die Aenderungen der Viskosität allmählich weniger umfangreich, so daß man den Eindruck bekommt, daß die Lösung sich einem Gleichgewichtszustande nähert. Um einen konstanten Wert zu erhalten, muß man jedoch ziemlich lange warten, bei 50° z. B. habe ich die Aenderungen während vier Tagen verfolgt, und obwohl sie stets geringer wurden, war der Endzustand noch nicht erreicht.

Eine andere Methode verdiente deshalb den Vorzug. Man kann zu einem Gleichgewichtszustand von zwei Seiten gelangen; man erhält dann auf der einen Seite eine Reihe zunehmender und auf der anderen eine Reihe abnehmender Werte, die sich allmählich nähern und schließlich zu demselben Zustande führen. Setzt man die Beobachtung nicht so lange fort, bis der Endzustand erreicht ist, so kennt man wenigstens zwei Grenzen, zwischen denen das Gleichgewicht liegt und man kann durch Verlängerung der Beobachtungsdauer diese Grenzen nach Belieben sich nähern lassen.

Es ergab sich, daß eine solche Annäherungsmethode zu dem gewünschten Erfolg führt und daß die Gelatinelösung wirklich zu jeder Zeit einem Gleichgewichtszustande zustrebt. In Fig. 1 findet man die Ergebnisse für 55°, 50° und 46°. Für jede Temperatur wurden zwei Kurven gezeichnet: eine, welche darstellt, wie die Viskosität zunimmt, wenn sie beim Erreichen der Temperatur einen kleineren Wert hat als im Gleichgewicht und eine, welche die Abnahme darstellt, wenn beim Erreichen der Temperatur ihr Wert größer ist. Jedes Paar Kurven zeigt eine Neigung, sich dem gleichen Punkt zu nähern; mittelst

graphischer Extrapolation kann man aus diesen Bestimmungen auf die Viskosität im Gleichgewichtszustand schließen. (Vgl. § 4.)

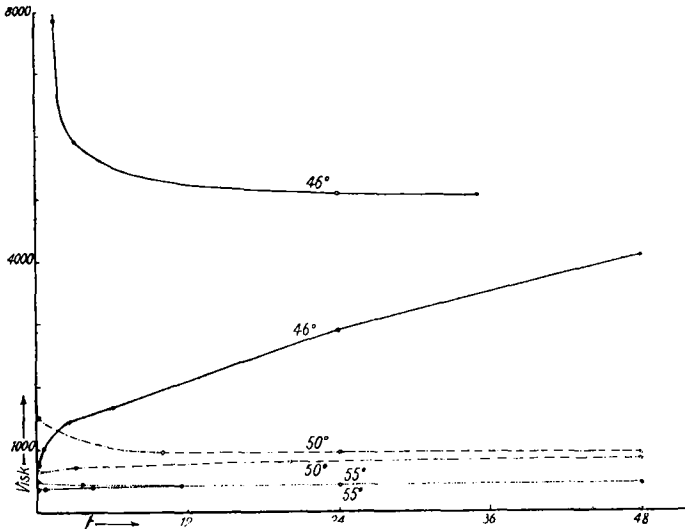


Fig. 1

Änderung der Viskosität einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 55°, 50° und 46°. Auf der Ordinate ist die Viskosität, wobei die Viskosität von Wasser bei 20° als Einheit genommen ist, auf der Abszisse die Zeit in Stunden eingetragen.

Wenn man eine auf 65° erwärmte Lösung auf 44° abkühlt, bleibt sie zwar noch mehrere Stunden flüssig, die Viskosität nimmt jedoch sehr stark zu und nach 24 Stunden ist sie so groß geworden, daß die Lösung nicht mehr durch das Viskosimeter fließt (Gelatinierung). In diesem Falle kann man also nur sagen, daß die Viskosität den zuletzt beobachteten Wert übersteigt (hier berechnet aus einer Durchlaufzeit von ungefähr drei Stunden).

Tabelle III.

Gleichgewichtsviskosität einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung zwischen 65° und 44°.

Temperatur Grad	Viskosität
65	222
55	415
50	ca. 950
47	< 4200
46	ca. 5000
44	> 30000

Die Ergebnisse der Fig. 1 sind in Tabelle III zusammengestellt und noch einige einseitige Annäherungen hinzugefügt. Diese Bestimmungen zusammen mit denen der Tabelle II ermöglichen es, in ein Koordinaten-System mit der Temperatur auf der Abszisse und der Viskosität auf der Ordinate den Verlauf der Gleichgewichtslinie zwischen 95° und 44° zu zeichnen. (Fig. 2.)

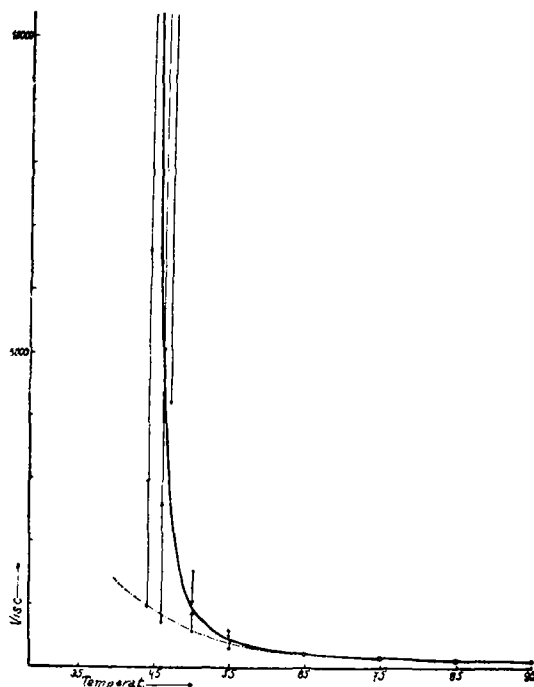


Fig. 2

Gleichgewichtsviskosität einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei Temperaturen zwischen 95° und 44° .

Auf der Abszisse die Temperatur.

Auf der Ordinate die Viskosität.

Die Aenderungen der Viskosität bei konstanter Temperatur sind durch Linien parallel der Ordinate dargestellt. Die Pfeile zeigen die Richtung der beobachteten Aenderungen, sie fangen an beim ersten bei der betreffenden Temperatur gefundenen Wert; die Spitze gibt den Endpunkt an, bis wohin die Aenderungen verfolgt wurden. Die Gleichgewichtslinie, welche im offenen Raum zwischen den Pfeilen gezogen ist, hat eine allmähliche Krümmung, welche anzeigt, daß die Viskositätsänderung pro Grad Temperaturunterschied um so größer ist, je niedriger die

Temperatur ist. Besonders zwischen 45° und 44° ist die Zunahme riesig, sie schließt sich jedoch derjenigen bei den nächst höheren Temperaturen an. Während die Krümmung der Gleichgewichtslinie zwischen 95° und 55° ganz gering ist, fängt sie darunter an erheblich zu werden. Es scheint derselbe Prozeß, der bei 44° die große Viskositätszunahme, welche mit der Gelatinierung zusammengeht, verursacht, auch schon bei 55° , obwohl in viel kleinerem Maße, aufzutreten.

In Fig. 2 ist noch eine zweite, punktierte Linie gezeichnet, welche die Anfangspunkte der Pfeile verbindet und also darstellt, welche Viskosität die Lösung, sofort nachdem sie von 65° auf die bezügliche Temperatur abgekühlt ist, hat. Diese zeigt einen einfachen Verlauf, der noch unterhalb 44° bestimmt werden kann und es ergibt sich daraus, daß der Anfangswert auf einfache Art von der Temperatur abhängt. Für die Bedeutung der punktierten Linie vgl. § 4.

§ 4. Schlüsse über die Ursache der Viskositätsänderungen.

Die Beziehungen zwischen Temperatur und Viskosität der Gelatinelösungen sind ziemlich verwickelte. An erster Stelle besteht zwischen ihnen ein direkter Zusammenhang, indem hier wie überall die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt. Aber außerdem kann diese Temperaturvariation eine Aenderung im Innern der Gelatinelösung veranlassen, die nicht in einem Augenblick abläuft, sondern zu ihrem Zustandekommen eine längere Zeit braucht und sich eben in Viskositätsänderungen bei konstanter Temperatur äußert. Man könnte sich denken, daß dies darauf beruht, daß eine weniger viskose Form der Gelatine in eine viskosere übergeht oder umgekehrt. Im III. Kapitel wird die Natur dieses Ueberganges näher betrachtet werden.

Diese Verhältnisse werden durch Fig. 3 verdeutlicht. Wir setzen voraus, daß das Konzentrationsverhältnis zwischen Gelatine und Wasser konstant bleibt. Je nach dem inneren Zustand hat die Lösung bei der Temperatur T_1 eine andere Viskosität; sie muß also in den verschiedenen Fällen durch verschiedene Punkte der Ordinate von T_1 vorgestellt werden.

Hier sind als Beispiele die vier Punkte a, b, c und d gewählt. Wenn man die Lösung, welche bei T_1 die Viskosität a hat, bis T_2 abkühlt, ohne daß sich in der Form der Gelatine irgend etwas ändert, so wird sie eine Viskositätsreihe durchlaufen, welche durch a—a' vorgestellt wird, so daß bei T_2 a' die Viskosität angibt. In derselben

Art kann man durch die anderen Punkte die Kurven $b-b'$, $c-c'$ und $d-d'$ ziehen, welche dieselbe Bedeutung haben. Sie brauchen zwar nicht einander parallel zu sein, können einander aber auch nicht schneiden. Wenn man annimmt, daß die Viskosität in b größer ist als in a , weil im ersten Falle mehr von einem stark viskosen Stoffe anwesend ist, dann muß dieser Stoff auch bei allen anderen Temperaturen die Viskosität erhöhen.

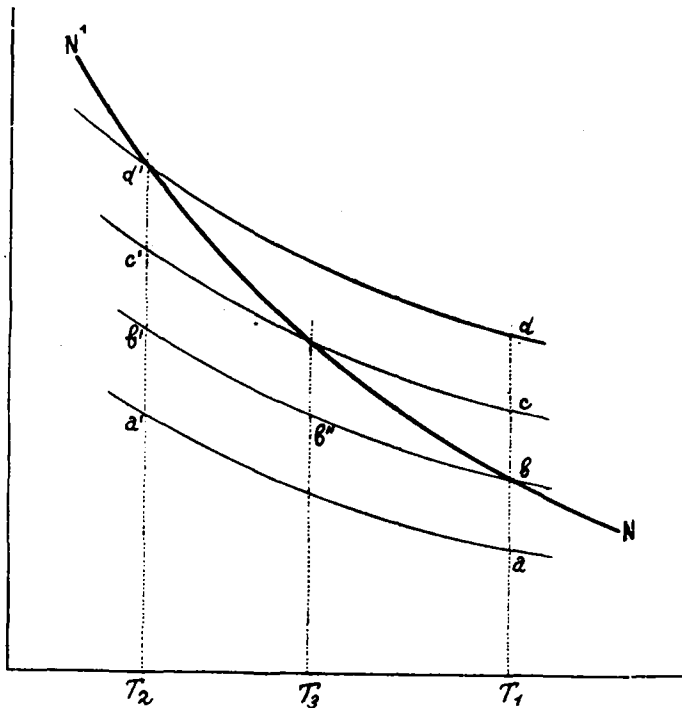


Fig. 3

Wenn man eine Lösung während einiger Zeit bei derselben Temperatur bewahrt, ändert sich durchwegs die innere Zusammensetzung, weil sich das innere Gleichgewicht einstellt und erst, wenn das erreicht ist, wird die Lösung weiter unverändert bleiben. Bei T_1 sei das z. B. der Fall, wenn die Viskosität b erreicht ist, und bei T_2 in d' . Ist die Viskosität bei einer Temperatur kleiner als der Gleichgewichtswert, so wird sie eine Neigung haben, zu wachsen: das ist der Fall, wenn sie bei T_1 durch a und bei T_2 durch a' , b' oder c' vorgestellt wird; hingegen wird sie abnehmen, wenn sie den Gleichgewichtswert übertrifft, wie das bei T_1 in c oder d , und bei T_2 oberhalb d' der Fall ist.

Durch b und d' ist die Linie $N-N'$ gezogen. Ihre Richtung ist eine solche, daß sie in allen ihren Punkten gerade so wie in b und n d' die Viskosität bei den bezüglichen Temperaturen in dem Augenblicke angibt, wo sich in der Lösung das innere Gleichgewicht eingestellt hat. Sie muß demzufolge alle Kurven der Gruppe $a-a'$, $b-b'$ usw. schneiden und stellt die Gleichgewichtslinie dar.

Die verschiedenartige Bedeutung der Linie $N-N'$ auf der einen und der Gruppe $a-a'$ usw. auf der anderen Seite fällt in die Augen, wenn man auf die Geschwindigkeit des Uebergangs von T_1 zu T_2 achtet. Findet er unendlich langsam statt, so kann sich in jedem Augenblicke das Gleichgewicht einstellen und wird die Viskositätsänderung durch eine Bewegung längs $N-N'$ vorgestellt. Macht man die Abkühlung von T_1 zu T_2 unendlich rasch, so bleibt die innere Zusammensetzung dieselbe und wird die Linie $a-a'$ eingehalten. Beide Kurvengruppen können unter diesen Umständen von rechts nach links, wie auch umgekehrt durchlaufen werden.

Wenn sich das Gleichgewicht praktisch nicht sehr rasch einstellt, so bringt eine Temperaturvariation mit sich, daß die Lösung sich nicht mehr im Gleichgewichte befindet, auch wenn dies ursprünglich der Fall war, so daß die Viskositätsänderung anhält, trotzdem die Temperatur sich nicht weiter ändert. Ob sie zu- oder abnimmt, hängt ausschließlich vom inneren Zustande ab, welcher nach der Temperaturänderung besteht. Ohne Bedeutung ist, ob die betreffende Temperatur durch Erwärmung oder Abkühlung erreicht wurde. In einer Lösung, welche bei T_3 die Viskosität b'' hat, wird diese bei konstant bleibender Temperatur zunehmen, gleichviel ob sie durch Abkühlung von T_1 aus dem Zustande b , oder durch Erwärmung von T_2 aus dem Zustande b' auf T_3 gebracht wurde.

Die Aenderungen in der Gelatinelösung folgen diesem Schema ganz genau. Die Gleichgewichtslinie $N-N'$ ist in § 3 bestimmt als die Grenze, welcher bei jeder Temperatur die Viskosität sich nähert, wenn sie durch einen Punkt oberhalb oder unterhalb dieser Linie vorgestellt wird. Der Linie $b-b'$ entspricht in Fig. 2 die punktierte Linie, die angibt, welche Viskosität die Lösung bei den verschiedenen Temperaturen hat, sofort nachdem sie von 70° , wo sie sich im Gleichgewicht befand, darauf abgekühlt war.

Das vorhergehende berechtigt uns, über den Prozeß in der Gelatinelösung, der uns wesentlich noch unbekannt ist (vgl. III. Kapitel), schon einige Schlüsse zu ziehen. Erstens ist es ein reversibler Prozeß, denn die Tatsache, daß man sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme

der Viskosität beobachten kann, beweist, daß der zu Grunde liegende Prozeß nach beiden Richtungen verlaufen kann.

Zweitens findet man, daß stets das innere Gleichgewicht, bei welcher Temperatur es sich auch immer eingestellt haben mag, durch eine Erwärmung oder Abkühlung beseitigt wird; es braucht dabei nicht eine bestimmte Temperatur überschritten zu werden, so daß man annehmen muß, daß die innere Zusammensetzung sich kontinuierlich mit der Temperatur ändert.

Ein dritter Schluß kann aus der Fig. 1 gefolgert werden; während, wie erwähnt, bei 65° der Endzustand sofort erreicht wird, tritt dieser bei 55° erst nach etwa 6 Stunden ein. Bei 50° nähern sich die an- und absteigenden Kurven noch langsamer, so daß bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ungefähr 4 Tage hingehen, und bei 46° sind die Aenderungen auch nach dieser Zeit noch nicht zu Ende; man sieht also, daß die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, stark von der Temperatur abhängt; je niedriger die Temperatur ist, um so mehr Zeit wird beansprucht.

Da zum Einstellen des inneren Gleichgewichts bei 65° nur einige Minuten nötig sind, darf man wohl annehmen, daß bei höheren Temperaturen sicher nicht mehr Zeit erforderlich sein wird. Die Viskositätswerte, welche bei 75° , 85° und 95° (§ 2) wenige Minuten nachdem die betr. Temperatur erreicht war, gefunden wurden, können somit als Gleichgewichtswerte betrachtet werden. Als solche sind sie bei der Zusammenstellung der Fig. 2 auch schon verwendet.

§ 5. Einfluß der Vorgeschichte auf die Richtung der Viskositätsänderungen bei konstanter Temperatur.

Während frühere Forscher ihre Aufmerksamkeit vorwiegend auf das Ansteigen der Viskosität richteten, habe ich auch das umgekehrte Verhalten öfters untersucht. Zum Hervorrufen der erstgenannten Erscheinung genügt es, die Gelatinelösung vorher auf eine höhere als die Untersuchungstemperatur zu erwärmen. Wenn man hingegen die Viskosität allmählich heruntergehen lassen will, muß man die Lösung zuvor einige Tage bei einer Temperatur bewahren, die niedriger ist als die, welche für die Beobachtung gewählt wurde. Wenn man z. B. eine zehnprozentige Gelatine-Glyzerinlösung bei 35° gelatinieren läßt, und weiter 2 Tage bewahrt, wird sie bei Erwärmung auf 46° nicht sofort flüssig; während der ersten Stunde bleibt sie ein Gel, geht dann in eine äußerst zähe Masse über, die mehrere Stunden

zum Durchlaufen durchs Viskosimeter brauchen würde, und erst nach 4 Stunden ist sie leichter bewegbar; die Viskositätsabnahme dauert aber noch lange an. (Vgl. Fig. 1.)

Man kann in solchen Versuchen die Lösung nicht bei jeder niedrigeren Temperatur bewahren, auch die Dauer ist nicht ohne Belang. Das geht aus dem folgenden hervor.

Es wurde schon beschrieben, daß unsere Lösung bei 44° gelatinisiert; d. h. also bei 44° ist sie im Gleichgewicht ein Gel. Wenn man die auf 70° erwärmte Lösung auf 35° bringt und sie dann sofort nach stattgefundenener Gelatinierung auf 44° erwärmt, bleibt sie nicht fest, sondern verflüssigt sich wieder sofort. Wird die Lösung weiter auf dieser Temperatur gehalten, so nimmt die Viskosität in derselben Weise, wie dies in § 3 bei der von 70° direkt auf 44° gebrachten Lösung beschrieben worden ist, zu, und findet Gelatinierung statt. Bei Erwärmung von 35° auf 44° beobachtet man hier also erst Verflüssigung und dann wieder Gelatinierung.

Wenn die gleiche Gelatinelösung nach ihrer Gelatinierung bei 35° längere Zeit bei dieser Temperatur bewahrt wird, hat die Erwärmung eine andere Wirkung. Jetzt tritt die Verflüssigung nicht auf und bleibt die Lösung bei 44° weiter ein Gel.

Ein ähnliches Verhalten findet man, wenn man die Lösung anstatt auf 35° auf 20° abkühlt. Wenn man sie sofort nach Gelatinierung bei 20° wieder auf 44° bringt, wird sie unmittelbar flüssig; aber während ein zweitägiger Temperaturstand von 35° genügt, um die Verflüssigung der Lösung bei Erwärmung auf 44° zu verhindern, wird dafür bei 20° eine viel längere Zeit beansprucht. Eine Lösung, welche 5 Tage auf 20° geblieben war, wurde, sobald sie auf 44° gebracht war, auch noch flüssig, war aber sehr zähe. Ein zweiwöchiger Temperaturstand von 20° genügte jedoch, um die Erwärmung auf 44° ohne Verflüssigung zu bewirken.

Bei der Temperatur des Eisschranks findet man wieder dasselbe. Auch hier findet bei Erwärmung auf 44° zuerst Verflüssigung und später wieder Gelatinierung statt. Dieses Verhalten bleibt aber stets dasselbe, mag auch die Lösung noch so lange im Eisschrank bewahrt worden sein.

Wenn sich in diesen Versuchen ein altes Gel anders verhält als ein frisches, weist das darauf hin, daß beim Altern irgend eine Aenderung zustande gekommen ist. Wenn ein Gel altert, ändert sein innerer Zustand sich derartig, daß die Lösung bei 44° nur ein Gel sein kann; wenn ein Sol bei 44° altert, ändert sein innerer Zustand sich gleich-

falls so, daß die Lösung nur ein Gel sein kann. Offenbar führt die Aenderung im Sole bei 44° und die Aenderung im Gele bei niedrigerer Temperatur zu demselben Resultat und sind beide ihrem Wesen nach gleich. Man darf also erwarten, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur, welche bei Solen gefunden ist, bei Gelen noch weiter geht. Das ist wirklich der Fall; damit ein Sol sich bei 44° so ändert, daß es fest wird, braucht es weniger als einen Tag, für eine gleich große Aenderung braucht ein frisch gelatinisiertes Gel bei 35° etwa 2 Tage und bei 20° etwa 2 Wochen. Bei 0° ist die Reaktionsgeschwindigkeit dermaßen herabgesetzt, daß eine Aenderung nur kaum wahrnehmbar ist.

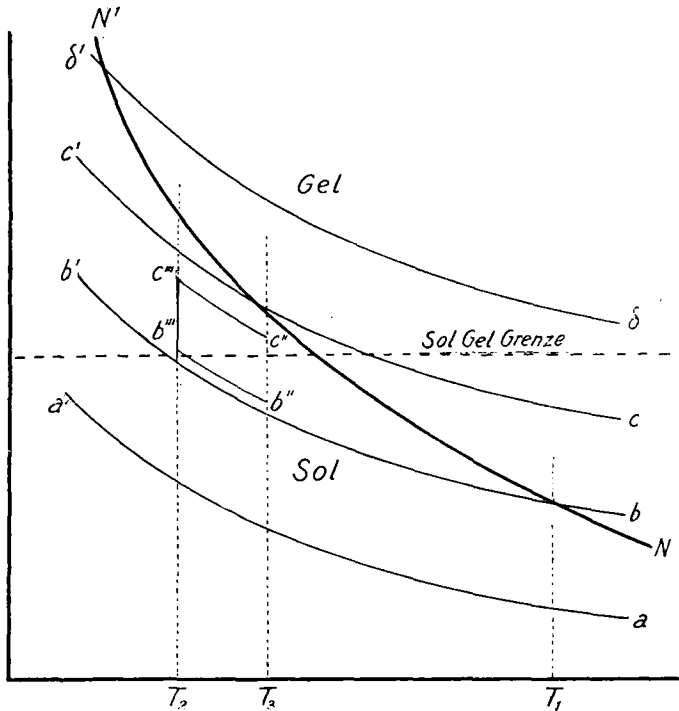


Fig. 4

Man kann sich von diesen Verhältnissen am bequemsten eine Vorstellung bilden, wenn man von den Eigenarten der Gelatinierung an sich absieht und ein Gel als eine Lösung mit sehr großer Viskosität betrachtet. Man kann dann einen Grenzwert der Viskosität feststellen, unterhalb dessen die Lösung ein Sol und oberhalb dessen sie ein Gel genannt wird (Fig. 4). Die Figur ist wieder schematisch

gehalten; auf der Abszisse ist die Temperatur, auf der Ordinate die Viskosität eingetragen. Die der Abszisse parallele Linie, Sol-Gel-Grenze, trennt die Figur in zwei Teile; wird die Viskosität einer Lösung durch einen Punkt unterhalb dieser Linie vorgesteld, so ist die Lösung ein Sol; geschieht dies durch einen Punkt oberhalb, so ist die Lösung ein Gel.

Die Kurven $a-a'$, $b-b'$ usw. stellen hier, wie in Fig. 3, die Beziehung zwischen Temperatur und Viskosität für Lösungen vor, die alle die gleiche Konzentration, aber eine verschiedene innere Zusammensetzung haben. Die Kurve $N-N'$ ist auch hier die Gleichgewichtslinie. Die Viskosität einer Lösung, welche sich bei 70° (T_1) im Gleichgewicht befindet (b), folgt bei rascher Abkühlung bis zu 35° (T_2) der Linie $b-b'$, so daß sie anfänglich bei 35° durch b''' vorgesteld wird, welcher Punkt unterhalb der Gleichgewichtslinie liegt. Bei zweitägigem Temperaturstand von 35° nähert sich die innere Zusammensetzung langsam dem Gleichgewicht, so daß die Viskosität wächst. Die Lösung ist dann gelatinisiert und der darstellende Punkt liegt also oberhalb der Sol-Gel-Grenze. Wenn man die Lösung in dem Augenblicke, wo ihre Viskosität c''' geworden ist, auf 44° erwärmt, wird die durch c''' gezogene Linie für konstante innere Zusammensetzung annähernd befolgt. Diese schneidet die Ordinate für 44° (T_3), noch ehe sie ins Solgebiet übertritt; die Lösung verflüssigt sich bei dieser Erwärmung also nicht und kann auch später sich nicht mehr verflüssigen, da der Gleichgewichtszustand ein Gel ist.

Wenn man die Lösung nur kurz auf 35° läßt, ändert sich der innere Zustand natürlich viel weniger stark; findet die Erwärmung statt, sobald die Gelatinierung eingetreten ist, so weicht die Linie, welche jetzt die Viskositätsänderung darstellt, von $b'-b$ nicht viel ab, so daß bei 44° (T_3) der Zustand ungefähr derselbe ist, wie dann, wenn die Lösung von 70° nur bis dahin abgekühlt wäre. Die Sol-Gel-Grenze wurde bei dieser Erwärmung also überschritten und die Lösung hat sich verflüssigt. Beim weiteren Bewahren bei 44° muß die Viskosität entsprechend $b''-c''$ zunehmen, bis die Gleichgewichtslinie $N-N'$ erreicht ist. Dabei findet zum zweiten Male eine Kreuzung mit der Sol-Gel-Grenze statt und kommt man wieder ins Gebiet der gelatinisierten Lösungen zurück.

§ 6. Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur in Lösungen verschiedener Konzentration.

Dieselbe Methode, welche bei der zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung für die Untersuchung nach der Beziehung von Viskosität

und Temperatur sich bewährt hatte, wurde auch für andere Konzentrationen angewandt. Die Beobachtungen wurden an einer einprozentigen und einer fünfprozentigen Lösung angestellt.

Oberhalb 70° wurde die Viskosität bestimmt, sobald die Lösung die betreffende Temperatur angenommen hatte. Die irreversible chemische Zersetzung der Gelatine, welche dann so ausgeprägt ist (vgl. § 2), kann also nicht zu störenden Fehlern geführt haben. Bei 70° bleibt der Zustand lange Zeit unverändert, so daß man behaupten kann, daß bei der einprozentigen und der fünfprozentigen Lösung unterhalb dieser Temperatur ebensowenig, wie bei der zehnprozentigen irgendwelche Aenderungen auftreten, die auf der irreversiblen Umwandlung der Gelatine beruhen.

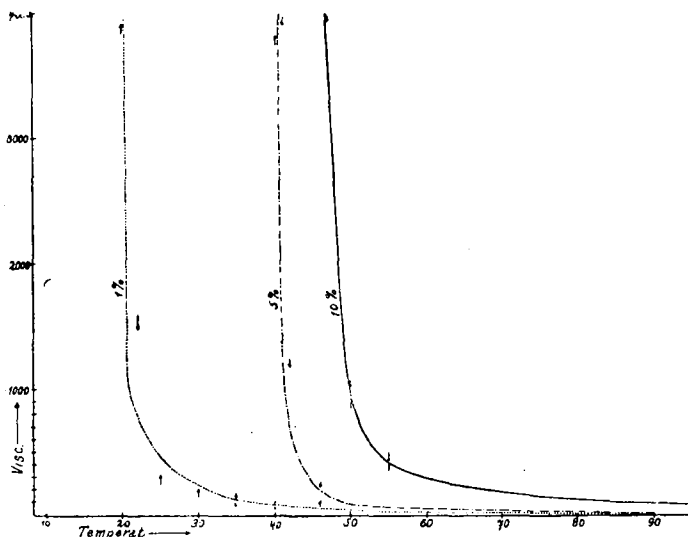


Fig. 5

Gleichgewichtviskosität einer zehnprozentigen, fünfprozentigen und einprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung zwischen 95° und 20° .

Auf der Abszisse die Temperatur.

Auf der Ordinate die Viskosität.

Zeitliche Aenderungen der Viskosität treten stets bei Temperaturänderungen unterhalb 70° auf. Je nach der Vorgeschichte findet man eine Zu- oder eine Abnahme, aus welcher man auf die Gleichgewichtviskosität schließen kann. Die Beobachtungen sind in Fig. 5 zusammengestellt. Zur besseren Uebersicht ist die zehnprozentige Lösung hier noch einmal aufgenommen. Die kleinen Pfeile stellen die Richtung der beobachteten Viskositätsänderungen dar und ihre Spitze den Punkt,

wo die Beobachtung abgebrochen wurde. Aus der Figur sieht man sofort, daß eine einfache Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration nicht besteht, höchstens wäre sie bei den höheren Temperaturen zu finden. Die Viskosität nimmt auf den Gleichgewichtslinien mit dem Heruntergehen der Temperatur langsam zu bis zu einem für jede Konzentration typischen Temperaturgebiet, was aus der leichten Krümmung zu ersehen ist. Dann fängt eine stärkere Krümmung an, und zwar in der zehnprozentigen Lösung bei ca. 55°, in der fünfprozentigen Lösung bei ca. 50° und in der einprozentigen Lösung bei ca. 30°. Die Krümmung wird unterhalb dieser Grenze rasch stärker, bis endlich ein Grad Temperaturunterschied bewirkt, daß die Viskosität nicht mehr mit dem Viskosimeter bestimmt werden kann und die Lösung in den Gelzustand übergeht.

Tabelle IV.

Beziehung zwischen der Krümmungsstärke der Viskosität-Temperaturkurven und der Gelatinierungstemperatur.

Konzentration	Anfang der stärkeren Krümmung bei	Gelatinierung zwischen
10 Proz.	55 Grad	45 Grad u. 44 Grad
5 "	50 "	41 " " 40 "
1 "	30 "	21 " " 20 "

Die Geschwindigkeit, womit in verschiedenen konzentrierten Lösungen die Gelatinierung bei den höchsten Temperaturen, wobei sie zustande kommen kann, auftritt, ist um so geringer, je niedriger jene Temperatur ist. Die zehnprozentige Lösung braucht bei 44° einen Tag um in den festen Zustand überzugehen, die fünfprozentige Lösung bei 40° vier Tage und die einprozentige Lösung bei 20° zwei Wochen.

§ 7. Verzögerte Gelatinierung bei niedriger Temperatur.

Auch der folgende Versuch ist geeignet, um den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Prozesse in Gelatine-Glycerinlösungen zu zeigen.

Es werden einige Lösungen von Gelatine in Glycerin mit verschiedenen Konzentrationen von 2 bis $\frac{1}{3}$ Proz. hergestellt. Mit jeder Lösung werden zwei Reagenzröhrchen gefüllt, so daß man zwei Reihen

Röhrchen erhält, die einander völlig gleich sind. Sie werden alle fünf Minuten auf 70° erwärmt; die eine Reihe kommt dann in den Eisschrank (bei etwa 2°), die andere in einen Thermostat von 20° . Während der nächsten Stunden ist in allen Röhrchen die Lösung flüssig, nur das Röhrchen, welches die zweiprozentige Lösung enthält, die im Eisschranke aufbewahrt ist, kann umgekehrt werden, ohne daß der Inhalt seine Form ändert. Man kann das als Kriterium betrachten, daß Umwandlung in ein Gel stattgefunden hat. Die anderen Lösungen sind alle mehr oder weniger zähflüssig, je nach ihrer Konzentration, und zwar in der Kälte mehr als bei 20° .

Der Zustand dieser Lösungen bleibt nicht stets gleich. Schon nach kurzer Zeit (drei Stunden) ist die zweiprozentige Lösung bei 20° auch in den Gelzustand übergegangen; die Viskosität der weniger konzentrierten Lösungen nimmt während der folgenden Tage langsam zu, wobei die $1\frac{1}{2}$ prozentigen und einprozentigen Lösungen am dritten bzw. achten Tage so zähe geworden sind, daß sie beim Umkehren der Röhrchen keine Formänderung mehr zeigen. Die $\frac{3}{4}$ prozentige Lösung ist nach 14 Tagen noch flüssig; die Grenze zwischen den bei 20° gelatinierenden und den dabei nicht gelatinierenden Lösungen liegt somit zwischen 1 und $\frac{3}{4}$ Proz.

Tabelle V.

Beziehung zwischen Konzentration und Gelatinierung bei 20° und 2° .

+ heißt gelatinisiert; — heißt nicht gelatinisiert.

20°									
Konz.	1er	2er	3er	4er	5er	6er	7er	8er ...	14er Tag
2 Proz.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$1\frac{1}{2}$ „	—	—	+	+	+	+	+	+	+
1 „	—	—	—	—	—	—	—	+	+
$\frac{3}{4}$ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2°									
Konz.	1er	2er	3er	4er	5er	6er	7er	8er ...	14er Tag
2 Proz.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$1\frac{1}{2}$ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{3}{4}$ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In den im Eisschrank bewahrten Röhrchen kommt keine so große Aenderung vor. Die Viskosität scheint in allen den Wert des ersten Tages beizubehalten. Die Grenze zwischen den bei 20° gelatinierenden und den dabei nicht gelatinierenden Lösungen liegt demnach zwischen 2 und 1½ Proz.

Das Ergebnis dieses Versuchs ist in der Tabelle V zusammengefaßt.

Entgegen der gewöhnlichen Erfahrung, daß eine Gelatinelösung bei höherer Temperatur ein Sol und bei niedriger ein Gel ist, findet man hier das umgekehrte Verhalten. Sowohl die 1½prozentige wie auch die einprozentige Lösung sind bei 20° fest und bei 2° flüssig. Die Ursache liegt in der Trägheit der Gelatinierungsvorgänge in Gelatine-Glyzerinlösungen. Bei 20° brauchen sie schon eine ziemlich lange Zeit, aber bei 2°, wo sie, der Erwartung nach, noch stärker sein müssen, verlaufen sie so langsam, daß der Anfangszustand scheinbar unverändert beibehalten wird.

§ 8. Form der Viskosität-Zeitkurve in Fällen, wo Gelatinierung auftritt.

Als Typus der zeitlichen Aenderungen der Viskosität einer Gelatinelösung ist bisher eine einfache Kurve betrachtet worden, die in Fig. 1 dargestellt wurde. In einigen Fällen ist der Verlauf jedoch ein anderer, und zwar dann, wenn man die Lösung bei einer Temperatur untersucht, wo sie schließlich in ein Gel übergeht. In Fig. 6 findet man die Kurve, welche die zeitlichen Aenderungen der Viskosität einer zehnprozentigen Lösung bei 44° vorstellt, zum Vergleich mit den früheren Kurven, die sich auf 46° und höher beziehen, Fig. 7 zeigt die Kurve bei einer fünfprozentigen Lösung, und zwar bei 40°, wo die Lösung im Gleichgewichte ein Gel, und bei 46°, wo sie im Gleichgewichte ein Sol ist¹⁾. Anstatt allmählich abzunehmen, wird die Viskositätszunahme stets rascher und steigt so sehr, daß schließlich die Bestimmungen nicht mehr ausführbar sind und Gelatinierung aufgetreten ist. Dieser Verlauf weist nicht auf allmähliche Näherung zum Gleichgewichtszustand.

In Fig. 6 und 7 zeigen die Kurven noch eine zweite Krümmung auf, und zwar in den ersten Stunden, nachdem die Untersuchungs-

¹⁾ Eine ähnliche Kurve ist von Wo. Ostwald unter Zugrundelegung der v. Schroeder'schen Untersuchungen gezeichnet. Vgl. Grundriß der Kolloidchemie I. 2. Aufl. (Dresden 1911), 192.

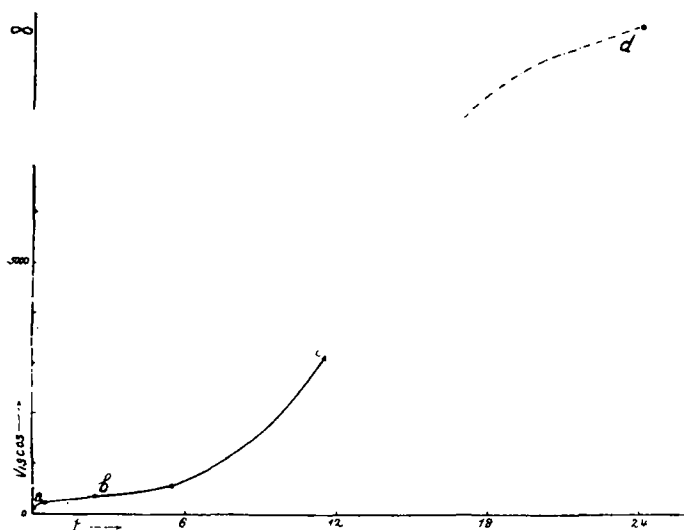


Fig. 6

Änderung der Viskosität mit der Zeit in einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 44°. Gelatinierung.

Auf der Abszisse die Zeit in Stunden, auf der Ordinate die Viskosität.

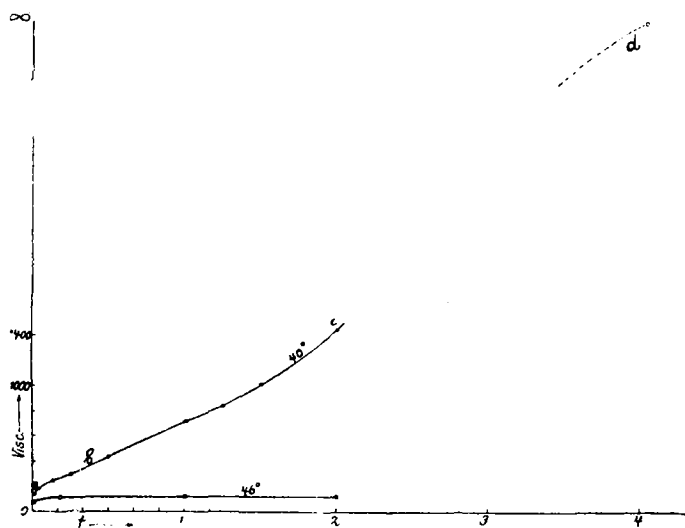


Fig. 7

Änderung der Viskosität mit der Zeit in einer fünfprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 46° und 40°. Gelatinierung.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen, auf der Ordinate die Viskosität.

temperatur erreicht wurde. Sie ist der erstgenannten entgegengesetzt und stimmt mit den Kurven, welche sich auf Temperaturen, wobei der Solzustand erhalten bleibt, beziehen, überein.

Man kann nicht annehmen, daß der Prozeß in der Lösung, der der starken Viskositätszunahme zugrunde liegt, unbestimmt weiter geht, auf die Dauer wird ein konstanter Zustand erreicht¹⁾. Die rasche Viskositätszunahme geht also einmal zu Ende, so daß noch eine dritte Krümmung bestehen muß, wodurch die Richtung der Kurve sich derjenigen der Abszisse nähert. Die Kurven der Fig. 6 und 7 weisen also hintereinander eine Krümmung a-b zur Abszisse konkav, eine Krümmung b-c zur Abszisse konvex, und schließlich eine Krümmung c-d wieder zu der Abszisse konkav verlaufend auf. Diese letzte ist in den Figuren durch eine punktierte Linie angegeben, weil ihr Verlauf nicht experimentell festgestellt ist. Die Ordinate wurde unterbrochen, um hervortreten zu lassen, daß der Punkt, der für die Viskosität nach 24 Stunden bzw. 4 Tagen angegeben wurde, mit der Viskosimetermethode nicht bestimmt werden konnte.

Die Uebereinstimmung zwischen der ersten a-b Krümmung und der einfachen normalen Krümmung der Fig. 1 läßt es als ziemlich sicher erscheinen, daß beiden derselbe Prozeß zugrunde liegt; bei der Gelatinierungstemperatur übt aber, sobald dieser Prozeß einige Zeit vor sich gegangen ist, ein anderer Faktor einen überwiegenden Einfluß auf die Viskosität aus, und zwar derart, daß die Lösung bald nicht mehr durch das Viskosimeter bewegt werden kann.

§ 9. Einfluß von Ruhe und Bewegung der Lösung auf ihre Viskosität.

In den vorhergehenden Paragraphen ist bei der Uebersicht des Temperaturgebietes zwischen 70° und 44°, wo die zehnprozentige Lösung nur als Sol bestehen kann, die Aufmerksamkeit ausschließlich auf jene Viskositätsänderungen hingelenkt worden, welche mit Temperaturänderungen in Beziehung stehen. Es kommen jedoch auch solche vor, die nicht auf Variationen der Temperatur beruhen können. Wenn man bei einer Lösung, die man einige Zeit in Ruhe gelassen hat, einige Viskositätsbestimmungen nacheinander macht, findet man das erste Mal eine um ein wenig größere Durchlaufszeit. Ein Beispiel davon gibt die folgende Tabelle.

¹⁾ Vgl. L. Arisz, Sol en Geltoestand van gelatineoplossingen. Inaug.-Diss. (Utrecht 1914), 37-61.

Tabelle VI.

Aenderung der Viskosität einer zehnprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung, indem sie durch das Viskosimeter fließt.

Zeit nachdem die Lösung auf 50° gebracht wurde	Durchlaufszeit			
	1. Beobach- tung	2. Beobach- tung	3. Beobach- tung	4. Beobach- tung
nach 0 Stunden	3' 53,0"			
" 24 "	4' 40,0"	4' 38,0"	4' 36,2"	4' 36,4"
" 48 "	4' 59,0"	4' 57,4"	4' 56,0"	
" 96 "	5' 25,0"	5' 22,4"		

Ohne jetzt die allmähliche Zunahme während dieser vier Tage in Betracht zu ziehen, sei die Aufmerksamkeit auf den Unterschied zwischen der ersten und den folgenden Bestimmungen gelenkt. Die erste weist stets eine um etwa 3 oder 4 Sekunden längere Durchlaufszeit auf. Der Unterschied ist also zwar klein, so daß die allgemeine Zunahme während dieser Zeit nicht verdeckt wird, er wird jedoch regelmäßig gefunden.

Bei höheren Temperaturen ist die Erscheinung weniger ausgesprochen und bei 65° ist kein Unterschied zwischen einander folgenden Bestimmungen nachzuweisen; bei niedrigeren weichen die erhaltenen Werte stärker ab. Die Ursache muß offenbar mit der Bewegung der Flüssigkeit während der ersten Bestimmung in Beziehung stehen. Wenn also der Prozeß in einer Gelatinelösung, der durch eine Variation der Temperatur ausgelöst wurde, aufgehört hat, weil sich das Gleichgewicht einstellte, kann der Zustand der Lösung noch davon abhängen, ob sie sich in Ruhe oder in Bewegung befindet. Läßt man sie einige Zeit ruhig stehen, so nimmt die Viskosität zu, durch Bewegung geht diese Aenderung wieder verloren. Wenn man die Ostwald'schen Viskosimeter verwendet, erhält man natürlich nicht die Viskosität der ruhig gelassenen Lösung, man sieht nur den Unterschied zwischen der wenig und der wiederholt bewegten Flüssigkeit.

In § 14 wird die ursächliche Beziehung zwischen dieser Viskositätsänderung und den Gelatinierungsvorgängen untersucht werden.

Zusammenfassung.

In diesem Kapitel wurde untersucht, welche Beziehung zwischen der Viskosität einer Lösung und ihrer Vorgeschichte besteht.

1. Für die Viskositätsänderungen unterhalb 65° unter konstanten äußeren Verhältnissen haben wir zwei Ursachen erkannt. Die eine hängt ausschließlich mit der thermischen Vorgeschichte zusammen und beruht auf der Tatsache, daß sich bei jeder Temperatur ein anderer Gleichgewichtszustand in der inneren Zusammensetzung einstellt; die andere hängt ausschließlich davon ab, ob die Lösung in Ruhe gelassen oder bewegt war.

2. Das Gleichgewicht in der inneren Zusammensetzung stellt sich bei hoher Temperatur rasch ein und bei niedriger viel langsamer. Die Änderungen, die im Gelzustand auftreten, schließen sich denen des Solzustandes an.

3. Die Änderungen, die unabhängig von der thermischen Vorgeschichte in einem nicht bewegten Sole auftreten, sind bei niedriger Temperatur größer.

4. Aus dem Verlauf der Viskositätsänderungen bei einer Temperatur, wobei schließlich Gelatinierung auftritt, läßt sich folgern, daß beim Uebergang in den Gelzustand zwei Ursachen zusammenwirken.

II. Kapitel.

Tyndall-Phänomen und Temperatur¹⁾.

§ 10. Methode.

Der Weg eines Lichtstrahles, der durch eine Gelatinelösung gesandt wird, zeichnet sich bei seitlicher Beobachtung als ein leuchtender Streifen gegen die dunkle Umgebung ab. Wenn nämlich Teilchen, die im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes klein sind, durch einen Lichtstrahl getroffen werden, verhalten sie sich wie leuchtende Punkte. Die Intensität des zerstreuten Lichtes hängt unter sonst gleichen Umständen von der Zahl und der Größe der Teilchen und von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes ab. Sind die Teilchen sehr klein, dann ist das zerstreute Licht schwach und überwiegen die blauen Strahlen. In einer Gelatinelösung ist der Streifen ziemlich hell, die Farbe des zerstreuten Lichtes beinahe weiß, was darauf hinweist, daß die Teilchen nicht so ganz klein sind. Wie immer, ist das Licht, das senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtes austritt, in hohem Grade polarisiert.

¹⁾ Ein Teil der Versuche dieses Kapitels wurde schon beschrieben in *Proceedings Kon. Acad. v. Wet.* 22 (Amsterdam 1911).

Zur Vergleichung der Leuchtintensität des Tyndall-Phänomens, unter verschiedenen Verhältnissen, wurde eine Methode verwendet, deren Prinzip mit dem der von Hartmann erwähnten Methode übereinstimmt¹⁾. In jedem Falle, wo eine Intensitätsbestimmung erwünscht war, wurde der Tyndall-Kegel photographiert. Für alle Aufnahmen wurde dieselbe Plattensorte verwendet; die Beleuchtungszeit war stets gleich lange, und die Entwicklung und weitere Behandlung wurde überall in derselben Art vorgenommen. Unter diesen Umständen hängt die Schwärze des Negativs nur von der Leuchtintensität des Tyndall-Kegels ab, und die Beurteilung der Schwärze des Bildes kann die der Leuchtstärke ersetzen.

Zur Vergleichung des Schwärzungsgrades der Negative wurde eine Skala benutzt; diese wurde angefertigt, indem verschiedene Teile einer Platte während einer gleichlangen Zeit, wie sie die Tyndall-Aufnahme erfordert, einer Lichtquelle auf verschiedener Distanz ausgesetzt wurden. Das Verhältnis der Beleuchtungsstärke der verschiedenen Felder konnte aus dem jeweiligen Abstände zwischen Platte und Lichtquelle berechnet werden. Die Entwicklung erfolgte in derselben Art wie bei den Tyndall-Negativen. In dieser Weise wurde eine Platte mit 12 verschieden schwarzen Feldern erhalten, für welche das Verhältnis der bezüglichen Lichtstärken bekannt war. Die Einheit wurde ganz willkürlich gewählt. Die Vergleichung eines Tyndall-Negativs mit dieser Skala ermöglichte es, für die bezügliche Lichtintensität einen Zahlenwert anzugeben. Falls der Kegel seiner ganzen Länge nach nicht gleich intensiv war, wurde für die Vergleichung diejenige Stelle gewählt, wo der Lichtstrahl eben in die Lösung eintrat, also die intensivste Stelle.

Um Behandlungsfehler, welche zu unrichtigen Schlüssen veranlassen konnten, sofort ausfindig zu machen, wurde auf jeder Platte neben dem Bilde des Tyndall-Kegels das Bild eines Lichtfeldes aufgenommen, das unter einem Winkel von 45° durch die Lichtquelle direkt beschienen wurde, und bei allen Aufnahmen also gleich hell war. Falls dieses Kontrollefeld auf einer Platte nicht denselben Schwärzungsgrad wie auf den anderen Platten derselben Reihe zeigte, wies das auf einen Fehler hin, und dann durfte diese Aufnahme nicht zu Schlüssen verwendet werden. (In den Tabellen sind solche Zahlen zwischen Klammern gedruckt.)

¹⁾ Hartmann, Ztschr. f. Instrumk. 19, 97 (1899).

Als Lichtquelle hat sich eine kleine Nernst-Lampe bewährt. Mit Hilfe einiger Linsen wurde ein scharf begrenztes Lichtbündel erzeugt, das auf eine geschlossene gläserne Kuvette mit ebenen Wänden gerichtet wurde. Diese war mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllt. Sie war auf einen Thermostat gestellt und mit einer Asbesthülle umgeben, um den Temperatureinfluß der Umgebung so viel wie möglich auszuschließen. Nur während der Aufnahme wurde die Hülle entfernt; die dadurch veranlaßte kurze Abkühlung war so geringfügig, daß sie das Resultat nicht beeinflußte.

Für die Aufnahme wurden die höchstempfindlichen Platten „Lumière Etiquette violette“ verwendet. Beleuchtungsdauer $\frac{1}{2}$ —2 Minuten. Eisenoxalat-Entwicklung nach Eder während zwei Minuten. Fixierung in Hyposulfitlösung. Eisenoxalat-Entwicklung wurde gewählt, weil damit erhaltene Negative rein schwarz sind, und organische Entwickler die Schwärze des Bildes manchmal beeinträchtigen.¹⁾

§ 11. Aenderung der Intensität des Tyndall-Phänomens mit der Temperatur.

Wenn man das Tyndall-Phänomen in einer Gelatinelösung untersucht, kann man die beiden nachfolgenden Tatsachen feststellen:

1. Wenn sich eine auf 70° erwärmte Lösung auf Zimmertemperatur abkühlt, nimmt die Intensität des zerstreuten Lichtes allmählich zu.
2. In einer Lösung, die auf konstanter Temperatur gehalten wird, bleibt die Intensität nicht immer gleich, sondern sie kann sich ziemlich bedeutend ändern.

Beide Tatsachen kann man in wässrigen Lösungen leicht beobachten, wenn sie nur nicht zu stark konzentriert sind. Der Tyndall-Kegel ist immer am intensivsten an der Stelle, wo das Lichtbündel in die Lösung dringt, und nimmt beim Weitergehen ab. Die Abnahme ist in verdünnten Lösungen beinahe unmerklich, so daß für einen Abstand von mehreren Zentimetern sich dieselbe Intensitätszahl ergibt. In stärker konzentrierten Lösungen finden sich aber schon bei einigen Millimetern ganz große Unterschiede; die Beurteilung wird dadurch sehr erschwert, so daß in solchen Fällen von der Untersuchung Abstand genommen wurde.

Bei den weiteren Versuchen sind Gelatine-Glyzerinlösungen verwendet, um eine Vergleichung mit den Ergebnissen der Viskositätsbestimmungen zu ermöglichen. Sie verhalten sich im allgemeinen wie wässrige Lösungen. Das geht aus der folgenden Uebersicht hervor.

¹⁾ J. M. Eder, Handbuch der Photographie (Halle a. S.) III, 1, 213.

Tabelle VII.

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer einprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei Abkühlung von 70° — 20° .

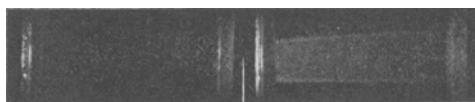
Beobachtung bei	70°	50°	40°	30°	20°
Konsistenz	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.
Lichtintensität	1	1.4	2	2.8	4

Tabelle VIII.

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer einprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 18° nach vorhergehender Erwärmung.

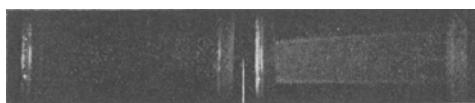
Beobachtung nach	0	1	2	4	6	7	9	12 Tagen
Konsistenz	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.
Lichtintensität	1	2	2	2.5	4	4	5.6	5.6

Für Tabelle VIII wurde eine einprozentige Lösung verwendet, die während 5 Minuten auf 70° erwärmt und dann auf Zimmertemperatur (18°) abgekühlt wurde. Aus den erhaltenen Negativen geht hervor, daß die Lichtintensität während der ersten Tage ziemlich rasch, später langsamer zunimmt, und daß nach 12 Tagen noch keine konstante Intensität erreicht ist (Fig. 8A).



I

II



III

IV

Fig. 8A

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer einprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 18° nach vorhergehender Erwärmung auf 70° (vgl. Tabelle VIII).

Die Lösung ist fortwährend ein Sol.

Lichtquelle: Nernstlampe. Beleuchtungszeit: 30 Sekunden. Platte: Lumière étiquette violette. Entwicklung: Eisenoxalat, $2\frac{1}{2}$ Minute.

I	sofort nach Abkühlung auf 18°			
II	1 Tag	"	"	"
III	6 Tage	"	"	"
IV	12	"	"	"

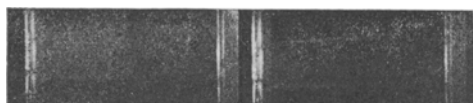
Eine andere Beobachtungsreihe wurde mit derselben Lösung angestellt, als sie, nachdem sie 12 Tage auf 18° gestanden hatte, auf 25° erwärmt worden war. Dann nahm die Intensität ab.

Tabelle IX.

Abnahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer einprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung, die nach zwölf-tägigem Temperaturstand von 18° auf 25° erwärmt ist.

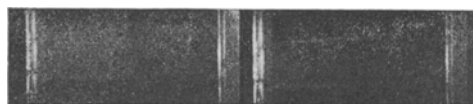
Beobachtung nach	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen
Konsistenz	fl.	fl.	fl.
Lichtintensität	5.6	4	4

Hieraus geht hervor, daß es von der Vorgeschichte abhängt, ob bei konstanter Temperatur die Lichtintensität zu- oder abnimmt.



I

II



III

IV

Fig. 8B

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer zwei-prozentigen Gelatine-Glyzerinlösung bei 20° nach vorhergehender Erwärmung auf 70° (vgl. Tabelle X).

Die Lösung ist fortwährend ein Gel.

Methode wie oben.

I	sofort nach Abkühlung auf 20°			
II	$\frac{1}{2}$ Tag	„	„	„
III	1	„	„	„
IV	2 Tage	„	„	„

Während der bisher erwähnten Beobachtungen war die Gelatine-lösung ein Sol. Eine ähnliche Bilderreihe kann man auch mit Gelen erhalten. Eine zwei-prozentige Lösung wurde 5 Minuten auf 70° erwärmt und dann auf etwa 20° abgekühlt. Einige Stunden später war sie gelatiniert und wurde die erste Aufnahme gemacht, die folgenden nach $\frac{1}{2}$ —3 Tagen. Eine Uebersicht dieser Beobachtungsreihe

gibt die Tabelle X, während einige Bilder in Fig. 8B reproduziert sind. Die Geschwindigkeit der Intensitätszunahme ist wieder im Anfang am größten und nimmt bald ab, was auf die Annäherung zu einem Gleichgewichte hinweist. Wenn man die Figuren 8A und 8B, erstere von einem Sole, letztere von einem Gele herrührend, vergleicht, fällt die große Uebereinstimmung ins Auge. An einer solchen Reihe kann man nicht unterscheiden, ob sie von einem Sole oder von einem Gele herrührt.

Tabelle X.

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer zweiprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung nach Erwärmung auf 70° abgekühlt auf 20° .

Beobachtung nach	0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	3 Tagen
Konsistenz	fest	fest	fest	fest	fest	fest
Lichtintensität	1,4	4	5,6	5,6	5,6	(4)

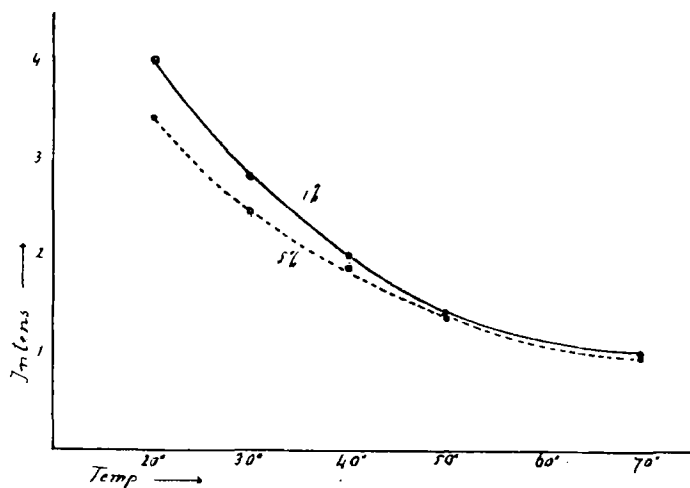


Fig. 9

Die Gelatinierung hat auf das Tyndall-Phänomen keinen Einfluß. Eine fünfprozentige Lösung wurde auf 70° erwärmt und während der Abkühlung eine Reihe Aufnahmen gemacht. (Tabelle XI.) Zwischen 40° und 30° ging sie von Sol in Gel über, aber die Kurve (Fig. 9), die die Beziehung zwischen Temperatur und Intensität dabei vorstellt, unterscheidet sich nicht von der Abkühlungskurve, die bei der einprozentigen Lösung, die stets flüssig blieb, ermittelt war. (Tabelle VII.) In beiden Kurven wurde die Intensität bei 70° gleich eins gesetzt.

Tabelle XI.

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer fünfprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung während der Abkühlung von 70° bis 20°.

Beobachtung bei	70°	50°	40°	30°	20°
Konsistenz	fl.	fl.	fl.	fest	fest
Lichtintensität	1	1.4	1.8	2.4	3.4

Ganz dasselbe Verhalten findet man, wenn die Gelatinierung stattfindet, während die Lösung auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die Tabelle XII bezieht sich auf eine zweiprozentige Lösung, die nach einer Erwärmung auf 70° rasch in kaltem Wasser auf 16° abgekühlt wurde; auch hier ist die Gleichmäßigkeit der Zunahme nirgends gestört.

Tabelle XII.

Zunahme der Intensität des Tyndall-Phänomens in einer zweiprozentigen Gelatine-Glyzerinlösung nach Erwärmung auf 70° rasch abgekühlt auf 16°.

Beobachtung nach	0	1	2	3	12 Stunden
Konsistenz	fl.	zähe	beinahe fest	fest	fest
Lichtintensität	0.25	1	1.4	1.4	2.8

Aus dem Gesagten kann man den Schluß ziehen, daß der Prozeß in der Gelatinelösung, der dem Intensitätswechsel des Tyndall-Phänomens zu Grunde liegt, in gleicher Weise auftritt, mag die Lösung ein Sol oder ein Gel sein. Der Prozeß ist reversibel, denn es wurden sowohl Zunahme als auch Abnahme der Intensität bei konstanter Temperatur beobachtet. Der Prozeß währt bei jeder Temperatur so lange, bis ein durch die Temperatur bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist.

§ 12. Vergleichung der Beziehung zwischen Tyndall-Intensität und Temperatur in verschiedenen konzentrierten Lösungen.

Wie schon in § 11 erwähnt wurde, ist es nicht recht möglich, mit Hilfe der von mir angewandten Methode die Intensität des Tyndall-Phänomens in sehr konzentrierten Lösungen zu bestimmen. Die Beobachtungen wurden deshalb auf fünf-, ein- und 1/4 prozentige Gelatine-Glyzerinlösungen beschränkt.

Jede Lösung wurde bei mehreren zwischen 70° und 20° gelegenen Temperaturen untersucht. Sie wurde bei jeder Temperatur so lange gelassen, daß man einen Eindruck von dem Umfang der Intensitätsänderungen und von der Zeit, welche bis zum Erreichen des konstanten Zustandes verlief, bekommen konnte. Der Anfang jeder Reihe war bei 70°, wo die erste Aufnahme gemacht wurde; dann wurde die Lösung langsam auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt und wieder eine Aufnahme gemacht. Jetzt wurde die Temperatur konstant gehalten und die Aufnahme in den nächsten Tagen wiederholt. Dann wurde die Abkühlung fortgesetzt. War schließlich die Zimmertemperatur erreicht, so wurde dieselbe Temperaturenreihe nochmals in umgekehrter Folge durchlaufen. Auch jetzt wurden wieder lange Perioden konstanter Temperatur eingeschaltet, bis am Ende 70° erreicht war, wobei die Intensität den anfänglichen Wert wiederbekam. Die Untersuchungstemperaturen wurden so gewählt, daß man eine Uebersicht der Aenderungen in der Nähe der Gelatinierungstemperatur erhielt.

Tabelle XIII.

Aenderung der Intensität des Tyndall-Phänomens
in verschiedenen konzentrierten Lösungen.

Fünfprozentige Lösung				
Nr.	Temperatur Grad	Zeit	Intensität	Konsistenz
1	70	Fr	< 1	fl
2	50	Fr	1	"
3	50	Sa	1 à 2	"
4	38	Sa	1 à 2	"
5	38	So	2 à 3	fest
6	38	Mo	3	"
7	16	Mo	4	"
8	16	Di	4 à 5	"
9	16	Mi	4 à 5	"
10	16	Do	5	"
11	37	Do	5	"
12	37	Fr	4	"
13	37	Sa	4	"
14	41	Sa	3	"
15	41	So	2 à 3	fl
16	41	Mo	2 à 3	"
17	70	Mo	< 1	"

Einprozentige Lösung				
Nr.	Temperatur Grad	Zeit	Intensität	Konsistenz
1	70	Di	< 1	fl
2	40	Di	1 à 2	"
3	40	Mi	1 à 2	"
4	40	Do	2	"
5	30	Do	3	"
6	30	Fr	3	"
7	30	Sa	3	"
8	20	Sa	3 à 4	"
9	20	So	4	"
10	20	Mo	4	fest
11	30	Mo	4	fl
12	30	Di	3	"
13	30	Mi	3	"
14	40	Mi	2	"
15	40	Do	1	"
16	70	Do	< 1	"

$\frac{1}{4}$ prozentige Lösung				
Nr.	Temperatur Grad	Zeit	Intensität	Konsistenz
1	70	Fr	1	fl
2	40	Fr	1	"
3	40	Sa	—	"
4	30	Sa	1.4	"
5	30	So	1.4	"
6	30	Mo	1.4	"
7	20	Mo	1.8	"
8	20	Di	2	"
9	20	Mi	2	"
10	30	Mi	—	"
11	30	Fr	1.8	"
12	40	Fr	1.8	"
13	40	Sa	1.4	"
14	70	Sa	1	"

Mit Hilfe der aus der Tabelle XIII ersichtlichen Ergebnisse kann man in einem Koordinatensystem mit der Temperatur auf der Abszisse und der Intensität des Tyndall-Kegels auf der Ordinate den Verlauf der Gleichgewichtslinien zeichnen.

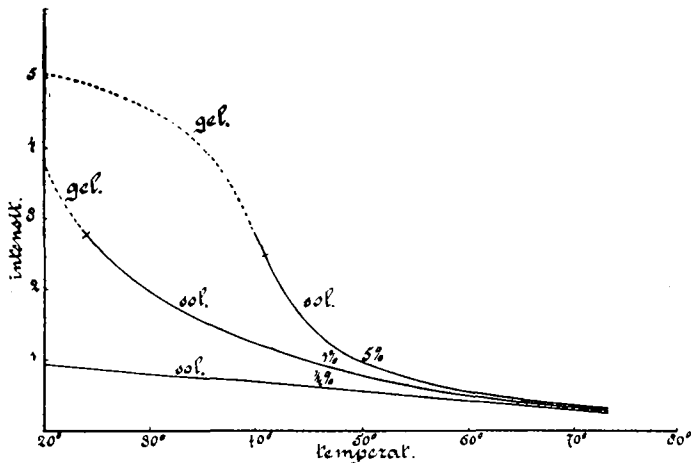


Fig. 10

Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtsintensität des Tyndall-Phänomens in einer fünfprozentigen, einprozentigen und $\frac{1}{4}$ prozentigen Gelatine-Glyzerinlösung. Die Einheit der Intensität ist für jede Lösung eine andere.

Diese Figur setzt uns nicht in den Stand, einen Vergleich zwischen Tyndall-Intensität und Konzentration bei derselben Temperatur anzustellen, und zwar aus zwei Gründen: erstens dauert die Beleuchtung bei jeder der drei Reihen nicht gleich lange, zweitens nimmt in der fünfprozentigen Lösung die Intensität des Kegels in der Lösung viel rascher ab, als bei der $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung, so daß die Vergleichung der Intensität an gleich weit von der Eintrittsstelle entfernten Stellen eine sehr komplizierte und nicht gut ausführbare Umrechnung erfordern würde. In der Fig. 10 wurde deshalb für jede Lösung die Intensität bei 70° als Einheit gewählt: sie berechtigt uns zu dem Schlusse, daß die Beziehung zwischen Intensität und Temperatur nicht stets dieselbe ist.

In einer $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung ist das Tyndall-Phänomen bei 20° nur sehr wenig stärker als bei 70° ; bei der einprozentigen Lösung ist der Unterschied größer und noch größer ist er in der fünfprozentigen Lösung. Bei den höchsten untersuchten Temperaturen haben die drei Linien alle etwa dieselbe Richtung, bei den niedrigen gehen sie auseinander. Die Richtungsänderung fängt bei der am meisten konzentrierten (fünfprozentigen) Lösung bei etwa 50° an; bei der einprozentigen findet sich eine derartige Beugung erst um 30° herum, während sie bei der $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung ganz fehlt.

Im ersten Kapitel haben wir gesehen, daß die Gelatinierungstemperatur der fünfprozentigen Lösung 40° , der einprozentigen Lösung

20° beträgt und daß die 1/4 prozentige Lösung gar nicht in den festen Zustand überzuführen ist. Dies ist in Fig. 10 bei den Kurven vermerkt, und hieraus sieht man, daß die stärkere Krümmung nur bei Lösungen vorkommt, die gelatinieren können. Die Temperatur, bei der die Linien sich stärker zu krümmen anfangen, fällt jedoch mit der Gelatinierungstemperatur nicht zusammen: sie liegt bei der fünfprozentigen sowie bei der einprozentigen Lösung um etwa 10° höher. Die Gelatinierungstemperaturen zeichnen sich in den Kurven nicht durch eine besondere Abweichung des Verlaufs aus.

Ein Teil der Intensitäts-Temperaturkurve der fünfprozentigen Lösung ist nicht voll sondern punktiert gezeichnet, und zwar deshalb, weil dieser Teil nicht als Gleichgewichtslinie betrachtet werden darf. In keinem Falle ist nämlich eine allmähliche Abnahme wahrgenommen worden, wenn die Temperatur, auf welcher die Lösung gehalten wurde, unter 37° war. Der Verlauf der Gleichgewichtslinie ist hier ganz unbekannt.

§ 13. Ursache der Intensitätsänderungen des Tyndall-Phänomens.

Die mathematische Behandlung des Tyndall-Phänomens von Rayleigh¹⁾ hat zu der folgenden Formel geführt.

$$I = \varphi \left(\frac{v^2 n}{\lambda^4 r^2} \right)$$

I = Intensität des zerstreuten Lichtes,

v = Volumen der zerstreuenden Teilchen,

r = Distanz der Teilchen,

λ = Wellenlänge des Lichtes,

n = Zahl der Teilchen.

Die Intensität des zerstreuten Lichtes ist also dem Quadrate des Teilchenvolumens direkt und der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Wenn man zur Intensitätsbestimmung eine photographische Methode anwendet, kommen hauptsächlich Strahlen von kurzer Wellenlänge in Betracht, weil die Empfindlichkeit der Platte für blaues und violettes Licht diejenige für andere Strahlen bedeutend übertrifft, d. h. λ ist praktisch konstant.

In § 11 hat sich gezeigt, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes in bestimmten Verhältnissen im Laufe einiger Tage bis zum achtfachen steigen kann. Es ist undenkbar, daß dies nur auf einer verschiedenen gegenseitigen Distanz der Teilchen als Funktion der Temperatur beruht; daraus würde nicht eine so enorme Steigerung hervorgehen

¹⁾ Rayleigh, Phil. Mag. [4] 41, 107, 274, 447 (1871).

können. Dann bleibt nur übrig, eine Volumenänderung der zerstreuen- den Teilchen vorauszusetzen. Bei konstant bleibender Konzentration (d. h. Totalvolumen) nimmt das Volumen der einzelnen Teilchen $n \propto$ zu, und die Intensität des zerstreuten Lichtes also $n^2 \propto$, wenn die Zahl der Teilchen $n \propto$ kleiner wird. Obwohl damit auch der Abstand der Teilchen sich ändert, so muß doch unter sonst gleichen Verhält- nissen die Intensität mit der Teilchengröße wachsen.

Man wird in dieser Weise zu der Annahme geführt, daß die ein- zelnen Teilchen unter geeigneten Umständen verschmelzen. Das hat schon Bachmann¹⁾ in seinen Versuchen mit dem Kardioid-Ultramikroskop beobachten können. Er sah im ursprünglich homogenen Gesichtsfelde sowohl in Solen wie in Gelen, in Konzentrationen von 1—10 Proz. allmählich eine Anzahl unscharf definierter hellerer Stellen auftreten. In Lösungen, die mehr als 10 Proz. Gelatine enthielten, konnte er ein ähnliches Bild nicht finden, ebensowenig wie in schwächeren Konzentrationen. Die Änderung der Tyndall-Intensität wurde aber von mir in allen untersuchten Konzentrationen von $\frac{1}{4}$ bis 20 Proz. gefunden. Die verschiedenen Ergebnisse der beiden Unter- suchungsmethoden dürften wahrscheinlich auf Nebenumstände zurück- zuführen sein. Man untersucht im Ultramikroskop immer eine Schicht, welche, obwohl sehr dünn, doch noch mehrere Komplexe von Gelatine- teilchen übereinander enthalten kann. Wenn ihre Anzahl groß ist, so können sie dermaßen oben und nebeneinander liegen, daß der Kon- trast mit der nicht oder weniger leuchtenden Umgebung fehlt, so daß ihre Beobachtung unmöglich ist. In sehr verdünnten Lösungen ist die Verschmelzung weniger umfangreich, so daß die geformten Kom- plexe unterhalb der Grenze der ultramikroskopischen Auflösbarkeit bleiben.

Wie schon erwähnt, ist die Größenänderung der Gelatineteilchen ein reversibler Prozeß, denn die Intensitätsänderungen des Tyndall-Phä- nomens erfolgen sowohl in zunehmendem wie in abnehmendem Sinne. Die Zahl der Beobachtungen der Tabelle XIII ist zu gering, um den Verlauf der Isothermen in Fig. 10 genau angeben zu können. Die Kurven haben einen kontinuierlichen Verlauf erhalten, weil für das Vorkommen von Knicken keine Anhaltspunkte vorliegen,

Wir haben also hier ein Gleichgewicht zwischen Teilchen verschie- dener Größe vor uns, das sich mit der Temperatur ändert. Es läßt sich denken, daß bei 70° die Gelatine sich in der Lösung ausschließ-

¹⁾ W. Bachmann, Inaug.-Diss. (Göttingen 1911); Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125 (1911).

lich oder vorwiegend in kleinen Teilchen vorfindet, während bei Zimmertemperatur, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, eine bedeutende Zahl größerer Komplexe anwesend ist. Bei den dazwischenliegenden Temperaturen kommen die verschieden großen Teilchen in verschiedenen Verhältnissen neben einander vor, mit dem Heruntergehen der Temperatur ändert sich das Gleichgewicht zu Gunsten der größeren Teilchen. Die Vorstellung vereinfacht sich erheblich, falls man annimmt, daß nur Teilchen von zwei verschiedenen Dimensionen sich vorfinden, und daß diese beide in einander übergehen, bis zwischen ihnen ein Verhältnis besteht, das von der Temperatur bestimmt ist. Diese vereinfachte Annahme wird in der Folge stets als Basis unserer Betrachtungen dienen.

Aus § 11 ging hervor, daß es mehrere Tage dauert, bevor die Tyndall-Intensität in einer vorher erwärmten Lösung ihren maximalen Wert erhält, und daß bei nachfolgender Erwärmung auf 70° die Intensität sehr rasch heruntergeht und einen konstanten Wert erhält. Das weist darauf hin, daß die Uebergangsgeschwindigkeit zwischen großen und kleinen Teilchen eine Funktion der Temperatur ist. Auch mit Rücksicht auf die Erfahrung bei den zwischen diesen Grenzen liegenden Temperaturen läßt es sich als Regel betrachten, daß bei hoher Temperatur die Reaktion zwischen großen und kleinen Teilchen rasch und vollständig verläuft, und daß sie um so langsamer erfolgt, je niedriger die Temperatur ist.

Wenn das Verhältnis zwischen großen und kleinen Teilchen nur von der Temperatur abhinge, so müßte in verschiedenen konzentrierten Lösungen dieselbe Beziehung zwischen Intensität und Temperatur bestehen. Die Figur weist aber aus, daß eine solche einfache Beziehung sich nicht vorfindet. Die Intensität wächst in konzentrierten Lösungen viel rascher und stärker, als in verdünnten, so daß man behaupten darf, daß es nicht nur die Temperatur, sondern auch die Konzentration ist, welche das Verhältnis zwischen großen und kleinen Teilchen bestimmt.

Bei den höchsten der untersuchten Temperaturen ist die Zunahme der Teilchengröße bei sinkender Temperatur ungefähr gleich, aber sie nimmt in einem für jede Konzentration typischen Temperaturgebiete zu. Bei der fünfprozentigen Lösung liegt er um 50° und bei der einprozentigen Lösung um 30° herum, während er bei der $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung, falls er vorhanden ist, bei einer niedrigeren Temperatur liegen muß als bei der die Untersuchung stattfand.

Auch Wilke und Handovsky¹⁾ haben bei ihren Versuchen gefunden, daß der Zustand der Gelatine in verschiedenen konzentrierten Lösungen nicht derselbe ist. Sie untersuchten, welche Strahlen sich im von einer Gelatinelösung zerstreuten Lichte vorfinden und stellten fest, daß das von einer 20prozentigen Lösung zerstreute Licht relativ weniger blaue und mehr rote Strahlen enthält, als das von einer 10prozentigen Lösung zerstreute Licht. Wenn man erwägt, daß die Strahlen von kurzer Wellenlänge um so mehr überwiegen, je kleiner die Dimensionen der zerstreuenden Teilchen sind, so wird man Wilke's und Handovsky's Ergebnissen entnehmen, daß die mittlere Größe der Gelatineteilchen in einer 20prozentigen Lösung die in einer 10prozentigen Lösung übertrifft. Das stimmt mit dem Vorhergehenden ganz gut überein.

Zusammenfassung.

1. Die Intensität des Tyndall-Phänomens in einer Gelatinelösung hängt von der Temperatur, bei der sie untersucht wird, und von der thermischen Vorgeschichte ab. Bei Wärme ist sie klein, bei Kälte groß. Bei konstanter Temperatur tritt je nach der Vorgeschichte eine Zunahme oder eine Abnahme der Intensität auf. Nur bei hoher Temperatur wird der Endzustand bald erreicht.

2. Die Aenderungen der Lichtintensität kommen in gleicher Weise zustande in Lösungen, die wohl und in solchen, die nicht gelatinirt sind. Bei Gelatinierung tritt nicht eine besonders starke Intensitätsänderung auf.

3. In konzentrierten Lösungen erreichen die Intensitätsänderungen einen größeren Umfang als in verdünnten.

4. Die Intensitätszunahme beruht auf der Verschmelzung von Gelatineteilchen, die Abnahme auf ihrem Zerfall. Stets finden sich Teilchen verschiedener Größe nebeneinander. Bei hoher Temperatur gibt es vorwiegend kleine Teilchen, bei niedriger werden so lange große geformt, bis zwischen den Teilchen verschiedener Größe ein Verhältnis besteht, das für jede Temperatur und Konzentration ein anderes ist. Bei niedriger Temperatur ist die Einstellung dieses Gleichgewichtsverhältnisses stark verzögert.

¹⁾ E. Wilke und H. Handovsky, *Drude's Ann.* **12**, 1145 (1913).

Kapitel III.

Theoretischer Teil.

§ 14. Der Gelatinierungsprozeß.

Es liegt schon durch eine ganze Reihe Untersuchungen über Gelatine-Sole und Gele ein reichhaltiges Tatsachenmaterial vor, das uns eine Vorstellung über den Gelatinierungsprozeß zu formen erlaubt. Die meisten Untersuchungen sind entweder mit Solen oder mit Gelen angestellt. Der Uebergang zwischen beiden wurde nur in einigen Fällen studiert. In dieser Hinsicht hat man sich die Frage gestellt, ob die Sol-Gel-Umwandlung mit einer Wärmetönung zusammengeht. Die alten Versuche von Wiedemann und Lüdeking¹⁾ konnten eine solche nicht aufdecken. Sie fanden zwar eine Wärmeentwicklung, wenn trockene Gelatine mit Wasser zusammengebracht wurde (Quellungs-wärme) und eine Wärmeabsorption, wenn ein Gel sich in heißem Wasser auflöste, konnten aber bei der Verflüssigung eines Geles ohne Zufügung von Wasser keine Aenderung des Energieinhalts nachweisen. In neuester Zeit ist Frank²⁾ mit der Methode der thermischen Analyse zu demselben Resultat gelangt. Er konnte feststellen, daß die Abkühlung einer warmen Gelatinelösung, auch wenn dabei Gelatinierung eintritt, durch eine gleichmäßige Kurve dargestellt werden kann und daß sich keine Knicke vorfinden. Das Vorkommen eines Uebergangspunktes ist also ausgeschlossen. Doch wäre es möglich, daß bei der Gelatinierung in der Lösung sich ein Prozeß abspielt, der mit einer Aenderung des Energieinhalts zusammengeht; falls dieser Prozeß mit dem Sinken der Temperatur allmählich auftritt und nicht vom Ueberschreiten einer bestimmten Temperatur bedingt ist, könnte er die Abkühlungskurve beeinflussen, ohne zu einem Knick zu führen.

Alle Eigenschaften, welche bei Gelen gefunden sind, sind auch für Sole beschrieben und umgekehrt, so daß es gar nicht möglich ist, ein scharfes Kriterium für ihre Unterscheidung aufzustellen. Neben die Untersuchungen über die Elastizität der Gele [Bjerkèn³⁾, Fraas⁴⁾ und Leick⁵⁾] kann man die über die Elastizität der flüssigen Lösungen

¹⁾ E. Wiedemann und Ch. Lüdeking, Wied. Ann. **25**, 145 (1885).

²⁾ J. Frank, Kolloidchem. Beihefte **4**, 195 (1913).

³⁾ P. v. Bjerkèn, Wiedem. Ann. **33**, 817 (1891).

⁴⁾ E. Fraas, Wiedem. Ann. **53**, 1042 (1894).

⁵⁾ A. Leick, Drude's Ann. **14**, 139 (1904).

stellen, bei denen von Rohloff und Shinjo¹⁾ in der Nähe der Gelatinierungstemperatur eine ausgesprochene Formelastizität festgestellt wurde. Die Doppelbrechung, welche bei Deformation des Gels auftritt, konnte auch bei verdünnten Solen nachgewiesen werden, wenn man sie in rasche Bewegung versetzte und dadurch Spannungen in ihnen hervorrief²⁾. Auf der anderen Seite kann man die Neigung des Gels zu Formänderung, die besonders bei höheren Temperaturen ausgesprochen ist, zur Fluidität, die als charakteristische Flüssigkeitseigenschaft betrachtet wird, in Beziehung setzen.

Auch den Strukturbefunden bei Gelen darf man keine Bedeutung zur Unterscheidung der beiden Zustände beilegen. Seit den Bachmann'schen Untersuchungen³⁾ ist es klar, daß in Gelatine-Gelen eine mikroskopische Struktur fehlt; die von ihm nachgewiesene ultramikroskopische Inhomogenität ist wieder nicht auf Gele beschränkt, sondern von ihm auch für Sole beschrieben, so daß sie eine gemeinschaftliche Eigenschaft beider Zustände darstellt. Die Inkonstanz und die zeitlichen Aenderungen der Eigenschaften sind bei Gelen und Solen in gleicher Weise gefunden. Man gelangt also zu dem Schluß, daß zwischen beiden Zuständen nicht ein prinzipieller Unterschied bestehen kann, daß vielmehr ihr Unterschied nur ein quantitativer ist. Man muß sich dann das Gel als eine Flüssigkeit denken, deren Viskosität sich sehr stark gesteigert hat. Hier fragt sich, welcher Prozeß dieser Viskositätssteigerung zu Grunde liegen kann.

Die Verschmelzung der Gelatineteilchen verschiedener Größe muß eine Aenderung der Eigenschaften der Lösung mit sich führen, und wir müssen untersuchen, inwieweit die Aenderungen der Viskosität mit derjenigen der Teilchengröße zusammengehen. Bei Vergleichung der η -T-Kurve der Fig. 5 und der i-T-Kurve der Fig. 10 fällt die Uebereinstimmung auf. Beim Sinken der Temperatur nimmt die Zahl der großen Teilchen zu und findet auch eine Viskositätszunahme statt. Bei 70° stellt sich das Gleichgewicht zwischen Teilchen verschiedener Größe rasch ein, und gelangt die Lösung auch bald in einen Zustand gleichbleibender Viskosität. Bei niedrigen Temperaturen dauert es länger, bis das Gleichgewicht zwischen großen und kleinen Teilchen erreicht ist, und tritt auch die Konstanz der Viskosität nur langsam

1) C. Rohloff und X. Shinjo, Physik. Zeitschr. 8, 442 (1908).

2) Metz, La double réfraction accidentelle dans les liquides. (Paris 1904).

3) W. Bachmann, Inaug.-Diss. (Göttingen 1911), Zeitschr. für anorg. Chem. 73, 125 (1911).

ein. Wenn man den Einfluß der Temperatur auf die Viskosität unter Umständen untersucht, wo die Teilchengröße sich nur wenig ändert, findet man eine Beziehung, die sich von derjenigen beim reinen Lösungsmittel nur wenig unterscheidet; aber kaum weist die Kurve auf eine bedeutendere Formung großer Teilchen, da nimmt auch die Viskosität stärker zu. Beides vollzieht sich in einem Temperaturgebiete, wo man an der Flüssigkeitsnatur der Lösung garnicht zweifeln kann, und das etwa 10^0 höher liegt als die Temperatur, welche als Grenze zwischen Sol- und Gelzustand angenommen werden kann. Wenn man die Lösung noch weiter abkühlt, so steigt die Tyndall-Intensität und gleichzeitig die Viskosität je länger je stärker und wird bei einer bestimmten Temperatur so groß, daß die Lösung nicht mehr als eine ausgesprochene Flüssigkeit betrachtet werden kann, und man sie ein Gel nennt.

Im Gelzustande geht die Formung großer Teilchen weiter und steigt auch die Viskosität an. Bei niedriger Temperatur tritt aber eine Diskongruenz zwischen beiden ein. Während bei 20^0 mit der Aneinanderlagerung der Gelatineteilchen ein Wachsen der Viskosität zusammengeht, tritt bei 0^0 weder in Solen noch in Gelen eine merkliche Aenderung der Viskosität auf, obwohl der Tyndall-Kegel noch stärker wird als bei 20^0 . Bei 0^0 kann also eine Verschmelzung von Gelatineteilchen auftreten, ohne daß die Viskosität dementsprechend zunimmt.

Ohne Zweifel besteht zwischen der Aenderung der Teilchengröße und der der Viskosität eine innige Verbindung; es ist gewiß auffallend, daß mit der Bildung großer Teilchen die Viskosität steigt, und besonders daß in einem für jede Konzentration typischen Temperaturgebiet sowohl für die Zahl der großen Teilchen als auch für die Viskosität eine stärkere Zunahme anfängt. Ebenso auffallend ist es, daß die Gelatinierung nur auftritt, wenn eine bedeutende Zahl großer Teilchen vorhanden ist. Es kann aber nicht ausschließlich die Anwesenheit großer Teilchen sein, welche die Viskositätsänderung hervorruft; darauf weist das Verhalten bei niedriger Temperatur deutlich hin.

Einstein¹⁾ hat theoretisch die Frage beantwortet, welche Bedeutung die Molekülgröße des gelösten Stoffes für die Viskosität der Lösung hat. Er gelangte zu dem Schluß, daß, wenn das gelöste Molekül im Verhältnis zu dem des Lösungsmittels groß ist, die Viskosität nur vom Totalvolumen des gelösten Stoffes abhängt; die Größe der einzelnen Teilchen kommt in seiner Formel nicht vor. Frank²⁾

¹⁾ A. Einstein, *Drude's Ann.* **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

²⁾ J. Frank, l. c.

hat aber schon darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis ebensowenig wie das Hatschek'sche³⁾ den Beobachtungen entspricht.

Man muß also annehmen, daß außer der Verschmelzung der Teilchen noch eine zweite Aenderung in der Gelatinelösung auftritt. Das ist um so wahrscheinlicher, als auch die Viskositätsbestimmungen auf das Vorhandensein zweier verschiedener Ursachen für Viskositätsänderungen hingewiesen haben. Das ging sehr deutlich aus der Form der Viskositäts-Zeitkurven bei gelatinierenden Lösungen hervor (Fig. 6 und 7). Weiter nimmt die Viskosität eines Sols, das lange Zeit ruhig gestanden hat, durch Bewegung ab (§ 9). An dritter Stelle soll erwähnt werden, daß bei der Untersuchung einer gelatinierten fünfprozentigen Lösung bei 41⁰, wo sie sich verflüssigen sollte, eine Periode beobachtet wurde, in der sie nicht spontan durch das Viskosimeter strömte, wo jedoch die Anwendung eines höheren Druckes genügte, um die Bewegung in Gang zu setzen und später spontan verlaufen zu lassen. Dabei verhielt sich die Lösung nicht als eine feste Masse, die durch irgend eine Kraft auseinander gezogen war, aber die physische Homogenität verlor sich, soweit zu beobachten war, nicht.

In allen diesen Fällen liegt die Annahme auf der Hand, daß zwischen den Gelatineteilchen ein Zusammenhang sich bildete oder löste. Die Intensität dieses Zusammenhangs ist ein Faktor, der den Viskositätswert beeinflußt und von dem es abhängen kann, ob man es mit einem Sol oder einem Gel zu tun hat.

Die Zusammenhangs-Intensität muß unmerklich klein sein, so lange es ausschließlich kleine Teilchen gibt; sie kann viel größer werden, wenn die Teilchen sich zu größeren Verbänden vereinigt haben. Das Auftreten großer Teilchen und die Entwicklung eines Zusammenhangs zwischen ihnen gehen natürlich durchwegs zusammen, beide wirken in demselben Sinne, so daß es in manchen Fällen bei der Viskositätsuntersuchung scheinen konnte, als hätte man es nur mit einer Aenderungsursache zu tun. Die in § 9 erwähnten Beobachtungen zeigen, daß der Temperatur auch ein direkter Einfluß auf die Intensität des Zusammenhangs zukommt, und daß *ceteris paribus* niedrige Temperatur die Festigkeit des Zusammenhangs befördert. Auch die später zu beschreibenden Quellungsversuche haben zu einem ähnlichen Schluß geführt. Es gibt aber in dieser Hinsicht eine Grenze; wenn man sieht, daß bei 0⁰ trotz der Bildung großer Teilchen die Gelatinierung ausbleibt, kann man daraus schließen, daß eine solche niedrige Tem-

³⁾ E. Hatschek, Koll. Zeitschr. 7, 301 (1910).

peratur die Formung eines Zusammenhangs zwischen den Gelatine-
teilchen verzögert.

*§ 15. Vergleichung zwischen einer glyzerinösen und einer wässerigen
Gelatinelösung.*

Eine wässerige Gelatinelösung weicht von einer glyzerinhaltigen Lösung in verschiedener Hinsicht ab. Änderungen der Tyndall-Intensität treten in beiden gleichartig auf, so daß man es als sicher betrachten kann, daß auch in einer wässerigen Lösung die Größe der Gelatine-
teilchen sich mit der Temperatur und der Konzentration ändert. Es fragt sich jedoch, ob dem Glyzerin ein besonderer Einfluß auf den Zustand der Gelatine zukommt. Wenn man Gelatine in Glyzerin lösen will, gelingt das um so besser, je mehr Wasser es enthält. Die Gelatine nimmt das Wasser auf, verflüssigt sich bei hoher Temperatur und läßt sich dann mit dem Glyzerin mischen. Vermutlich ist die Zerlegung und die Bildung großer Teilchen ein Prozeß, der nur ver-
laufen kann, wenn Wasser vorhanden ist.

Der Zustand der Gelatine muß in einer zehnprozentigen wässerigen Lösung ein anderer sein als in einer zehnprozentigen Lösung in wasser-
haltigem Glyzerin. Im letzteren Fall ist nämlich nur wenig Wasser vor-
handen, und wird die Größe der Teilchen ein solche sein, daß sie mit der kleineren Menge des vorhandenen Wassers übereinstimmt. Es kommt noch dazu, daß das Glyzerin durch seine hygroskopischen Eigenschaften indirekt die Beziehung zwischen Wasser und Gelatine und demzufolge den Zustand der Gelatine beeinflussen kann.

Die Viskosität einer glyzerinösen Lösung ist bei gleichem Gela-
tinegehalt viel größer, als diejenige einer wässerigen Lösung und dem-
entsprechend findet man, daß bei einer Temperatur, bei der die letztere
flüssig ist, die erste fest sein kann. Nur in geringer Konzentration
scheint das Verhältnis gerade umgekehrt zu sein. Wenn eine $\frac{1}{2}$ pro-
zentige wässerige Lösung bei 20° aufbewahrt wird, nimmt ihre Viskosi-
tät allmählich zu, und nach etwa fünf Tagen ist das Sol in ein Gel
umgewandelt. Eine $\frac{1}{2}$ prozentige Lösung in Glyzerin kann hingegen
bei keiner einzigen Temperatur in den festen Zustand übergeführt
werden. Die Ursache kann nicht die sein, daß sich nicht genügend
große Teilchen bilden können; ihre Zahl sollte eben größer sein.
Sie bilden aber offenbar mit einander nicht einen so festen Zusammen-
hang und das weist auf den Einfluß hin, den Glyzerin auf die Ge-
schwindigkeit, mit der der Zusammenhang zwischen den Teilchen ent-
steht, ausübt; diese wird nämlich stark herabgesetzt. Außerdem hört

die Zunahme der Tyndall-Intensität in einer wässerigen Gelatinelösung viel rascher auf als in einer glyzerinösen Lösung, so daß das Glyzerin auch die Bildung großer Teilchen verzögert.

Die Verhältnisse der wässerigen Lösungen scheinen im allgemeinen komplizierter zu sein, weil die verschiedenen Prozesse gleichzeitiger und vollkommener vor sich gehen. In der Literatur habe ich nur eine einzige Untersuchung gefunden, die etwas Ähnliches erwähnt, wie für die glyzerinösen Lösungen beschrieben wurde. Van der Heide¹⁾ hat den Einfluß der Vorgeschichte auf die Verflüssigungstemperatur untersucht. Wenn man eine Lösung gelatinieren läßt und während einiger Tage aufbewahrt, hat während dieser Zeit eine bedeutende Erhöhung der Verflüssigungstemperatur stattgefunden. Diese Beobachtung paßt recht gut in unser Schema. Je mehr große Teilchen vorhanden sind, je fester ihr Zusammenhang ist, bei einer um so höheren Temperatur kann die Lösung ein Gel bleiben. Die Aenderung, welche an den Tagen nach der Abkühlung stattfindet, ist eben eine Vermehrung der großen Teilchen, wodurch bedingt wird, daß die Verflüssigungstemperatur steigt.

Zusammenfassung.

1. Erwägt man, welche physikalisch-chemische Aenderung eine Gelatinelösung erfährt, wenn sich kleine Gelatineteilchen zusammenfügen, dann findet man eine Viskositätszunahme: unter geeigneten Verhältnissen kann diese zu Gelatinierung führen.

2. Für Gelatinierung ist die Anwesenheit von vielen großen Komplexen Bedingung.

3. Niedrige Temperatur fördert die Gelatinierung, aber verzögert die Prozesse, welche sie herbeiführen: es ist deshalb möglich, daß die Gelatinierung in einer Lösung, die eine genügende Zahl großer Teilchen enthält, um selbst bei höherer Temperatur den Uebergang in den festen Zustand zu ermöglichen, ausbleibt.

4. Zur Gelatinierung sind zwei verschiedene Prozesse nötig; erstens Bildung von großen Teilchen und zweitens die Bildung eines Zusammenhanges zwischen ihnen.

5. Eine glyzerinöse Gelatinelösung unterscheidet sich von einer wässerigen außer durch eine größere Viskosität noch durch die kleinere Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Aenderungen in ihr zustande kommen.

¹⁾ Van der Heide, Inaug.-Diss. (Straßburg 1897).

II. Quellung.

Inhalt.

I. Kapitel: Versuche über Konzentrationsänderung von Sol und Gel.

§ 1. Einführung.

a) Versuche mit Solen:

§ 2. Verdünnung eines Sols.

b) Versuche mit Gelen:

§ 3. Methode bei den Quellungsversuchen.

§ 4. Einfluß der Temperatur auf die Quellung.

§ 5. Einfluß der Konzentration auf die Quellung.

§ 6. Einfluß der Geldimensionen auf die Quellung.

§ 7. Quellung eines Gels in einem Sole.

§ 8. Einfluß des Alters des Gels auf die Quellung.

§ 9. Aenderungen eines gequollenen Gels außerhalb Wasser.

§ 10. Quellung bei mehreren Temperaturen nach einander.

§ 11. Einfluß der Vorgeschichte auf die Entquellung bei Erwärmung.

§ 12. Einfluß der Vorgeschichte auf die Entquellung bei Erwärmung. (Fortsetzung.)

§ 13. Abscheidung flüssigen Wassers von gequollenen Gelen bei Erwärmung.

§ 14. Bedingungen, unter welchen die Abkühlung eines Gels die Quellungsgeschwindigkeit erhöht.

§ 15. Umkehr des Verhältnisses zwischen den Quellungsgeschwindigkeiten bei 20° und 10° durch Aufenthalt außerhalb Wasser.

II. Kapitel: Theoretischer Teil.

§ 16. Uebersicht der Quellungstheorien.

§ 17. Aenderung des inneren Zustandes eines Gels während der Quellung.

§ 18. Die Entquellungserscheinung.

§ 19. Das Einstellen des Gleichgewichts in gequollenen Gelen.

§ 20. Das von Schroeder'sche Problem.

§ 21. Vergleich zwischen den Schlüssen aus den Gelatinierungs- und Quellungsversuchen.

Kapitel I¹⁾.

Versuche über Konzentrationsänderung von Sol und Gel.

§ 1. Einführung.

Während in der ersten Abteilung untersucht wurde, welche Aenderungen in einer Gelatinelösung, deren Konzentration konstant bleibt, durch eine Erwärmung oder eine Abkühlung veranlaßt werden, bezwecken die nachfolgenden Versuche festzustellen, wie der Zustand der Gelatine durch eine Aenderung der Konzentration bei konstanter Temperatur beeinflußt wird.

Die Versuchsmethode ist eine andere, wenn ein Sol, ebenso, wenn ein Gel vorliegt. Im ersten Falle hat man stets mit einer Flüssigkeit zu tun, denn das Gelatinesol läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen. Hier kann also dieselbe Methode angewandt werden, die in der ersten Abteilung für die Soluntersuchung gewählt wurde, so daß die Aenderungen der Gelatine nach denen der Viskosität der Lösung beurteilt werden können. Die Konzentrationsänderung von Gelen wird meistens als Quellung und Entquellung bezeichnet. Da es überhaupt schwierig ist, bei der quantitativen Untersuchung der Geleigenschaften eine hohe Genauigkeit zu erreichen, habe ich nur das Eindringen von Wasser in das Gel mittels Wägung bestimmt, so daß über Aenderungen der Gelatine bei der Quellung nichts auf direktem Wege erwiesen werden kann. Trotzdem läßt sich aus dem Verhältnis zwischen Verlauf der Quellung und Vorgeschichte einiges darüber feststellen.

Die Untersuchung zerfällt also in zwei Teile, von denen der eine die Sole und der andere die Gele behandelt.

a) Versuche mit Solen.

§ 2. Verdünnung eines Sols.

Eine $\frac{1}{2}$ prozentige Lösung²⁾ von reiner gewässerter, also salzfreier Gelatine in Wasser, die bei 70° bereitet war, wurde auf 20° abgekühlt. Nachdem sie während fünf Tagen auf dieser Temperatur gehalten war, und ihre Viskosität bedeutend zugenommen hatte, wurde sie mit einer

¹⁾ Ein Teil der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurde mitgeteilt in Proceedings Kon. Acad. v. Wet. 22 (Amsterdam 1913), wo auch eine theoretische Betrachtung über Aenderungen in Gelen bei isothermer Quellung gegeben wurde.

²⁾ Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknete Gelatine. Sie sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt und beziehen sich auf das Totalgewicht des Gels.

gleichen Menge Wasser bis zu $\frac{1}{4}$ Proz. verdünnt. Dadurch nahm die Viskosität sofort ab, und diese Aenderung ging an den nächsten Tagen allmählich weiter (siehe Tabelle I). Ein Teil der verdünnten ($\frac{1}{4}$ prozentigen) Lösung wurde sofort nach der Verdünnung auf 70° erwärmt und dann wieder auf 20° abgekühlt: jetzt war die Viskosität bei 20° viel kleiner geworden, und es folgte, wie dies stets nach einer Erwärmung der Fall ist, eine Periode der Zunahme (siehe Tabelle II). Man hat hier also bei derselben Temperatur in zwei Lösungen, die nur hinsichtlich der Vorgeschichte von einander abweichen, eine Reihe ansteigender und eine Reihe abnehmender Viskositätswerte, die zueinander konvergieren. Die Beobachtungen sind nicht so lange fortgesetzt, bis ein konstanter Zustand erreicht war.

Tabelle I.

Abnahme der Viskosität bei 20° in einer $\frac{1}{4}$ prozentigen Gelatinelösung, die durch Verdünnung einer $\frac{1}{2}$ prozentigen Lösung bereitet wurde.

(Die Viskosität des Wassers bei 20° wurde als Einheit gewählt.)

Zeit	Viskosität
0	4.62
nach 20 Stunden	4.21
" 36 "	3.91
" 60 "	3.52

Tabelle II.

Zunahme der Viskosität bei 20° in derselben $\frac{1}{4}$ prozentigen Gelatinelösung nach einer Erwärmung auf 70° .

Zeit	Viskosität
0	1.49
nach 20 Stunden	1.81
" 36 "	1.89
" 60 "	1.98

Wenn eine $\frac{1}{2}$ prozentige Lösung fünf Tage bei 12° bewahrt wird, ist sie in ein sehr weiches Gel umgewandelt. Wenn man hier eine gleiche Menge Wasser zusetzt, genügt ein wenig Schütteln, um eine Mischung herbeizuführen. Die erhaltene Flüssigkeit ist jedoch sichtbar inhomogen, und es läßt sich denken, daß sie ganz unregelmäßig

durch ein Viskosimeter fließt. Nach einigen Tagen ist die Inhomogenität verschwunden und die Viskosität kann genau bestimmt werden. Sie nimmt auch an den folgenden Tagen noch ab, wie aus der Tabelle III hervorgeht. Zum Vergleich ist wieder die Viskositätsänderung derselben $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung bei 12° nach einer vorhergehenden kurzen Erwärmung auf 70° in Tabelle IV aufgenommen.

Tabelle III.

Abnahme der Viskosität bei 12° in einer $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung, die durch Verdünnung einer gelatinierten $\frac{1}{2}$ prozentigen Lösung bereitet wurde.

(Die Viskosität des Wassers bei 20° wurde als Einheit gewählt.)

Zeit	Viskosität
0	ca. 12.8
nach 20 Stunden	„ 12.6
„ 36 „	10.8
„ 60 „	9.95

Tabelle IV.

Zunahme der Viskosität bei 12° in derselben $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung nach einer Erwärmung auf 70° .

Zeit	Viskosität
0	1.82
nach 20 Stunden	2.28
„ 36 „	2.35
„ 60 „	2.42

Diese Beobachtungen machen es verständlich, daß Garrett¹⁾ bei seiner Untersuchung über die Viskosität von Gelatinelösungen fand, daß durch Verdünnung bei niedriger Temperatur nicht derselbe Zustand erreicht wird, wie durch Verdünnung bei höherer Temperatur. Es liegt auf der Hand, den Grund dieses Verhaltens im Zustand der Gelatine selbst zu suchen. Wir wissen ja aus den Versuchen über die Intensitätsänderungen des Tyndall-Phänomens, daß sich bei jeder Temperatur in einer konzentrierten Lösung, die im Gleichgewichte ist, relativ mehr große Teilchen als in einer verdünnten vorfinden. Außerdem hat es

¹⁾ Garrett, Inaug.-Diss. (Heidelberg 1903).

sich herausgestellt, daß das Auftreten von großen Teilchen eine Viskositätszunahme bedingt, und daß die Lösung durch ihren Zerfall flüssiger wird. Das führt uns zu der Voraussetzung, daß die Viskositätsabnahme, die der Verdünnung eines Sols bei konstanter Temperatur folgt, auf Rechnung eines Zerfalls großer Teilchen gesetzt werden muß.

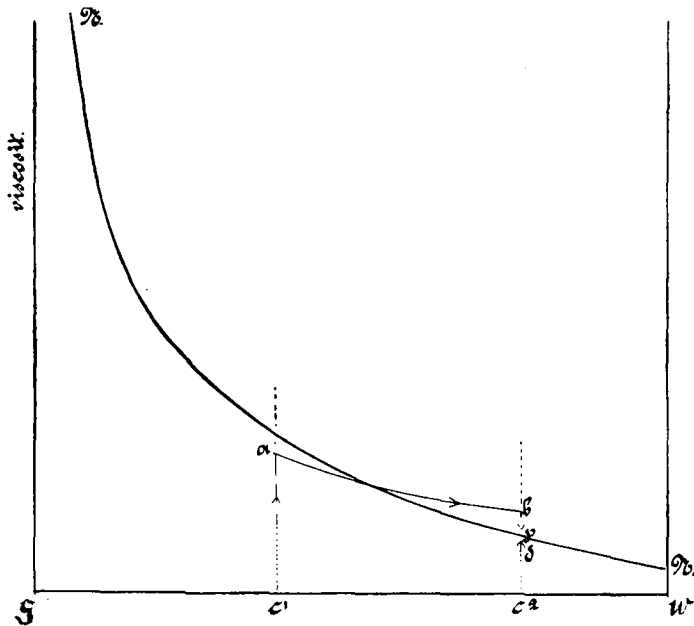


Fig. 1

Das Diagramm Fig. 1 kann von diesem Verhalten eine Vorstellung geben. Es handelt sich hier um dasselbe wie in den Figuren 3 und 4 des ersten Teils; die dabei gegebene Beschreibung wird das Verständnis auch dieser Figur erleichtern. Als das warme $\frac{1}{2}$ prozentige Sol auf 20° (c_1) abgekühlt wurde, fand sich die Gelatine vorwiegend in kleinen Teilchen vor; diese verschmolzen, sobald sich das Gleichgewicht einstellte, zu größeren, wodurch die Viskosität zunahm (z. B. bis a). Während der Verdünnung behält die Gelatine zunächst denselben Zustand, so daß die Viskositätsänderung durch eine Kurve a-b (Linie für konstante innere Zusammensetzung, vgl. Fig. 3 des ersten Teils) vorgestellt werden muß. Diese Kurve schneidet die Gleichgewichtslinie des Systems, so daß die erhaltene $\frac{1}{4}$ prozentige Lösung zu viel große Teilchen und eine zu große Viskosität aufweist. Die Teilchen zerfallen also jetzt wieder in kleinere, wobei die Viskosität entsprechend b-p abnimmt, bis sie durch p dargestellt wird, welcher Punkt auf der

Gleichgewichtslinie liegt. In jenem Teil der $\frac{1}{4}$ prozentigen Lösung, der auf 70° erwärmt wurde, nahm die Teilchengröße ab, so daß sofort nach der darauffolgenden Abkühlung nur wenig große Teichen da waren, und sobald sich das Gleichgewicht einstellte, neue geformt wurden. Infolgedessen nimmt die Viskosität entsprechend d-p zu.

b) Versuche mit Gelen.

§ 3. Methode bei den Quellungsversuchen.

Die von Hofmeister¹⁾ bei seinen Versuchen über die Quellung der Gelatine befolgte Methode ist seitdem auch von andern dazu angewandt worden. Es wird ein Gelatineblöckchen in ein Uebermaß von Wasser gebracht und dessen Eindringen durch zeitweise Gewichtsbestimmungen verfolgt. Dazu wird das Gel von Zeit zu Zeit aus dem Wasser genommen, mit Filtrierpapier getrocknet und gewogen. Das Wägen soll so rasch wie möglich geschehen, weil sonst durch Verdampfung Fehler entstehen. Hofmeister hat bei seinen Versuchen so viel wie möglich alle Fehlerquellen ausgeschlossen, und es ergab sich, daß die Wägungen bis auf 1 oder 2 mg genau sein können.

Bei meinen Versuchen über Quellung von Gelatine in Wasser wurde auch diese klassische Methode befolgt. Während man mit Blöckchen in einer Dicke von mehreren Millimetern leicht zuverlässige Resultate erhält, sind dünne Blättchen, besonders bei hoher Temperatur, viel schwieriger zu behandeln. Der Umfang der Fehler bleibt jedoch im Verhältnis zu den Gewichtsveränderungen, die auf einer Modifizierung des Wassergehalts beruhen, stets klein.

Wenn für eine vergleichende Versuchsreihe mehrere Blöckchen verwendet werden mußten, wurden alle vom selben Sol hergestellt. Die Quellung fand in weiten Reagenzröhren statt, die im Thermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten wurden.

§ 4. Einfluß der Temperatur auf die Quellung.

Ein Blättchen trockener Gelatine, das in Wasser von 30° gebracht wurde, nimmt in kurzer Zeit viel Wasser auf, wobei es den festen Zustand beibehält. Die ersten Stadien dieses Prozesses sind in Fig. 2 dargestellt. Nach einigen Stunden ist die Masse äußerst weich geworden; sie zerfällt spontan in Flocken, die stets kleiner werden, bis nach 24 Stunden ein Zustand erreicht ist, wo Gelatine und Wasser gleichmäßig gemischt sind.

¹⁾ F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 27, 395 (1890).

Bei Temperaturen oberhalb 30° sieht man dieselbe Erscheinungsreihe auftreten, stets geht der Lösung die Quellung voraus. Der Prozeß verläuft jedoch mit größerer Geschwindigkeit, wie aus Tabelle V hervorgeht. Sie bezieht sich auf einige Versuche, die mit gleichen, dünnen Gelatineblättchen ausgeführt wurden. Das Wasser, in dem sie quollen, wurde von Zeit zu Zeit ein wenig geschüttelt, um die Mischung zu fördern, und es wurde die Zeit bestimmt, welche verfließt, bis alle Flöckchen verschwunden sind.

Tabelle V.

Beziehung zwischen der zur Lösung von 100 mg trockener Gelatine in Wasser erforderlichen Zeit und der Temperatur.

Temperatur Grad	Lösungsdauer
30	< 24 Stunden
35	$2\frac{1}{2}$ „
40	13 Minuten
50	ca. 2 „
70	ca. 2 „

A. Müller¹⁾ lenkte die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß Gelatine durch alle Quellungsstadien kontinuierlich vom Gel- in den Solzustand übergeht, und daß die Quellung das erste Stadium des Lösungsprozesses bildet. Es handelt sich hier offenbar um das Eindringen von Wasser zwischen Gelatineteilchen, die ursprünglich miteinander zusammenhängen, deren Zusammenhang sich aber allmählich löst. Man soll deshalb die Quellung und die Lösung als zwei Stadien desselben Prozesses betrachten.

Während die Quellung bei Temperaturen oberhalb 30° stets bis zur völligen Lösung führt, ist der Uebergang zwischen beiden Prozessen unterhalb 30° nicht so ausgesprochen. Fig. 2 gibt eine Uebersicht über die diesbezüglichen Versuche. Auch hier wurde die Gelatine in der Form dünner wasserfreier Blättchen verwendet. Alle Kurven zeigen, daß das Wasser am geschwindesten während der ersten Stunden in die Gelatine dringt, und daß die Geschwindigkeit der Quellung um so kleiner ist, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie verläuft. Nach den ersten Stunden fängt die Quellung an allmählich langsamer zu werden, aber vom Ende des ersten oder zweiten Tages ab bleibt

¹⁾ A. Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide (Leipzig 1907), 110.

die Geschwindigkeit nahezu konstant; nur bei Ausdehnung der Versuche über mehrere Tage ist eine weitere geringfügige Abnahme erkennbar.

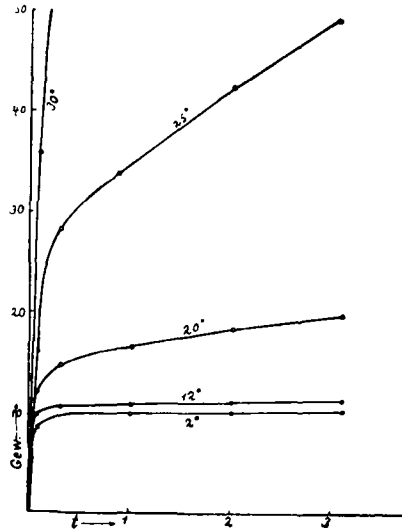


Fig. 2

Quellungsverlauf bei verschiedenen Temperaturen.

Auf der Ordinate ist angegeben, wievielfach das Totalgewicht des gequollenen Gels dasjenige der Gelatine übertrifft; auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Hofmeister hat einige Quellungsgesetze für Gelatine zusammengestellt, unter denen er an erster Stelle erwähnt, daß Gelatine, in Wasser gebracht, davon eine endliche Menge bis zu einer nicht zu überschreitenden Grenze, dem Quellungsmaximum, aufnimmt. Die Richtigkeit dieses Gesetzes setzt er bei der Aufstellung der Quellungsformel voraus, findet aber stets, daß diese den Tatsachen nicht völlig genügt; das weist darauf hin, daß in dieser Formel nicht alle Faktoren berücksichtigt sind, welche die Quellung zu beeinflussen vermögen. Er vermutete selbst eine Störung, welche von der Elastizität der Platten herrühren und besonders bei dicken Platten Bedeutung haben sollte.

Der Verlauf der Quellungsisothermen der Fig. 2 für 20° und 12° scheint darauf hinzuweisen, daß bald ein Endzustand erreicht ist, der als Quellungsmaximum betrachtet werden kann. Ich habe die Quellung bei 12° jedoch während dreier Wochen von Tag zu Tag verfolgen können, und dabei ergab sich, daß die Wasseraufnahme, wenn auch sehr langsam, so doch stets fort dauert, und daß nach drei Wochen noch immer nicht ein konstanter Zustand erreicht ist.

Bei 20° ist von einem konstanten Endzustande noch viel weniger die Rede. Die Wasseraufnahme läßt sich verfolgen, bis die Masse zerfällt, sei es ganz oder wie gewöhnlich nur an der Oberfläche. Das stellt sich aber nur ein, wenn die Gelatine wenigstens eine Woche im Wasser gequollen ist. Diese Quellung und die sich dabei anschließende Lösung ist offenbar derselbe Prozeß, der schon für 30° beschrieben wurde; er verläuft hier nur viel langsamer. Auch hier kann man nicht von einem Quellungsmaximum als von einem Endzustande reden, es sei denn, daß man das nach sehr langer Zeit entstandene Sol als solchen betrachten wollte. Der Begriff würde dadurch aber verschwommen werden.

Eine einheitliche Betrachtung des Verhaltens der Gelatine wird durch die Annahme ermöglicht, daß auch bei 12° und bei 2° nach einer unendlich langen Zeit eine gleichmäßige Mischung von Wasser und Gelatine erreicht werden wird. Die Temperatur hat insoweit keine Bedeutung, als der Endzustand stets ein Sol ist; sie beeinflusst nur die Geschwindigkeit, womit dieser Endzustand erreicht wird. Bei 70° und 50° ist die Geschwindigkeit so groß, daß wenige Minuten zur Lösung genügen, bei 40° dauert es schon etwas länger, bei 30° ist ein ganzer Tag nötig, bei 20° einige Wochen und bei 12° und 2° wird die Geschwindigkeit so gering, daß sie beinahe der Beobachtung entgeht und man bei einer oberflächlichen Untersuchung den Eindruck bekommt, daß ein konstanter Zustand aufgetreten ist.

Bei vielen Gelen kommt ein echtes Quellungsmaximum vor, z. B. bei den Gelen, welche den tierischen Körper zusammensetzen. Das Verhalten der Gelatine dürfte also als eine Ausnahme betrachtet werden. Dennoch spricht vieles dafür, die Gelatine prinzipiell als eine beschränkt quellbare Substanz zu betrachten und unter allen Umständen die Existenz eines Quellungsmaximums für sie zu behaupten. Hierauf weist die Form der in Fig. 2 gegebenen Quellungsisothermen, wie auch der Verlauf der Quellung in Wasserdampf. Das Charakteristische des Gelatinegels sollte demnach nicht der Mangel eines Quellungsmaximums sein, sondern die Tatsache, daß er nicht ein stabiler Zustand ist. Man muß annehmen, daß die Gelatine infolge von Ursachen, die in den nächsten Paragraphen näher untersucht werden sollen, in einem quellenden Gele fortwährend eine Aenderung erfährt, und wenn das Quellungsmaximum bei jeder Temperatur durch den Zustand der Gelatine bestimmt ist, muß es sich zu gleicher Zeit mit jenem Zustande ändern.

Wenn man in Fig. 2 also sieht, daß bei allen Temperaturen im Anfange Wasser mit großer Geschwindigkeit in das Gel eindringt, so

muß man das als die Folge der Neigung eines wasserarmen Gels, mehr Wasser aufzunehmen, betrachten. Nach einigen Tagen verschwindet die annähernd logarithmische Form der Kurven und somit die Neigung, zu einem konstanten Zustand zu gelangen; dann tritt das Bestreben, eine konstante Quellungsgeschwindigkeit zu erreichen, an ihre Stelle. Der Einfluß der Temperatur auf die Quellung kann demnach als ein zweifacher gedacht werden: einmal bestimmt sie die Wassermenge, welche im Quellungsmaximum bei einem gegebenen Zustande der Gelatine aufgenommen werden kann, und dann die Geschwindigkeit, womit der Zustand der Gelatine und mit ihm das Quellungsmaximum sich ändert, so daß ein weiteres Eindringen von Wasser ermöglicht wird.

§ 5. Einfluß der Konzentration auf die Quellung.

Nicht nur ein wasserfreies Gelatinegel, sondern auch ein wasserhaltiges zeigt eine Gewichtszunahme, wenn es in Wasser gebracht wird (vgl. z. B. v. Schroeder¹⁾). Die zu untersuchenden Gele wurden in der Weise hergestellt, daß die über Schwefelsäure getrocknete salzfreie Gelatine in einem Exsikkator über Wasser gebracht wurde. Sie nahm dann soviel Wasser auf, daß ein Gel mit einem Gelatinegehalt von ungefähr 80 Proz. erhalten wurde. Dieses wurde bei 70° verflüssigt; es konnte dann Wasser zu beliebigen Konzentrationen hinzugefügt werden und sobald die gleichmäßige Mischung aufgetreten war, wurde die Lösung in eine Form gegossen, wo sie gelatinierte. Die in dieser Weise erhaltenen Blöckchen wiesen alle dieselben Dimensionen auf; sie waren 33 mm lang, 7 mm breit und 4 mm dick. Diese Gleichheit ist eine Bedingung zur Vergleichung der betr. Quellungskurven (vgl. § 6). Der höchste Gelatinegehalt, den man diesen Blöckchen geben kann, ist 80 Proz.; wenn ein Gel noch mehr Gelatine enthält (z. B. 90 Proz. durch eine kurze Quellung in Wasserdampf), läßt sie sich unterhalb 100° nicht verflüssigen und es ist also nicht möglich, damit Blöckchen von der richtigen Form herzustellen.

Der Quellungsverlauf wurde an Gelen, die 80, 50, 20 und 10 Proz. Gelatine enthielten, untersucht, und zwar bei 20° und bei 10°. Weil sich das aufgenommene Wasser nicht sofort gleichmäßig über das Gel verteilt (vgl. § 6), hat es keinen Zweck, aus den Bestimmungen der Gewichtszunahme die erreichte Konzentration zu berechnen. Deshalb wurde nur, wie in den Versuchen des vorgehenden Paragraphen, das

¹⁾ P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 110 (1903).

Verhältnis zwischen Wasser und Gelatine berechnet, wobei die Gelatine-masse stets als Einheit genommen wurde.

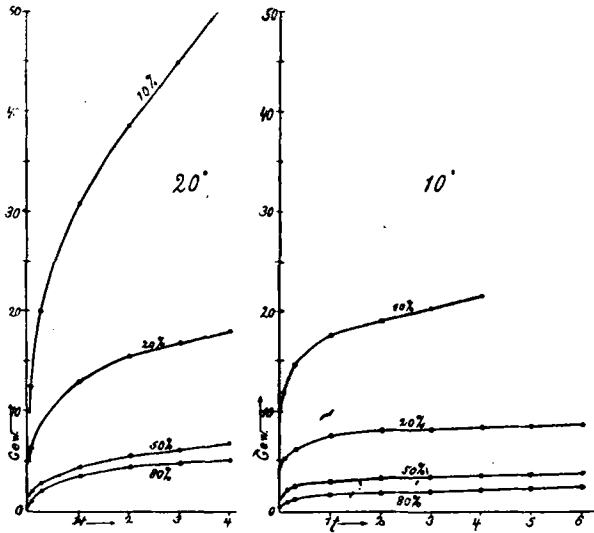


Fig. 3

Quellung von verschieden konzentrierten Gelen
bei 20° und 10°.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate die aufgenommene Wassermenge.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen zusammengestellt. In den Quellungsisothermen lassen sich wieder zwei Perioden unterscheiden, erstens eine Periode, die höchstens ein oder zwei Tage dauert, während der viel Wasser mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit eindringt, und weiter eine Periode, die eine unbestimmte Zeit anhält und sich durch eine viel kleinere, annähernd konstant bleibende Geschwindigkeit auszeichnet. Es hat sich ergeben, daß die absolute Wassermenge, die in der ersten Periode aufgenommen wird, um so größer ist, je mehr Wasser das Gel schon im Anfange enthält. Nur beim 80- und 50prozentigen Gel wird die Quellungsgeschwindigkeit nach einigen Tagen äußerst klein. Bei den 20- und 10prozentigen Gelen bleibt sie stets deutlich wahrnehmbar. Bei 20° erreicht keines der untersuchten Gele einen konstanten Zustand.

Als extremer Fall dürfte der in § 2 erwähnte Versuch gelten, wo eine eben gelatinierte halbprozentige Lösung mit Wasser gemischt wurde; in den hierbei geformten Gelstückchen konnte soviel Wasser

aufgenommen werden, daß der Zusammenhang sich völlig verlor und ein homogenes Sol entstand.

Aus Fig. 3 sieht man, daß ein 80prozentiges Gel, nachdem es zwei Tage in Wasser von 20° gewesen ist, soviel Wasser enthält, daß sein Totalgewicht dasjenige der Gelatine um das vierfache übersteigt und in die sehr langsam verlaufende Periode eingetreten ist. Daneben findet man die Kurve, welche die Quellung eines Gels vorstellt, das schon im Anfang viermal soviel Wasser als Gelatine enthält und dessen Gewicht nach zwei Tagen das fünfzehnfache desjenigen der Gelatine beträgt. Es ist also möglich, daß ein Gel mit irgend einem Wassergehalt in Wasser beinahe nicht mehr quillt, während in anderen Fällen ein Gel derselben Konzentration noch eine große Menge Wasser aufnehmen kann. Dieses verschiedene Verhalten muß man auf den Zustand der Gelatine im Gele zurückführen und man kann dies als einen neuen Beweis dafür betrachten, daß jener Zustand nicht zu jeder Zeit vom Verhältnis zwischen Gelatine und Wasser völlig bestimmt ist. Die Gele, welche noch zu quellen vermögen, wurden durch Abkühlung eines Sols derselben Konzentration erhalten, während in den nicht mehr stark quellungsfähigen die Konzentration durch Wasseraufnahme in ein mehr konzentriertes Gel erreicht wurde. Gele der letzten Art können in solche der ersten Art übergeführt werden, wenn man sie aus dem Wasser herausnimmt und erwärmt. Nach Abkühlung haben sie dann die Fähigkeit erhalten, wieder rasch Wasser aufzunehmen.

§ 6. Einfluß der Geldimensionen auf die Quellung.

Hofmeister lenkte die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Geldimensionen für die Quellung. Weil er meinte, der Endzustand wäre für Platten verschiedener Dicke derselbe, untersuchte er besonders, in welcher Art dieser Endzustand erreicht wurde. Er hat gefunden, daß dünne Platten das Wasser mit größerer Geschwindigkeit aufnehmen als dicke und gelangte zu dem Schluß, daß zur Erreichung des Quellungsmaximums nur deshalb eine gewisse Zeit erfordert wird, weil das Wasser so langsam in die Gelatine eindringt; wenn die Gelatineplatte nur unendlich dünn genommen werden könnte, würde das Quellungsmaximum sofort erreicht werden. Auch Wo. Ostwald hat auf den Einfluß der Plattendicke hingewiesen.

Man kann bei Gelblöckchen, die viel dicker sind als die von Hofmeister verwendeten, noch deutlich sehen, daß der Quellungsverlauf durch die Dicke beeinflusst wird. Ich habe z. B. einige Blöckchen

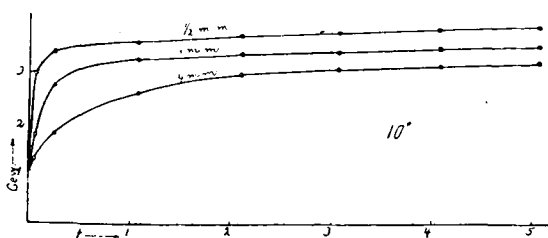


Fig. 4

Quellungsverlauf bei Gelblöckchen verschiedener Dicke bei 10°. 50prozentiges Gel.

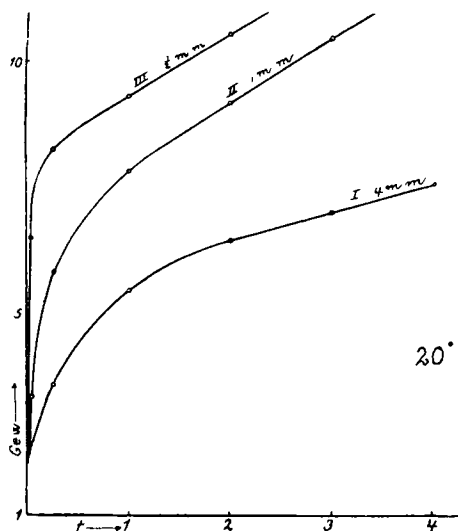


Fig. 5

Quellungsverlauf bei Gelblöckchen verschiedener Dicke bei 20°. 50prozentiges Gel.

verglichen, die durch Gelatinierung einer fünfprozentigen Lösung bereitet waren. Sie waren alle 33 mm lang und 7 mm breit und hatten eine Dicke von $\frac{1}{2}$, 1 und 4 mm. Der Quellungsverlauf wurde bei 10° und 20° festgestellt; in Fig. 4 und 5 findet man die Kurven, welche die Ergebnisse darstellen. Die beiden Quellungsperioden sind überall deutlich unterscheidbar. Sie gehen allmählich ineinander über, so daß eine scharfe Grenze sich nicht leicht finden läßt. Am besten ist sie bei den Kurven der dünnsten Blöckchen zu sehen. In der stärkeren Steigung der Kurven, die sich auf die Quellung bei 20°

beziehen, erkennt man den Einfluß der höheren Temperatur, wie in § 4 beschrieben wurde.

Die Unterschiede der ersten Perioden sind bei 10^0 und 20^0 prinzipiell dieselben; sie sind zweierlei Art; erstens beziehen sie sich auf die Quellungsgeschwindigkeit, welche bei dünnen Blöckchen am größten ist, womit zusammenhängt, daß die Dauer der ersten Periode bei ihnen am kürzesten ist. Aus den Figuren ersieht man, daß sie bei den Blöckchen von $\frac{1}{2}$ mm nach 12 Stunden zu Ende ist und daß ihre Dauer bei denen von 1 mm etwa einen Tag und bei denen von 4 mm gegen zwei Tage beträgt. Zweitens erreicht ein dünnes Gel in der ersten Periode einen größeren Wassergehalt als ein dickes. Der erste Unterschied läßt sich durch die Annahme erklären, daß die relativ große Oberfläche die Wasseraufnahme erleichtert, der Wassergehalt muß also in der äußeren Schicht größer als in der inneren sein. Dafür findet man in den alten Versuchen von Mathiessen und Schwarz¹⁾ Belege; sie beobachteten, daß in einem quellenden Gele der Brechungsindex von der Peripherie zum Inneren zunimmt, und schlossen daraus, daß die äußere Schicht relativ am meisten Wasser enthält. Auch die Formänderung eines Gels während der Quellung weist auf dieselbe Tatsache hin. Während die Oberflächen im Anfang eben sind (Fig. 6A), erhalten sie bei der Quellung eine

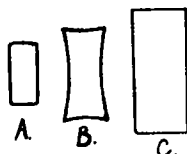


Fig. 6

Krümmung (B), so daß sie sich mit scharfen Winkeln schneiden; auf die Dauer verliert sich diese Form, und wenn das Gel in die zweite Periode des Quellungsprozesses tritt, ist die ursprüngliche Form beinahe ganz wieder hergestellt. Ohne Zweifel ist dieses Verhalten auf einen ungleichen Wasserreichtum der verschiedenen Schichten zurückzuführen.

Ein ähnlicher direkter Zusammenhang zwischen der Dicke und dem Wassergehalt am Ende der ersten Periode läßt sich nicht finden. Die Wiederkehr der regelmäßigen Form weist darauf hin, daß die Zusammensetzung durch das ganze Blöckchen wieder die gleiche

¹⁾ cit. n. Hofmeister loc. cit.

geworden ist. Der größere Wassergehalt der dünnen Blöckchen muß also von einem Unterschiede im Zustande der Gelatine herrühren. Daraus läßt sich folgern, daß Gele, bei denen im Anfange der Zustand der Gelatine gleich, dagegen die Dicke verschieden ist, bei der Quellung Quellungsmaxima erreichen, in welchen der Zustand der Gelatine nicht mehr derselbe ist. Es gibt keinen Grund zur Annahme, daß eine solche Aenderung der Gelatine sich nur bei Blöckchen von bestimmter Dicke findet; man muß also folgern, daß die Gelatine in der ersten Quellungsperiode stets eine Zustandsänderung erfährt, und zwar eine um so stärkere, je dünner das Blöckchen ist. Man kann das mit der Eindringungsgeschwindigkeit des Wassers, oder besser mit der Wassermenge, mit welcher die Gelatine in der ersten Periode in Berührung kommt, in Verbindung bringen.

Diese Ueberlegung weist darauf hin, daß man nicht eine nahe Beziehung zwischen dem Quellungsmaximum, das am Ende der ersten Periode erreicht wurde, und dem Anfangszustande der Gelatine suchen muß, weil jener Zustand eben nicht derselbe geblieben ist. Man kann in dieser Weise nicht feststellen, wieviel Wasser ein bestimmtes Gel aufnehmen kann, ohne daß die Gelatine eine Zustandsänderung erfährt.

Im Verlaufe der zweiten Quellungsperiode kann man einige kleine Unterschiede aufdecken, die daraus hervorgehen, daß der Zustand der Gelatine am Ende der ersten Periode bei den Blöckchen ein anderer ist. Dort, wo die größte Wassermenge aufgenommen wurde, findet auch die weitere Quellung am geschwindesten statt. Das ist besonders bei 20° deutlich zu sehen.

§ 7. Quellung eines Gels in einem Sole.

Die Vorstellung, daß bei der Gelatine die Quellungsmaxima keine stabile Gleichgewichte sind, läßt erwarten, daß zwischen zwei Systemen, die beide aus Gelatine und Wasser, aber in verschiedenem Verhältnis, bestehen, das Gleichgewicht sich nur dann eingestellt haben wird, wenn die beiden Komponenten im ganzen Systeme gleichmäßig gemischt sind, mit anderen Worten, jedes Gel wird einem Sole Wasser entnehmen. In Tabelle VI findet man den Quellungsverlauf einiger 20prozentigen Gele, die in eine Reihe Sole verschiedener Konzentration bei 10° gebracht wurden. Die graphische Vorstellung wäre schwierig, da die einzelnen Kurven einander decken würden.

Tabelle VI.

Quellung eines 20prozentigen Geles in Solen verschiedener Konzentration bei 10°.

Die Zahlen geben an, wievielmals das Totalgewicht des Gels das der Gelatine übertrifft.

	in Wasser	in $\frac{1}{10}$ prozentigem Sol	in $\frac{1}{4}$ prozentigem Sol
Anfang	5	5	5
nach $\frac{1}{2}$ Stunde	5.39	5.29	5.38
„ 7 Stunden	6.58	6.57	6.57
„ 1 Tag	7.58	7.57	7.57
„ 2 Tagen	7.90	7.98	7.97
„ 3 Tagen	(8.07)	8.45	8.39

Aus dieser Reihe und einer anderen, die bei 20° untersucht wurde, kann man ableiten, daß es ziemlich gleich ist, ob das Gel sich in Wasser oder in einem Gelatinesole befindet. Das geht selbst so weit, daß, im Falle das Gel bei 20° in eine einprozentige Lösung gebracht wurde, die Quellung nicht merklich im Vergleich mit andern Beobachtungen verzögert wurde, trotzdem die Lösung völlig gelatiniert war.

§ 8. Einfluß des Alters des Gels auf die Quellung.

Die allgemeine Erfahrung, daß die Eigenschaften eines Gels sich mit dessen Alter ändern, läßt es als sicher erscheinen, daß der Einfluß des Alters auch aus der Quellungskurve hervorgehen muß. Aus der Figur 7 kann man sehen, wie 20prozentige Gele sich hinsichtlich ihres verschiedenen Alters verhalten. Einige gleiche Gelblöckchen ($33 \times 7 \times 4$ mm) wurden bei 10° aufbewahrt und entweder sofort, oder nach einigen Tagen bei dieser Temperatur in Wasser gebracht. Eine zweite Reihe Gele wurde bei 20° aufbewahrt und hier fand die Quellung auch bei 20° statt. (Fig. 8.) Die letzte reicht nur über wenige Tage, weil mehrmals Störung durch Mikroben auftrat.

Die allgemeine Form der Quellungskurve ist bei einem frischen Gele keine andere, als bei einem einige Tage alten. Die Quellungsfähigkeit nimmt, wie aus den Figuren 7 und 8 hervorgeht, ab, wenn das Gel älter wird; die größte Aenderung ist nach den ersten 24 Stunden zu Ende, aber auch in den nächsten Tagen geht die Verminderung der Quellungsfähigkeit noch weiter.

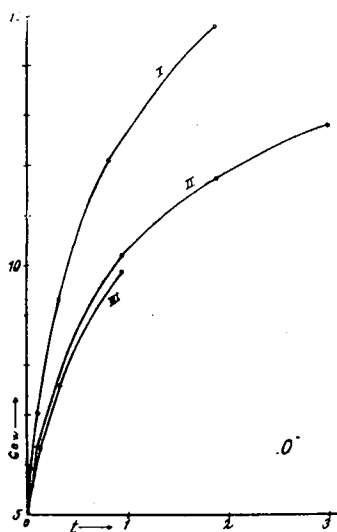


Fig. 7

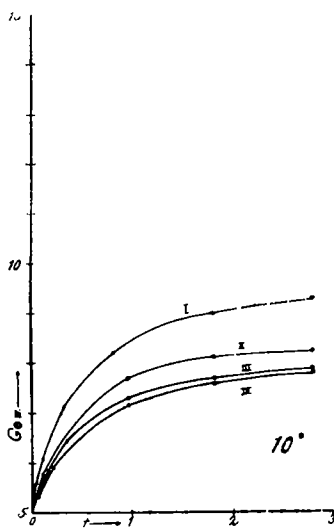


Fig. 8

Einfluß des Alters eines 20prozentigen Gels auf die Quellung.
Aufbewahrung und Quellung bei derselben Temperatur.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

In Fig. 7

Aufbewahrt bei 20°

Quellung bei 20°

- | | |
|------------------------------------|-----------|
| I. frisch gelatinisiert | } 3 Tage. |
| II. 1 Tag nach der Gelatinierung | |
| III. 3 Tage nach der Gelatinierung | |

In Fig. 8

Aufbewahrt bei 10°

Quellung bei 10°

- | | |
|------------------------------------|-----------|
| I. frisch gelatinisiert | } 3 Tage. |
| II. 1 Tag nach der Gelatinierung | |
| III. 3 Tage nach der Gelatinierung | |
| IV. 1 Woche nach der Gelatinierung | |

Aus diesen Versuchsreihen ersieht man, daß es, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, notwendig ist, nur Gele mit völlig identischer Vorgeschichte zu untersuchen. In dieser Hinsicht ist es deutlich, daß ein kleiner Altersunterschied bei frisch gelatinisierten Gelen große Fehler veranlassen wird; bei Gelen, die schon einen Tag alt sind, haben solche Unterschiede nur eine ganz kleine Bedeutung. Aus diesem Grunde wurden durchweg für die Versuche nur Gele verwendet, die bei gleicher Temperatur einen Tag gealtert waren.

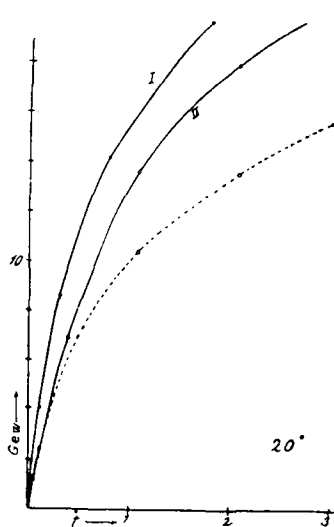


Fig. 9

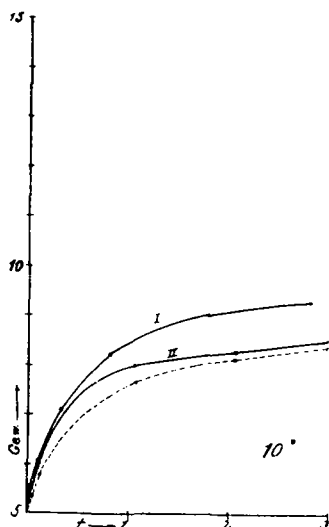


Fig. 10

Einfluß des Alters eines 20prozentigen Gels auf die Quellung.
Aufbewahrung und Quellung bei verschiedener Temperatur.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

In Fig. 9	Aufbewahrt vor der Quellung	Quellung bei 20°
	I. frisch gelatiniert	} 3 Tage
	II. 1 Tag bei 10°	
	gestrichelte Kurve 1 Tag bei 20°	
In Fig. 10	Aufbewahrt vor der Quellung	Quellung bei 10°
	I. frisch gelatiniert	} 3 Tage
	II. 1 Tag bei 20°	
	gestrichelte Kurve 1 Tag bei 10°	

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt sich, wenn man Gele bei einer anderen Temperatur, als bei der sie aufbewahrt wurden, quellen läßt. Die Fig. 9 ermöglicht uns die Vergleichung der Quellung bei 20° eines Gels, das einen Tag auf 20° gehalten wurde, mit der eines Gels, das einen Tag auf 10° gehalten wurde. Die Fig. 10 bezieht sich auf die Ergebnisse bei Gelen, die einen Tag bei 10° bzw. 20° aufbewahrt und in Wasser von 10° gebracht wurden.

Wenn man zuerst die Fig. 9 betrachtet, sieht man, daß die Quellungsfähigkeit bei 20° durch Aufbewahrung bei 20° ebenso sehr wie bei 10° herabgesetzt wird, bei 20° jedoch in höherem Maße, so daß

man folgern wird, daß der Zustand des Gels durch Aufbewahrung bei 20° sich mehr ändert als bei 10°.

Aus der Fig. 10 geht hervor, daß auch die Quellungsfähigkeit bei 10° kleiner wird, wenn die Gele einen Tag alt sind: das ist jedoch am bei 20° aufbewahrten Gele weniger der Fall als beim Gele, das bei 10° gehalten wurde. Aus dieser Beobachtung könnte man also schließen, daß der Zustand des Gels sich bei 20° weniger stark geändert hat als bei 10°.

Es ist also nicht so ganz einfach festzustellen, bei welcher Temperatur sich in einem Tage ein frisch gelatinisiertes Gel am meisten ändert. Einstweilen muß die bloße Erwähnung der Tatsachen genügen: es ist klar, daß man nicht dasselbe Kriterium heranzieht, wenn man den Zustand eines Gels nach seinem Quellungsverlauf bei 20° beurteilt, wie wenn man die bei 10° beobachtete Kurve zum Maßstabe nimmt.

§ 9. Aenderungen eines gequollenen Gels außerhalb Wasser.

Ebensowenig wie ein Gel, das durch Abkühlung aus einem Sole gleicher Konzentration hervorgegangen ist, sofort einen konstanten Zustand erreicht, bleibt ein Gel, das durch isotherme Quellung seinen Wassergehalt geändert hat, unverändert, wenn die Quellung unterbrochen wird und es weiter bei derselben Temperatur außerhalb Wasser aufbewahrt wird. Man kann sich mehrere Ursachen der Aenderung denken. Wenn die Quellung unterbrochen wird in einem Augenblicke, wo die Zusammensetzung des Gels von der einen Stelle zu der andern verschieden ist, wird es eine Neigung haben, zu einer gleichen Verteilung von Gelatine und Wasser zu gelangen. Dieser Einfluß wird sich nur während der ersten 24 Stunden gelten lassen, weil die Konzentration dann überall ungefähr dieselbe geworden ist.

Daß in einem gequollenen Gele, das aus dem Wasser genommen ist, Veränderungen stattfinden, ergibt sich aus der Art, wie die Quellung weitergeht, wenn das Gel nach einiger Zeit wieder ins Wasser zurückgebracht wird. Wenn der Zustand derselbe geblieben wäre, würde die dann erhaltene Quellungskurve sich ohne Richtungsänderung der ersten anschließen. Dies ist aber niemals der Fall. Die Quellung geht immer viel rascher vor sich als in dem der Unterbrechung unmittelbar vorgehenden Zeitraum. Ich konnte das in einer Versuchsreihe, die bei 20° angestellt wurde, und ebenso bei einer Anzahl Gele, die bei 10° untersucht wurden, feststellen. In den Fig. 11 und 12 findet man eine Uebersicht dieser Versuche.

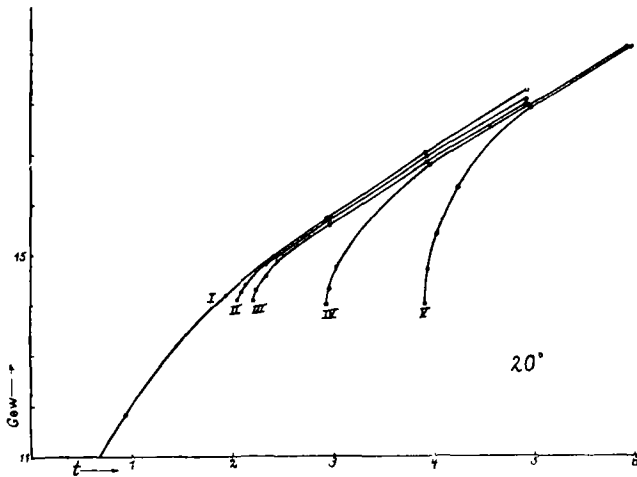


Fig. 11

Änderung der Quellungsfähigkeit in 20prozentigen Gelen, die außerhalb Wasser aufbewahrt werden, bei derselben Temperatur, bei der die Quellung stattfindet.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 20°	Außerhalb Wasser bei 20°	Quellung bei 20°
I	2 Tage	0 Stunden	3 Tage
II	2 "	2 Stunden	3 "
III	2 "	6 Stunden	3 "
IV	2 "	1 Tag	3 "
V	2 "	2 Tage	3 "

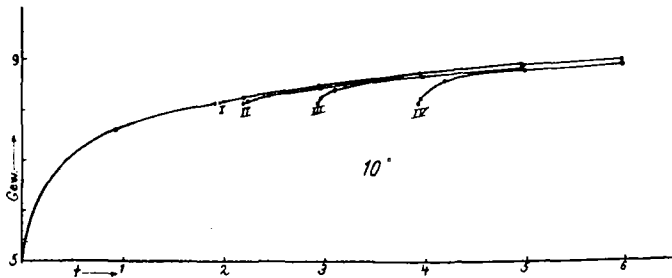


Fig. 12

Änderung der Quellungsfähigkeit in 20prozentigen Gelen, die außerhalb Wasser aufbewahrt werden, bei derselben Temperatur, bei der die Quellung stattfindet.

	Quellung bei 10°	Außerhalb Wasser bei 10°	Quellung bei 10°
I	2 Tage	2 Stunden	3 Tage
II	2 "	6 Stunden	3 "
III	2 "	1 Tag	3 "
IV	2 "	2 Tage	3 "

Für diese Versuche wurden einige Gele verwendet, die durch Abkühlung eines 20prozentigen Sols erhalten wurden. Als sie einen Tag alt waren, wurden sie in Wasser gebracht und während zwei Tagen bei 20° resp. 10° bewahrt. In der Unterschrift der Figuren ist die weitere Behandlung angegeben. Die gequollenen Gele wurden aus dem Wasser genommen, aber auf derselben Temperatur gehalten. Nach 2, 6, 24 und 48 Stunden wurden sie von neuem in Wasser gebracht und der Quellungsverlauf wieder verfolgt. Es ergab sich, daß die Beschleunigung der Quellung um so größer ist, je länger das Gel außerhalb Wasser gehalten wurde. Auf die Dauer gelangen alle Gele in einen Zustand, wo die annähernd konstante Quellungsgeschwindigkeit wieder hergestellt ist, und bei allen Gelen übereinstimmt. Dies ist bei Blöckchen, die nur kurze Zeit außerhalb Wasser gehalten wurden, schon nach einigen Stunden erreicht, bei allen nach 24 Stunden. Ihr Wassergehalt stimmt dann auch ziemlich genau überein.

Diese und ähnliche Versuchsreihen liefern den Beweis, daß Gele, die durch Quellung ihre Zusammensetzung geändert haben, sich nicht in einem konstanten Zustande befinden. Wenn man die Beschleunigung der Quellung zum Maßstabe für die Aenderung nimmt, die das Gel erleidet, zeigt sich, daß diese Aenderung während der ersten Stunden seit Unterbrechung der Quellung am größten ist, und daß sie allmählich abnimmt; nach zwei Tagen ist jedoch noch nicht der Abschluß der Aenderungen erreicht.

Es kann nicht ein zufälliges Ergebnis sein, daß alle Gele, ohne Rücksicht auf die Zeitdauer der Quellungsunterbrechung, am Ende des Versuchs ungefähr denselben Zustand, sowohl bezüglich des Wassergehalts als auch der Quellungsgeschwindigkeit, erreicht haben. Die Differenzen, die aus der ungleichen Dauer des Aufenthaltes außerhalb Wasser hervorgegangen sind, werden durch die raschere Wasseraufnahme wieder ausgeglichen. Das weist darauf hin, daß die Aenderung im Zustande des Gels, die außerhalb Wasser auftritt, mit der des im Wasser befindlichen Gels übereinstimmt.

Die Figuren 13 und 14 geben von den Untersuchungen über die Aenderungen der Quellungsfähigkeit in gequollenen Gelen, die nach der Unterbrechung der Quellung auf eine andere Temperatur gebracht werden, eine Uebersicht. Bei der Versuchsreihe der Fig. 13 wurden Gele, die bei 20° gequollen waren, aus dem Wasser genommen, auf 10° abgekühlt und bei dieser Temperatur 2—48 Stunden aufbewahrt. In der anderen Reihe (Fig. 14) war die Quellungstemperatur 10° und

wurde das Gel außerhalb Wasser bei 20° gehalten. Beide Reihen wurden mit 20prozentigen Gelen angestellt.

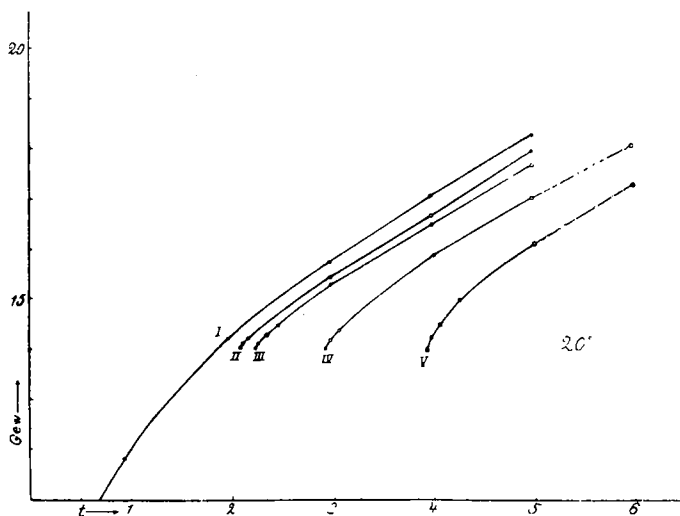


Fig. 13

Änderung der Quellungsfähigkeit in 20prozentigen Gelen, die außerhalb Wasser aufbewahrt werden, bei einer **niedrigeren** Temperatur, als bei der die Quellung statt hat.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 20°	Außerhalb Wasser bei 10°	Quellung bei 20°
I	2 Tage	0 Stunden	3 Tage
II	2 „	2 Stunden	3 „
III	2 „	6 Stunden	3 „
IV	2 „	1 Tag	3 „
V	2 „	2 Tage	3 „

Die gequollenen Gele wurden dann wieder bei derselben Temperatur, bei der ursprünglich die Quellung auftrat, in Wasser gebracht. Es ergab sich auch hier, daß die Gele während der Unterbrechung der Quellung sich dermaßen ändern, daß das Wasser rascher als zuvor eindringen kann. Der Unterschied mit den Versuchsreihen des vorhergehenden Paragraphen ist nur ein quantitativer. Aus der Fig. 13 sieht man, daß die Änderung, welche in einem bei 20° gequollenen Gele außerhalb Wasser bei 10° auftritt, nicht sehr bedeutend ist; dementsprechend ist hier keine Rede davon, daß Gele, bei denen die Quellung während längerer Zeit unterbrochen wurde, durch die Zunahme der

Quellungsgeschwindigkeit sich schließlich in demselben Zustande befinden wie wenn keine Unterbrechung stattgefunden hätte. Da die Richtung der verschiedenen Quellungsisothermen bei den kleinen Differenzen des Wassergehaltes vorwiegend von der Temperatur bestimmt ist, sind die einzelnen Kurven einander parallel.

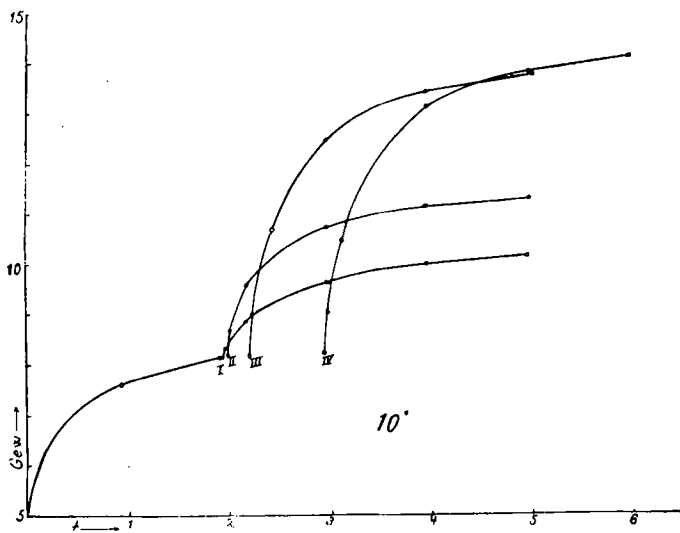


Fig. 14

Änderung der Quellungsfähigkeit in 20prozentigen Gelen, die außerhalb Wasser aufbewahrt werden, bei einer höheren Temperatur, als bei der die Quellung statt hat.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 10°	Außerhalb Wasser bei 20°	Quellung bei 10°
I	2 Tage	15 Minuten	3 Tage
II	2 „	2 Stunden	3 „
III	2 „	6 Stunden	3 „
IV	2 „	1 Tag	3 „

Die zweite Reihe (Fig. 14) bezieht sich auf 20prozentige Gele, die zuerst zwei Tage bei 10° gequollen und nachher während einer Zeit, die von 15 Minuten bis 24 Stunden wechselte, außerhalb Wasser bei 20° gehalten wurden, worauf die Quellung bei 10° fortgesetzt wurde. Auch wenn das Gel nur 15 Minuten bei 20° außerhalb Wasser war, hat die Quellungsgeschwindigkeit schon mehr zugenommen, als dies ein zweitägiger Aufenthalt bei 10° bewirken kann. Wenn man die höhere Temperatur 2, 6 und 24 Stunden einwirken läßt, wird ihre

Wirkung noch deutlicher. Es ist selbstverständlich nur die erste Quellungsperiode, deren Verlauf sich ändert; in der zweiten Quellungsperiode kommt stets die für 10^0 charakteristische Quellungsgeschwindigkeit zurück.

§ 10. Quellung bei mehreren Temperaturen nacheinander.

Es hat sich bisher stets ergeben, daß die Quellung bei 20^0 geschwinder vor sich geht, und daß mehr Wasser aufgenommen wird als bei 10^0 . Man könnte also erwarten, daß ein Blöckchen Gelatinegel, das bei 10^0 in Wasser gelegen hat, viel rascher Wasser aufnimmt, wenn es in Wasser von 20^0 gebracht wird, und umgekehrt, daß, wenn ein Gel einige Zeit bei 20^0 gequollen ist, durch eine Erniedrigung der Temperatur bis 10^0 ein Wasserverlust oder wenigstens eine Herabsetzung der Wasseraufnahmegeschwindigkeit veranlaßt wird.

Dem ist aber nicht so; man findet durchweg das umgekehrte Verhalten. Wenn die Quellung bei 10^0 stattfand, veranlaßt die Erwärmung auf 20^0 einen Wasserverlust; und ein Gel, das zuerst bei 20^0 gequollen ist, beginnt viel rascher zu quellen, wenn die Temperatur auf 10^0 erniedrigt wird.

Dieses eigenartige Verhalten findet sich ganz regelmäßig; aber ebenso regelmäßig sieht man, daß nach einigen Stunden die Quellungsgeschwindigkeit sich ändert. In denjenigen Fällen, wo sie bei Erwärmung zuerst herabgesetzt war, nimmt sie zu, bis sie die durchweg bei 20^0 gefundene Quellungsgeschwindigkeit erreicht, und wo sie bei Abkühlung zugenommen hat, wird sie bald so klein, daß sie nur eben wahrnehmbar ist. Es kann also schon hier darauf hingewiesen werden, daß die Unregelmäßigkeiten kurze Zeit nach der Erwärmung bzw. Abkühlung eines quellenden Systems die Gültigkeit der allgemeinen Regel, daß die Quellung bei höherer Temperatur rascher verläuft als bei niedrigerer, nicht beeinträchtigen.

Wenn man ein Gel zuerst einen Tag bei 20^0 , dann einen Tag bei 10^0 , dann wieder einen Tag bei 20^0 quellen läßt usw., wiederholen sich die beschriebenen Aenderungen immerwährend. In der Fig. 15 ist eine sehr komplizierte Kurve gezeichnet, welche die Aenderung eines 50prozentigen Gels bei einer solchen Behandlung angibt. Mit Gelen anderer Konzentration (20prozentige) werden ähnliche Figuren erhalten. Die zweite Kurve gibt die Quellung eines völlig gleichen Blöckchens, das stets bei 20^0 gehalten wurde, an.

Da durch Abkühlung die Quellung beschleunigt wird, findet sich am zweiten Tage eine Periode, in welcher das bei 20° quellende Gel hinter dem abgekühlten zurückbleibt. Später wird sein Wassergehalt zwar wieder größer, man darf aber wohl sagen, daß die mittlere Quellungsgeschwindigkeit nicht viel herabgesetzt wird, wenn das System jeden zweiten Tag auf eine niedrigere Temperatur gebracht wird.

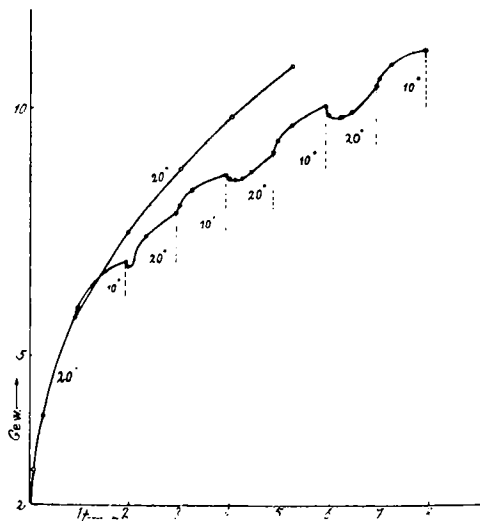


Fig. 15

Änderung des Wassergehalts eines 50 prozentigen Gels, wenn es zuerst 1 Tag in Wasser von 20° liegt, dann 1 Tag in Wasser von 10°, dann wieder von 20° usw.

(Zur Vergleichung ist der Quellungsverlauf eines gleichen Gels dargestellt, das stets bei 20° bleibt.)

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

Es ergab sich schon bald, daß, wie öfters bei der Gelatine, die Vorgeschichte das Auftreten dieser eigenartigen Quellungserscheinungen stark beeinflusst. Ich habe deshalb versucht, über die Bedeutung der Vorgeschichte eine genauere Einsicht zu erhalten und in den nächsten Paragraphen wurde ein Versuch zu ihrer Analyse gemacht.

§ 11. Einfluß der Vorgeschichte auf die Entquellung bei Erwärmung.

Die Erwärmung eines Gels, das bei 10° gequollen ist, führt nicht stets zu einem so großen Wasserverlust, wie er in dem vorhergehenden Paragraphen beschrieben wurde. Wenn ein Gel nur einen Tag

in Wasser von 10° gelegen hat, ist davon keine Rede; es beginnt im Gegenteil vom Augenblicke der Erwärmung an viel rascher Wasser aufzunehmen (Fig. 16 I). Dennoch scheint eine Neigung zu Wasserverlust nicht ganz zu fehlen. Eine genaue Betrachtung der betr. Quellungskurve lehrt, daß ihr steilster Teil nicht sofort nach der Erwärmung, sondern etwa zwei Stunden später gefunden wird, d. h. sie hat eine s-förmige Krümmung. Diese komplizierte Form zeigt, daß es außer einem die Wasseraufnahme fördernden auch noch einen die Wasseraufnahme hemmenden Einfluß gibt. Dieser letztere tritt hier dem ersteren gegenüber gänzlich zurück; es ist klar, daß die quellungsfördernde Wirkung der höheren Temperatur schon im Augenblicke der Erwärmung anfängt.

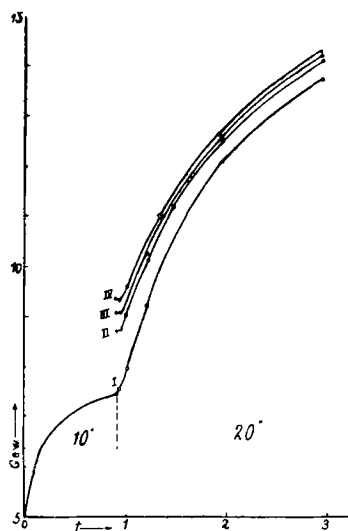


Fig. 16

Einfluß der Dauer der Quellung bei 10° auf die Folge einer Erwärmung auf 20° .

20prozentiges Gel.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

Vor der Quellung nach Gelatinierung bei 10° Quellung bei 10° Quellung bei 20°

I	1 Tag bei 10°	1 Tag.	2 Tage
II	do.	1 Woche	2 „
III	do.	2 Wochen	2 „
IV	do.	3 Wochen	2 „

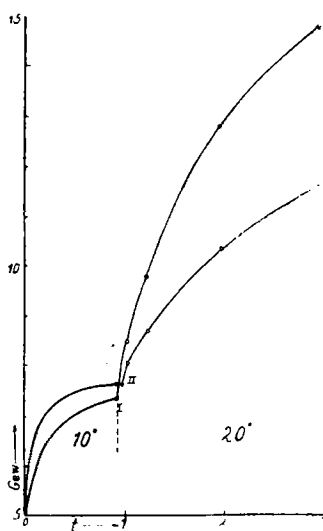


Fig. 17

Einfluß der Temperatur, bei der ein Gel vor der Quellung bei 10° bewahrt wurde, auf die Folge einer Erwärmung auf 20° .

20prozentiges Gel.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

Vor der Quellung nach Gelatinierung bei 10° Quellung bei 10° Quellung bei 20°

I	1 Tag bei 10°	1 Tag	2 Tage
II	1 Tag bei 20°	1 Tag	2 Tage

Wenn die Quellung bei 10° eine Woche gedauert hat, zeigt die Kurve, welche die dann folgende Quellung bei 20° vorstellt (II), eine viel ausgesprochenere *s*-Form. Während der ersten halben Stunde nach der Erwärmung wird nur äußerst wenig Wasser aufgenommen, und erst danach tritt die Beschleunigung der Quellung ein. Mit Gelen, die zwei oder drei Wochen bei 10° gequollen sind, erhält man ähnliche Kurven, nur mit dem Unterschiede, daß auf die Erwärmung hier eine Periode gleichbleibenden bzw. abnehmenden Wassergehalts folgt. Da der weitere Verlauf der Quellung bei 20° in allen diesen Fällen völlig derselbe ist, kann man behaupten, daß der beschleunigende Einfluß der Erwärmung stets ungefähr gleich ist; die Formunterschiede müssen darauf beruhen, daß die Neigung zum Wasserausscheiden nicht stets dieselbe ist, und um so größer wird, je länger die Quellung gedauert hat.

Solche Versuche sind auch mit 50prozentigen Gelen angestellt; im allgemeinen ist dabei dasselbe Verhalten gefunden worden. Es bedarf aber einer länger dauernden Quellung, damit bei Erwärmung die Neigung zum Wasserverlust sich offenbart. Wird ein 50prozentiges Gel, das 3 Wochen bei 10° gequollen ist, in Wasser von 20° gebracht, so wird die Wasseraufnahme sofort beschleunigt und es wird nur eine leichte *s*-Form der Quellungskurve wie in Fig. 16I angedeutet.

Dieselbe Wirkung der Erwärmung, welche hier für Gele beschrieben ist, die nach der Gelatinierung zuerst bei 10° aufbewahrt wurden und dann 3 Tage in Wasser von 10° quollen, findet man schon nach einer eintägigen Quellung, wenn das Gel zuvor bei 20° aufbewahrt wurde (Fig. 17 Kurve II). Die Quellung bei 10° eines bei 20° aufbewahrten Gels ist schon in Fig. 10 dargestellt. Sie ist derjenigen eines frisch gelatinierten oder eines bei 10° bewahrten Gels ähnlich; doch stellt sich heraus, daß das Gel sich nach einer eintägigen Quellung gegenüber Erwärmung verschieden verhält; es ist deshalb der Mühe wert zu erforschen, ob im Quellungsverlaufe dieser Gele bei 10° nicht auch schon ein Unterschied zu beobachten ist.

Der Wassergehalt, der nach einem Tage erreicht ist, kann nicht ausschlaggebend sein; denn obwohl die Entquellung fehlt bei Erwärmung des Gels, das vor der Quellung bei 10° auch bei 10° aufbewahrt wurde und nach der eintägigen Quellung weniger Wasser als das zuvor bei 20° aufbewahrte Gel enthält, findet sie sich ebensowenig beim Gele, das sofort nach der Gelatinierung in Wasser gebracht wurde und nach der eintägigen Quellung mehr Wasser enthält. Es gibt aber einen Unterschied in der allgemeinen Form der verschiedenen Quellungskurven.

Das zuvor bei 20° aufbewahrte Gel quillt bei 10° während der ersten Stunden etwa zweimal so rasch als das zuvor bei 10° aufbewahrte; das ändert sich aber schon bald; seine Quellungsgeschwindigkeit nimmt viel stärker ab, und nach Verlauf von 24 Stunden ist die erste Quellungsperiode schon zu Ende, während sie beim frisch gelatinierten und beim zuvor bei 10° aufbewahrten Gele wie gewöhnlich zwei Tage dauert. Der Quellungsverlauf bei diesen Gelen, die nur bez. der Vorgeschichte, die der Quellung bei 10° vorherging, voneinander abweichen, kennzeichnet sich also durch den verschiedenen Grad der Hemmung des Wassereintritts am Ende des ersten Tages. Jenes Gel, in welchem die Hemmung der Wasseraufnahme am stärksten ist, zeigt auch die Neigung zur Entquellung durch Erwärmung am meisten ausgeprägt.

*§ 12. Einfluß der Vorgeschichte auf die Entquellung durch Erwärmung.
(Fortsetzung.)*

Der entquellende Einfluß der Erwärmung eines bei 10° gequollenen Gels ist stets viel größer als der die Quellung beschleunigende, wenn der Quellung bei 10° eine solche bei 20° vorhergegangen ist. Schon der Verbleib in Wasser von 10° während einiger Stunden genügt dann, um durch Erwärmung auf 20° die Wasseraufnahme sofort aufhören und Wasserverlust an ihre Stelle treten zu lassen.

Die Fig. 18 gibt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die mit 20prozentigen Gelen angestellt wurde, um zu erforschen, wie bei dieser Vorgeschichte die Dauer der Quellung bei 10° den Erfolg der Erwärmung beeinflußt. Einige gleiche Gelblöckchen wurden zuerst 24 Stunden in Wasser von 20° gebracht und dann die Temperatur herabgesetzt. Wenn man sie schon nach einer Stunde wieder auf 20° bringt (I), tritt sofort ein deutlicher Gewichtsverlust ein, aber eine halbe Stunde später nimmt der Wassergehalt schon wieder zu, so daß er nach zwei Stunden wieder ebenso groß ist wie im Augenblicke der Erwärmung. Je länger das Gel auf 10° gehalten wird, um so stärker ist der Wasserverlust, der der Erwärmung folgt. Die Fortsetzung der Quellung wird in gleichem Maße verzögert, so daß schließlich 12 Stunden vergehen, bevor das Gel wieder ebensoviel Wasser enthält wie bei der Erhöhung von 10° auf 20°.

In § 11 wurde erwähnt, daß in einem 50prozentigen Gel durch die dort befolgte Behandlung nicht so bald eine Neigung zur Entquellung bei Erwärmung entsteht, wie in einem 20prozentigen Gele.

Wenn man 50prozentige Gele auf dieselbe Art behandelt, wie hier für 20prozentige Gele beschrieben wurde, ergibt sich etwas Ähnliches. Läßt man der Quellung bei 20° eine Quellung von zwei Stunden bei 10° folgen, so löst die Erwärmung nur einen kurz dauernden Stillstand der Wasseraufnahme aus. Wenn man die Quellung bei 10° 6 Stunden durchführt, hält der Stillstand länger an und nur dann, wenn man sie 24 Stunden fortsetzt, löst Erwärmung eine kleine Entquellung aus.

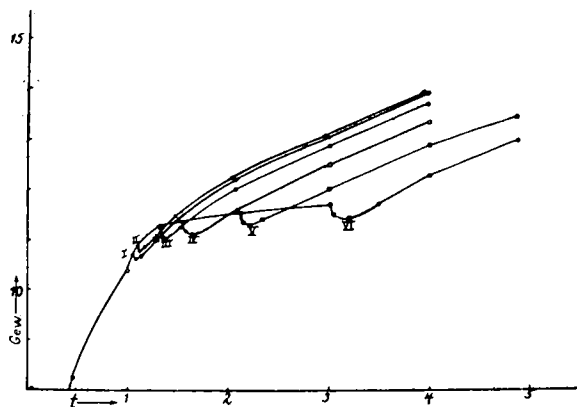


Fig. 18

Erwärmung von 20prozentigen Gelen, die bei 20° und 10° gequollen sind.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

Quellung bei 20°	Quellung bei 10°	Quellung bei 20°
I 1 Tag	1 Stunde	3 Tage
II 1 „	2 Stunden	3 „
III 1 „	6 Stunden	3 „
IV 1 „	12 Stunden	3 „
V 1 „	1 Tag	3 „
VI 1 „	2 Tage	3 „

In der Fig. 18 sieht man noch, daß die Quellung einige Zeit nach der Erwärmung bei allen Gelen mit gleicher Geschwindigkeit verläuft und zwar ungefähr in derselben Weise, wie wenn die Quellung bei 10° nicht eingeschaltet wäre. Man kann daraus schließen, daß die Gele sich dann in einem Zustande befinden, der mit dem eines kontinuierlich bei 20° quellenden Gels identisch ist. Die Zeit, welche vom Augenblicke der Erwärmung bis zum Erreichen jenes Zustandes verläuft, ist um so größer, je länger die niedrige Temperatur gewirkt

hat. Wenn das Gel eine Stunde bei 10^0 gewesen ist, ist auch schon eine Stunde nach der Erwärmung der normale Zustand bei 20^0 erreicht; bei einer zweistündigen Quellung bei 10^0 vergehen etwa 2 Stunden und bei einer sechsständigen bei 10^0 etwa 6 Stunden, ehe der normale Quellungsverlauf wiederhergestellt ist. Die Geschwindigkeit der Quellung eines Gels, das bei 10^0 gelassen wird, ändert sich nach den ersten 6 Stunden nicht merklich; das weist darauf hin, daß der innere Zustand des Gels nahezu derselbe bleibt. Damit stimmt überein, daß das Resultat einer Erwärmung auf 20^0 nach 12, 24 und 48 Stunden stets dasselbe ist und daß in jedem dieser Beispiele nach etwa 6 Stunden der Einfluß der Abkühlung auf den Quellungsverlauf verschwunden ist.

§ 13. Absonderung flüssigen Wassers von gequollenen Gelen bei Erwärmung.

Gequollene Gele verlieren auch Wasser, wenn sie außerhalb Wasser erwärmt werden. Die Oberfläche bedeckt sich dann bald mit einer großen Menge feinsten Wassertröpfchen, die stets größer werden und schließlich zusammenfließen. Wenn man sie mit Fließpapier entfernt, zeigt sich die Oberfläche des Gels ganz glatt; auch zeugt nichts für eine Inhomogenität im Inneren des Gels.

Die Tröpfchen entstehen unter denselben Bedingungen, unter denen man bei in Wasser befindlichen Gelen eine Neigung zum Wasserverlust findet. Die Erscheinung ist also schwach, wenn man ein 20prozentiges Gel, das einen oder mehrere Tage bei 10^0 gequollen ist, auf 20^0 erwärmt; viel stärker ist sie, wenn der Quellung bei 10^0 eine solche bei 20^0 vorangeht. Nach einigen Stunden hört die Abscheidung auf; wenn man die Tröpfchen dann nicht von der Oberfläche wegnimmt, verschwinden sie spontan, indem sie wieder vom Gel aufgenommen werden. Das ergibt sich aus dem gleichbleibenden Gewicht.

Wenn man die außerhalb Wasser bewahrten Gelblöckchen nach einer Stunde wieder in Wasser bringt, hat ihr Zustand sich noch nicht derart geändert, daß die Neigung zum Wasserverlust verschwunden ist. Die Fig. 19 gibt eine Uebersicht der Versuche, die mit 20prozentigen Gelen angestellt wurden, welche zuerst einen Tag bei 20^0 , dann einen Tag bei 10^0 quollen, darauf aus dem Wasser herausgenommen und auf 20^0 erwärmt wurden, und schließlich nach weiteren 1—24 Stunden

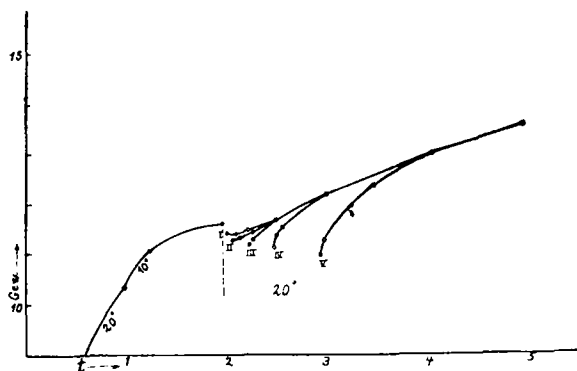


Fig. 19

Abscheidung von Wassertropfen und Aenderung der Quellungs-
fähigkeit bei Gelen, die nach der Quellung bei 10° außerhalb
Wasser auf 20° erwärmt werden.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 20°	Quellung bei 10°	Außerhalb Wasser bei 20°	Quellung bei 20°
I	1 Tag	1 Tag	1 Stunde	3 Tage
II	"	"	2 Stunden	"
III	"	"	6 Stunden	"
IV	"	"	12 Stunden	"
V	"	"	1 Tag	"

wieder die Quellung bei 20° durchmachten. Die Tropfen, die nach der Erwärmung außerhalb Wasser ausgeschieden wurden, wurden entfernt, so daß die Gele um so mehr an Gewicht abnahmen, je länger sie außerhalb Wasser blieben. Wenn das Gel nur eine Stunde außerhalb Wasser gehalten wurde, ging der Wasserverlust noch weiter, nachdem das Gel wieder in Wasser gebracht worden war (I), ein anderes Gel (II), das zwei Stunden außerhalb Wasser gelassen wurde, behielt nach der Ueberführung in Wasser noch einige Zeit dasselbe Gewicht. Im Falle III, bei dem nach 6 Stunden die Quellung fortgesetzt wurde, fing sofort, nachdem das Gel in Wasser gebracht worden war, die Gewichtszunahme an. Schließlich gelangten alle fünf Gele in denselben Zustand; sie enthielten gleichviel Wasser und die weitere Quellung verlief mit derselben Geschwindigkeit. Diese Uebereinstimmung muß daher rühren, daß alle Gele gleich lang bei

den verschiedenen Temperaturen gehalten sind; es ergibt sich hier also wie in § 9, daß es relativ gleich ist, ob das Gel nach der komplizierten Vorgeschichte in oder außerhalb Wasser aufbewahrt wird; es ist vorwiegend die Vorgeschichte, welche die Natur und den Umfang der Aenderungen im Zustande der Gele bestimmt.

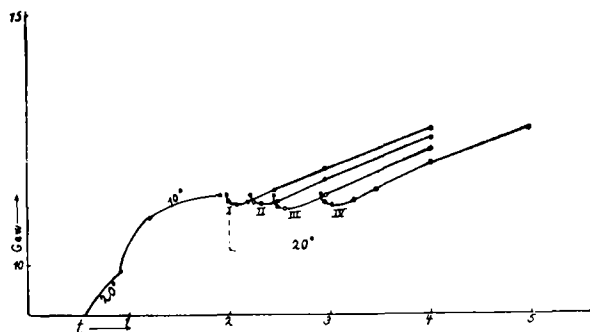


Fig. 20

Mangelnde Aenderung von Wassergehalt und Quellungsfähigkeit bei Gelen, die nach der Quellung bei 10° außerhalb Wasser bei 10° gehalten werden.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.
Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 20°	Quellung bei 10°	Außerhalb Wasser bei 10°	Quellung bei 20°
I	1 Tag	1 Tag	2 Stunden	2 Tage
II	"	"	6 Stunden	"
III	"	"	12 Stunden	"
IV	"	"	1 Tag	"

Wenn man aber Gele, die ebenso behandelt sind, die also einen Tag bei 20° und einen Tag bei 10° gequollen sind, außerhalb Wasser bei 10° bewahrt (Fig. 20), tritt beinahe keine Aenderung ein. Von einer Abscheidung tropfförmigen Wassers findet man keine Spur; auch das Gelgewicht bleibt annähernd konstant, so daß eine bedeutende Verdampfung ausgeschlossen werden darf. Stets, auch wenn die Gele zwei Tage außerhalb Wasser gehalten sind, bedingt der Uebergang in Wasser von 20° Gewichtsabnahme. Die einzelnen Gele einer solchen Reihe gelangen niemals so weit, daß sie im selben Augenblicke die gleiche Zusammensetzung zeigen.

§ 14. Bedingungen, unter welchen die Abkühlung eines Gels die Quellungsgeschwindigkeit erhöht.

Man kann der Quellungsverzögerung bei Erwärmung die Quellungsbeschleunigung bei Abkühlung entgegensetzen. Auch in diesem Falle muß man annehmen, daß die Form der Quellungskurve von mehreren Einflüssen abhängt. Denn erstens hat man die Wasseraufnahme, die bei jeder Temperatur stets unbestimmt fortgeht und dann kommt zweitens

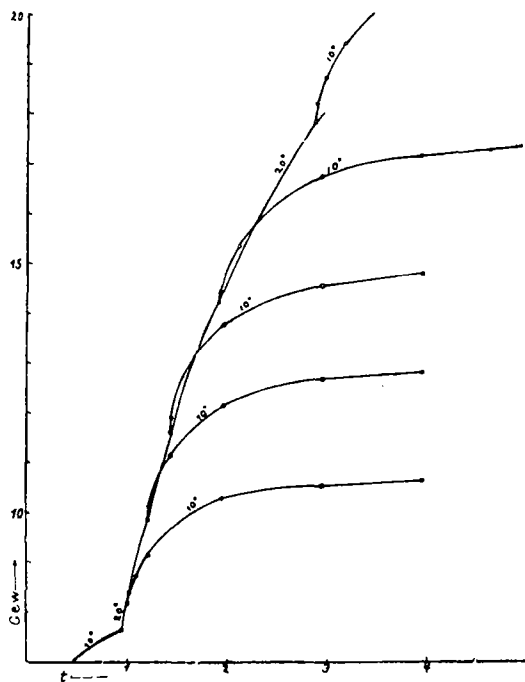


Fig. 21

Vergleichung der Quellungsfähigkeit bei 10° und bei 20°, nach einer vorangehenden Quellung bei 20°.

20prozentige Gele.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 10°	Quellung bei 20°	Quellung bei 10°
I	1 Tag	1 Stunde	3 Tage
II	1 "	6 Stunden	3 "
III	1 "	12 Stunden	3 "
IV	1 "	1 Tag	3 "
V	1 "	2 Tage	3 "

die durch Abkühlung veranlaßte Wasseraufnahme noch hinzu. Es ist aber nicht leicht, diese zu trennen, denn es steht kein Kriterium zur Verfügung, um sie zu erkennen.

Schon bald nachdem ein Gel, das erst bei 20° gequollen ist, in Wasser von 10° gebracht wurde, hört die rasche Wasseraufnahme auf, so daß nach einem Tage die Quellung wieder gleich langsam verläuft, wie man das stets bei 10° in der zweiten Quellungsperiode beobachtet. Dann ist also die Nachwirkung der vorangehenden Quellung bei 20° verschwunden.

In Fig. 14 ist gezeigt, daß die Erwärmung auf 20° außerhalb Wasser eines bei 10° gequollenen Gels eine große Steigerung der Quellungsfähigkeit veranlaßt. Die Wasseraufnahmegeschwindigkeit eines solchen Gels bei 10° ist dann jedoch kleiner als bei 20°. Das umgekehrte Verhalten findet sich nur, wenn zwischen beiden Quellungen bei 10° eine Quellung bei 20° und nicht nur ein Aufenthalt außerhalb Wasser bei 20° eingeschaltet wurde (Fig. 21). Die starke Quellung beruht also teilweise auf der Einwirkung der höheren Temperatur selbst, teilweise auf einem Verhältnis, das durch Quellung bei der höheren Temperatur entstanden ist.

§ 15. Umkehr des Verhältnisses zwischen den Quellungsgeschwindigkeiten bei 20° und 10° durch einen Aufenthalt außerhalb Wasser.

In § 9 hat sich ergeben, daß ein Gel, das bei 20° gequollen ist, eine Aenderung erfährt, wenn es bei derselben Temperatur außerhalb Wasser bewahrt wird, wie aus der Zunahme der Quellungsfähigkeit bei 20° hervorgeht. Auch die Quellungsfähigkeit bei 10° hat zu gleicher Zeit zugenommen; das wird durch die Versuchsreihe der Fig. 22 gezeigt. Die hier verwendeten Gele waren denen gleich, die für Fig. 11 dienten. Nach einer zweitägigen Quellung bei 20° wurden sie bei derselben Temperatur aus dem Wasser genommen und nach 2—48 Stunden wurde die Quellung bei 10° fortgesetzt. Es ist klar, daß auch hier Wasser rascher eindringt, wenn das Gel einige Zeit außerhalb Wasser bei 20° aufbewahrt wurde.

Die Quellungsgeschwindigkeit bei 10° übertrifft, wie in dem vorhergehenden Abschnitt auseinandergesetzt wurde, diejenige bei 20°, wenn die Quellung bei 10° der bei 20° sofort folgt. Dieses Verhältnis ändert sich, wenn das Gel zwischen beiden Quellungen bei 20° außerhalb Wasser bewahrt wurde. Um das zu zeigen, wurden die übereinstimmenden Teile der Fig. 11 und 22 in Fig. 23 zusammengestellt. Die

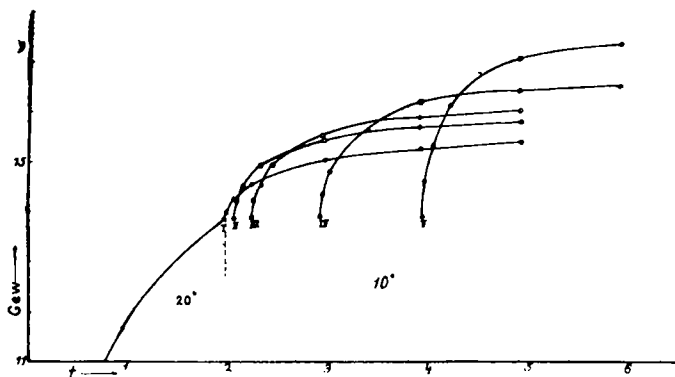


Fig. 22

Zunahme der Quellungsfähigkeit in 20prozentigen Gelen, die außerhalb Wasser bewahrt sind, und bei denen die Quellung bei einer **niedrigeren** Temperatur, als sie außerhalb Wasser hatten, eintritt.

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

	Quellung bei 20°	Außerhalb Wasser bei 20°	Quellung bei 10°
I	2 Tage	0 Stunden	3 Tage
II	2 „	2 Stunden	3 „
III	2 „	6 Stunden	3 „
IV	2 „	1 Tag	3 „
V	2 „	2 Tage	3 „

unter I gezeichneten Kurven zeigen, daß, wenn das gequollene Gel nur zwei Stunden außerhalb Wasser bewahrt wurde, die Quellungsfähigkeit bei 10° die bei 20° im Anfang bedeutend übertrifft; wenn es aber einen Tag außerhalb Wasser gehalten wurde, ist der Unterschied beinahe verschwunden, und wenn es zwei Tage außerhalb Wasser geblieben ist, ist das Verhältnis wieder umgekehrt und steht die Quellungsgeschwindigkeit bei 10° der bei 20° nach, so daß die normale Beziehung wieder hergestellt ist.

Diese Versuche führen zu dem Gedanken, daß in einem Gele, das nach einer Quellung aus dem Wasser genommen und bei derselben Temperatur außerhalb Wasser bewahrt wird, eine zweifache Änderung auftritt: erstens eine, welche das Eindringen von Wasser, ganz gleich bei welcher Temperatur, erleichtert und zweitens eine, die ein besonderes Verhalten, das durch die Quellung entstanden ist, verschwinden läßt.

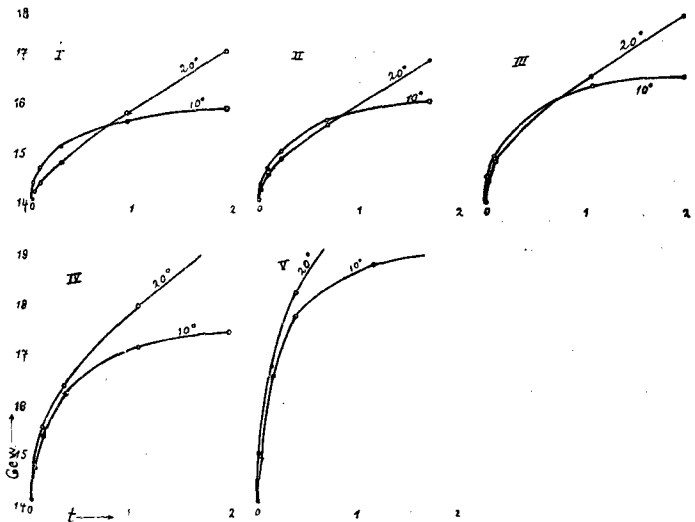


Fig. 23

Vergleichung der Quellungsgeschwindigkeit bei 20° und 10° von Gelen, die nach einer zweitägigen Quellung bei 20° außerhalb Wasser gleichfalls bei 20° bewahrt werden.

(Entnommen den Fig. 11 und 22.)

Auf der Abszisse die Zeit in Tagen.

Auf der Ordinate das Gewicht des Gels.

Dauer des Aufenthalts außerhalb Wasser		Dauer des Aufenthalts außerhalb Wasser	
I	2 Stunden	IV	2 Tage
II	6 Stunden	V	4 Tage
III	1 Tag		

Zusammenfassung.

1. Wenn ein Sol, das einige Zeit bei konstanter Temperatur gestanden hat, bei derselben Temperatur verdünnt wird, wird eine Aenderung im Zustand der Gelatine veranlaßt, die während der folgenden Tage eine Viskositätsabnahme bedingt.

2. Der Endzustand, zu dem die Quellung führt, ist ein Sol; bei hoher Temperatur wird dieser Endzustand bald erreicht, bei niedriger langsamer. Bei 10° und darunter verläuft die Quellung so träge, daß sie nach kurzer Zeit aufzuhören scheint.

3. Die Quellungsfähigkeit eines Gels hängt von dem Zustand der Gelatine ab.

4. Die Quellung zerfällt in zwei Perioden; die erste kann als die Näherung zu einem Quellungsmaximum betrachtet werden, die zweite stellt eine kontinuierliche Reihe von Quellungsgleichgewichten dar, welche von den einander folgenden Zuständen der Gelatine bedingt sind.

5. In einem dünnen Gelblockchen ändert der Zustand der Gelatine sich mehr als in einem weniger dünnen; das hängt mit dem rascheren Eindringen des Wassers zusammen, wodurch die Gelatineteilchen in der gleichen Zeit mit mehr Wasser in Berührung kommen.

6. Wenn ein Gel nach der Gelatinierung außerhalb Wasser bewahrt wird, nimmt seine Quellungsfähigkeit ab. Die stärkste Abnahme tritt ein, wenn die Temperatur, bei der es bewahrt wird, dieselbe ist, bei der auch die Quellungsfähigkeit untersucht wird.

7. Ein Gel, das bei 10° im Quellungsgleichgewicht ist, entquillt, wenn es auf 20° erwärmt wird. Ein Gel, das bei 20° im Quellungs-gleichgewicht ist, kann nach Abkühlung auf 10° rascher als zuvor Wasser aufnehmen.

8. Der Umfang der Entquellung durch Erwärmung hängt von der Vorgeschichte nach fester Regel ab.

9. In einem Gele, das nach einer Quellung außerhalb Wasser bewahrt wird, nimmt die Quellungs-fähigkeit zu.

10. Ein Gel, dessen Vorgeschichte derart gewählt war, daß es sich in einem solchen Zustand befindet, daß es bei 10° rascher Wasser aufnimmt als bei 20° , erfährt, falls es außerhalb Wasser bewahrt wird, eine Aenderung, durch die dieses Verhältnis umgekehrt wird.

II. Kapitel.

Theoretischer Teil.

§ 16. Uebersicht der Quellungstheorien.

In seinen klassischen Untersuchungen machte Hofmeister¹⁾ sich von der Quellung noch keine scharfe Vorstellung. Er bemerkt, daß man überhaupt drei verschiedene Prozesse als Quellung bezeichnet, die nicht verwechselt werden dürfen. Bei der Gelatine findet sich eine molekulare Quellung, die streng geschieden wird von der kapillaren Imbibition, die in einer porösen Masse mit einem System nach außen offener Hohlräume erfolgt und von der osmotischen Imbibition, die in einer porösen Masse mit geschlossenen Hohlräumen stattfindet.

¹⁾ F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 395 (1890).

Indem er die beiden letzten bzw. auf Oberflächenspannung und Osmose zurückführt, nimmt er an, daß die molekulare Imbibition eine Absorptionerscheinung ist. Er hat aber eine genauere Auseinandersetzung des Quellungsmechanismus nicht gegeben.

Bei Pauli¹⁾ findet man eine Vorstellung, die einerseits an die Hofmeister'sche erinnert, aber doch in manchen Hinsichten davon abweicht. Ein Gel ist für ihn eine homogene Masse; er behauptet, das Wasser müsse auf zwei Weisen gebunden sein, so daß man eine lose und eine feste Bindungsart unterscheiden kann. Er gründet das auf seine Versuche über die Geschwindigkeit, womit ein Gel in trockener Luft Wasser verliert und wobei sich ergab, daß der größere Teil leicht entweicht, daß aber die letzten Spuren bei Zimmertemperatur gar nicht und bei höherer Temperatur nur schwierig abgegeben werden. Das lose gebundene Wasser sollte das eigentliche Quellungswasser sein. Welche Kräfte die verschiedenen Bindungen bestimmen, geht aus seinen Versuchen nicht hervor. Hydratbildung weist er ab, weil dann plötzliche Aenderungen der Verdampfungsgeschwindigkeit vorkommen sollten und er gerade eine allmähliche Abnahme beobachtete. Er weist aber darauf hin, daß die Geschwindigkeit von Quellung und Lösung durch dieselbe Formel dargestellt werden können, was darauf schließen ließe, daß bei beiden dieselben Kräfte auftreten.

Sobald man zu einer genaueren Vorstellung des Quellungsmechanismus zu gelangen suchte, hat man eine andere Richtung eingeschlagen. Man dachte sich das Gel nicht mehr wie Hofmeister und Pauli als eine homogene Masse, sondern gelangte zu der Annahme einer Diskontinuität, die zu der Strukturhypothese führte. Hardy²⁾ dachte sich im Gel einen Komplex fester Wände mit mikroskopischen Dimensionen, die aus Gelatine mit ein wenig Wasser gemischt bestehen, während die Räume, die zwischen den Wänden übrig bleiben, mit Wasser gefüllt sind, das ein wenig Gelatine in Lösung enthält. Daß durch Auspressung eine Trennung der gelatinereichen und der gelatinearmen Phase zustande gebracht werden kann, wie Hardy meinte, ist öfters bestritten.³⁾ Uebrigens scheint auch mit Rücksicht auf die Versuche über Quellung von einem Gel in einem Sol (§ 7) die Existenzfähigkeit zweier solcher Phasen nebeneinander überhaupt fraglich zu sein.

¹⁾ W. Pauli, Ergebnisse d. Physiol. III, 1, 155 (1904).

²⁾ W. B. Hardy, Zeitschr. Physikal. Chem. 33 (1900).

³⁾ L. K. Wolff und E. H. Büchner, Proceedings Kon. Akad. v. Wet. 21, 988 (Amsterdam 1912/3).

Freundlich¹⁾ hat bei seinen Betrachtungen über Quellung in flüssigem Wasser und in Wasserdampf den gleichen Gedankengang verfolgt. Seines Erachtens findet das Wasser sich in den Wänden in gelöstem Zustand oder ist chemisch gebunden. Der ganze Quellungsprozess ist durch den Zustand der Wände bestimmt. In vollkommen trockener Gelatine gibt es ganz gewiß kein offenes Kanalsystem. Die Oberflächenspannung veranlaßt nur dann das Eindringen von Wasser zwischen den Wänden, wenn diese Wände sich durch Wasseraufnahme derart geändert haben, daß sie dehnbar geworden sind. Die Hauptsache bei der Quellung müsste also die Aenderung der Wände sein, und die Frage nach dem Quellungsmechanismus des ganzen Gels durch die Frage nach dem Quellungsmechanismus der Wände ersetzt werden. Es wird jedem auffallen, daß man in dieser Weise die Schwierigkeiten nicht aufhebt, sondern nur verlegt; denn jetzt fehlt die Einsicht, wie und weshalb Wasser in die Wände eindringt. Uebrigens scheint es, daß das v. Schröder'sche Problem der verschiedenen Quellungsmaxima in flüssigem Wasser und in Wasserdampf, zu dessen Erklärung Freundlich die Strukturhypothese verwendete, sich auf Versuchsfehler zurückführen läßt, so daß darin kein Grund zu ihrer Einführung vorliegt. (Vgl. § 20.)

Man könnte zu der Annahme geneigt sein, daß unter den Versuchen, welche im vorgehendem Kapitel beschrieben sind, einige zu finden sind, für deren Erklärung die Strukturhypothese gewisse Vorteile darbietet. Mehrere Verfasser haben den Gedanken verteidigt, daß die Quellung soweit zu gehen vermag, bis die Gelstruktur dermaßen gedehnt ist, daß die dadurch hervorgerufene Spannung die Neigung zum weiteren Eindringen im Gleichgewicht hält. Es ist eine bekannte Tatsache, daß ein gedehntes Gel bei Erwärmung sich verkürzt und bei Abkühlung länger wird. Bjerkén²⁾ hat angegeben, daß dies auftritt, sofern die Dehnung etwa 10 Proz. beträgt. Wenn man annimmt, daß bei der Quellung die Gelstruktur genügend gedehnt ist, muß eine Erwärmung die Spannung erhöhen, so daß Wasser aus den Hohlräumen herausgepreßt wird, während durch eine Abkühlung die Spannung sinkt, was eine beschleunigte Wasseraufnahme verursacht. Bei einem niedrigen Quellungsgrad mit geringer Spannung in den Wänden können diese Aenderungen dann nicht auftreten. Gegen diese Vorstellung können ähnliche Einwände wie im vorigen Falle erhoben

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 494, 499.

²⁾ P. v. Bjerkén, Wied. Ann. **43**, 817 (1891).

werden. Das eigenartige thermische Verhalten gedehnter Gele entbehrt bisher einer Erklärung: man war nur geneigt, es mit der vorausgesetzten Struktur in Beziehung zu setzen. Jetzt wäre man aber veranlaßt, diese Eigenschaft einem der beiden Teile der Struktur zuzuerkennen und zwar demjenigen, welcher die Wände zusammensetzt und an sich als homogen betrachtet wurde. Die Einführung der Strukturhypothese bedingt also auch hier nur eine Verlegung der Schwierigkeit. Es bleibt nichts anderes übrig, als eine Diskontinuität in diesem homogenen Bestandteile zu suchen und die Ursache für alle Eigenartigkeiten ins Gebiet der molekularen oder mizellaren Diskontinuität zu verlegen. Damit verschwindet der Vorteil, den die Strukturhypothese für die Erklärung des thermischen Verhaltens gequollener Gele anzubieten schien.

Man gelangt also zu dem Schluß, daß ein Gel überall dieselbe Zusammensetzung hat. Die Gelatinateilchen sind regelmäßig zwischen dem Wasser verteilt, in derselben Weise, wie man sich das stets für den Solzustand gedacht hat. Der Unterschied zwischen Sol und Gel kann dann im gegenseitigen Verhalten der Gelatinateilchen gesucht werden.

§ 17. *Aenderung des inneren Zustandes eines Gels während der Quellung.*

Der einzige uns direkt wahrnehmbare Prozeß, der eine Aenderung des inneren Zustandes der Gelatinelösung herbeiführt, ist die Verschmelzung von kleinen Gelatinateilchen zu großen und umgekehrt ihre Aufteilung in kleine.

Im vorgehenden Kapitel sind wir zu der Folgerung gelangt, daß die Gelatine während der Quellung irgend eine Umwandlung erfährt und es bleibt jetzt übrig zu untersuchen, ob sich das auf diesen Prozeß zurückführen läßt.

Man kann sich denken, daß die Wassermenge, die ein Gel aufnehmen kann, durch die Zahl und die Größe der Gelatinateilchen bestimmt ist. Ein Gel, in dem viele große Teilchen vorhanden sind, läßt nur wenig Wasser eindringen, während eine kleine Zahl die Aufnahme einer viel größeren Menge gestattet. Dabei werden die Teilchen auseinander gedrängt, ihr gegenseitiger Abstand nimmt zu, und weil sie miteinander zusammenhängen, entsteht zwischen ihnen eine Spannung. Das Quellungsmaximum ist erreicht, wenn diese Spannung das Streben, mehr Wasser aufzunehmen, gerade im Gleichgewicht hält.

Wenn man ein Blättchen trockene Gelatine in Wasser bringt, kommen die an der Oberfläche liegenden Gelatinateilchen plötzlich

mit einer großen Wassermenge in Kontakt. Das muß eine analoge Wirkung haben wie die Verdünnung eines Sols (vgl. § 2) und große Gelatinekomplexe zu kleineren zerfallen lassen. Je nachdem das Wasser in die tieferen Teile gelangt, verläuft dieser Prozeß auch im Inneren. Wenn die Größe der Gelatineteilchen sich ändert, muß zugleich auch das Quellungsmaximum sich ändern, und zwar wird durch den Verlust großer Teilchen das Eindringen von mehr Wasser ermöglicht. Die größte Konzentrationsänderung wird durch die ersten Spuren Wasser bewirkt, und durch diese wird also auch der größte Impuls zur Zerteilung gegeben. Wenn das Gel einmal reich an Wasser geworden ist, kommt durch die weitere Wasseraufnahme eine viel kleinere Konzentrationsänderung zustande, und deshalb nimmt der Impuls zum Teilchenzerfall auf die Dauer ab. Auf diese Weise kommt es schließlich soweit, daß der Wassergehalt der maximalen Menge, die das Gel enthalten kann, entspricht und ein Zustand erreicht wird, der gewissermaßen den Eindruck eines Gleichgewichts macht. Die Änderungen des Systems sind dann aber noch nicht zu Ende. Die oberflächliche Schicht bleibt noch stets mit einem Uebermaß von Wasser in Berührung und dadurch bleibt eine Neigung zu weiterer Verteilung bestehen. Die Quellung ist aber dann in eine zweite Periode eingetreten, die sich durch ihren viel langsameren Verlauf kennzeichnet.

Der Unterschied der beiden Quellungsperioden liegt nicht in der Art der Umformungen, denen das Gel in ihnen unterliegt, sondern ist vielmehr folgender: die erste Periode fängt mit einem Zustande an, in dem das Gel weniger Wasser enthält, als es enthalten kann, und dauert bis zum Erreichen eines Quellungsgleichgewichtes an; die zweite fängt mit einem Quellungsungleichgewicht an und stellt eine theoretisch kontinuierliche Reihe von Quellungsungleichgewichten dar.

Bei den Versuchen des vorigen Kapitels wurde stets zwischen zwei Perioden unterschieden; in § 6 wurde aus dem Quellungsverlaufe bei Gelbäckchen verschiedener Dicke abgeleitet, daß die Gelatine in der ersten Periode des Quellungsprozesses durch die Berührung mit Wasser eine Umformung erfährt, und in § 4 ergab sich, durch Versuche über den Temperatureinfluß, daß der Zustand der Gelatine sich auch in der zweiten Periode fortwährend ändert. Die hier gegebene Vorstellung des Quellungsprozesses scheint also geeignet zu sein, diese experimentellen Ergebnisse in befriedigender Weise zu erklären.

Wir können jetzt auch einige andere Eigenartigkeiten des Quellungsprozesses verstehen. Die Quellung in Wasserdampf verläuft z. B. viel langsamer als in Wasser und es wird nur wenig Wasser aufgenommen,

so daß das Gewicht trockener Gelatine sich nach drei Wochen nur um ca. 50 Proz. vermehrt hat¹⁾). Die Konzentrationsänderung, die trockene Gelatine erfährt, wenn sie in Dampf gebracht wird, ist viel kleiner, als wenn sie in flüssiges Wasser kommt. Im Dampf erfolgt also nicht eine so bedeutende Größenänderung der Gelatineteilchen, wie in flüssigem Wasser; die Wassermenge, die bis zum Erreichen des Quellungsmaximums aufgenommen werden kann, ist demzufolge in Dampf viel kleiner. Wenn es erreicht ist, fehlt wieder der Impuls, welcher in flüssigem Wasser die zweite Quellungsperiode bestimmt; die Aenderung der Gelatine bleibt wegen der winzigen Wassermenge aus, und eine weitere Wasseraufnahme wird also nicht ermöglicht. Die zweite Quellungsperiode wird in Dampf nicht gefunden.

Es wurden in § 8 einige Versuche beschrieben, die zu der Frage führten, bei welcher Temperatur ein Gel, das durch Abkühlung eines Sols entstanden ist, sich am meisten ändert. Dabei ergab sich, daß die Antwort je nach dem gewählten Kriterium verschieden war; wenn man die Quellung bei 10° von zwei Gelen, die während eines Tages bei 10° und bei 20° bewahrt waren, vergleicht, findet man die stärksten Aenderungen in dem bei 10° bewahrten; der Vergleich zwischen der Quellung von zwei solchen Gelen bei 20° führt aber zu dem Schluß, daß die Aenderung bei 20° am bedeutendsten ist.

Wenn man annimmt, daß beim Altern dieser Gele nur eine Größenänderung der Gelatineteilchen stattfindet, wäre dieses Ergebnis nicht zu erklären: es muß noch irgend eine zweite Aenderung beim Altern auftreten, und dann muß der Quellungsverlauf bei 20° vorwiegend von der einen und jener bei 10° vorwiegend von der anderen abhängen. Man kann sich z. B. denken, daß der Prozeß, der beim Altern auf 20° stärker verläuft als auf 10°, bei der Quellung bei 20° auch leichter zurückgeht als bei 10°, so daß die Quellung bei 20° dadurch weniger gehemmt wird. Der Prozeß, der hingegen bei 10° einen größeren Umfang als bei 20° erreicht, muß zwar ebenso die Quellung bei 10° stärker hemmen als bei 20°, sobald aber das zuerst bei 10° gealterte Gel auf 20° gebracht wurde, muß darin auch der erste Prozeß gerade so wie in einem nicht quellenden Gele vor sich gehen, was seinerseits eine große Quellungshemmung bedingt.

Es wurde schon gelegentlich anderer Untersuchungen darauf hingewiesen, daß der innere Zustand einer Gelatinelösung durch mehr als einen Prozeß eine Aenderung erfahren kann. So findet man in § 14

¹⁾ P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

eine Versuchsreihe, aus der hervorgeht, daß ein Gel, das zuerst bei 10° gequollen ist, sich durch nachfolgende Quellung bei 20° in zwei verschiedenen Hinsichten ändert; denn erstens löst die Temperaturzunahme einen Prozeß aus, der die Quellungsfähigkeit des Gels unter allen Bedingungen erhöht (vgl. § 9), zweitens kommt durch die Quellung eine solche Aenderung zustande, daß das Gel die Eigenschaft bei 10° rascher als bei 20° zu quellen erhält. Ein anderer Fall wurde in § 15 erwähnt; da ergab sich, daß ein Gel, dessen Vorgeschichte eine solche war, daß es die Eigenschaft, bei 10° rascher als bei 20° zu quellen, erhalten hat, beim Aufbewahren außerhalb Wasser sich in zwei Hinsichten ändert: denn es nimmt an Quellungsfähigkeit zu und außerdem wird das normale Verhalten, bei höherer Temperatur rascher zu quellen als bei niedriger, wieder hergestellt.

Die Notwendigkeit, zwei verschiedene Prozesse in einer Gelatine-lösung anzunehmen, hat sich auch bei den Viskositäts-Untersuchungen, die im ersten Teile beschrieben wurden, aufgetan; es ergab sich ja, daß in einer Lösung, in der die Gelatineteilchen gleich groß bleiben, doch bei konstanter Temperatur eine Viskositäts-Aenderung zustande kommen kann. Wir haben dabei vermutet, daß es sich um ein Fest- oder Lose-Werden des Zusammenhangs zwischen den Gelatineteilchen handeln kann: es scheint nicht unwahrscheinlich, daß ein solcher Prozeß auch die Quellung zu beeinflussen vermag.

Die Uebersicht über die Quellungsvorgänge wird durch die Zusammenwirkung dieser beiden Prozesse sehr erschwert. So einfach wie es im Anfange dieses Paragraphen vorgestellt wurde, können die Verhältnisse also nicht sein.

§ 18. Die Entquellungserscheinung.

Die Entquellung eines gequollenen Gels bei Erwärmung und die beschleunigte Quellung eines gequollenen Gels bei Abkühlung beweisen, daß ein Gel mit gegebenen inneren Verhältnissen bei höherer Temperatur weniger Wasser enthalten kann als bei niedriger. Wie das kommt, ist nicht zu sagen. Die Erscheinung an sich braucht gar nicht zu verwundern, denn die maximal aufgenommene Wassermenge wird bei jeder Temperatur sowohl von den Spannungsverhältnissen zwischen den Gelatineteilchen als von der gegenseitigen Anziehung zwischen Gelatine und Wasser bestimmt, und ohne den Temperatureinfluß auf diese einzelnen Faktoren genauer zu kennen, läßt sich bezüglich der Wirkung einer Erwärmung oder Abkühlung auf das Quellungsgleichgewicht nichts voraussagen. Da diese Eigenschaft, wie schon früher erwähnt wurde, an das

merkwürdige Verhalten gedehnter Gele, sich bei Erwärmung zu verkürzen, obwohl ihre Elastizität dadurch auf die Dauer zunimmt, erinnert, muß man auch die Erklärung dafür in der Aenderung finden können, die sowohl die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Gelatineteilchen, wie auch die Beziehung zwischen Gelatine und Wasser von einem Temperaturwechsel erfahren.

Es mag hier noch darauf hingewiesen werden, daß die Intensität der Wasserausscheidung bei Erwärmung mit anderen Eigenschaften gleichen Tritt hält. Je stärker die Kräfte sind, die sich der Wasseraufnahmeneigung eines Gels gegenüberstellen, um so bedeutender ist die Entquellung. Aus den Versuchen der §§ 11 und 12 läßt sich z. B. die folgende Reihe zusammenstellen. Ein durch Gelatinierung eines Sols entstandenes, nicht gequollenes Gel scheidet bei Erwärmung kein Wasser aus. Wenn ein solches Gel durch eine mehrtägige Quellung ein Quellungsgleichgewicht erreicht hat, findet man bei Erwärmung wohl eine Neigung zur Entquellung, sie wird aber durch die gleichzeitige Quellungsbeschleunigung noch leicht verdeckt. In einem Gele, das vor der Quellung bei einer höheren Temperatur bewahrt wurde, sind die Kräfte, welche sich der Wasseraufnahme widersetzen, so groß, daß schon nach einem Tage die erste Quellungsperiode zu Ende ist. Bei diesem Gel läßt die Wasserabscheidung sich durch die Quellungsbeschleunigung nicht mehr verdecken. Eine sehr starke Entquellung schließlich findet man bei Gelen, die bei 20° gequollen sind und dann weiter noch einige Zeit bei 10°. Nach der Erwärmung übertrifft der Wassergehalt um die ganze bei 10° aufgenommene Wassermenge denjenigen, welcher bei den gegebenen inneren Verhältnissen höchstens im Gel aufgenommen bleiben kann. Es findet dann so lange Wasserverlust statt, bis sich unter Einfluß der größeren Wassermenge der innere Zustand so weit geändert hat, daß wieder ein Quellungsmaximum erreicht ist.

Wenn sich in einem gequollenen Gel bei Erwärmung das Gleichgewicht rasch einstellte, würden durch die ganze Masse Wassertropfen auftreten müssen; die Homogenität würde aufgehoben sein und man hätte eine analoge Erscheinung wie die kritische Trübung partiell mischbarer Flüssigkeiten. Die Gelatineteilchen hängen aber genügend fest zusammen, um der Tropfenformung im Gele vorzubeugen. Bei der langsamen Einstellung des Gleichgewichtes wird Wasser an der Stelle, wo der Zusammenhang zwischen den Teilchen das am wenigsten verhindert, nämlich an der Oberfläche, frei; eine Diffusion vom Inneren aus besorgt dann die Wiederherstellung einer gleichmäßigen Verteilung

von Wasser und Gelatine. Aus der Entquellungserscheinung auf ein System präformierter Kanäle zu schließen, wie Hardy auf Grund seiner Auspreßversuche tat, wäre gewiß nicht begründet.

§ 19. Das Einstellen des Gleichgewichts in gequollenen Gelen.

Die beste Einsicht in die inneren Verhältnisse gequollener Gele mit verschiedener Vorgeschichte kann man aus jenen Versuchen bekommen, deren Zweck es war, ihre spontane Aenderungsneigung, wenn sie bei konstanter Temperatur bewahrt werden, zu erforschen. Wenn die Quellung zu einer Zeit unterbrochen wird, wo die örtlichen Verschiedenheiten im Gele minimal geworden sind, d. h. zu einer Zeit, wo das Gel sich im Anfange der zweiten Quellungsperiode befindet, gibt es ein Gleichgewicht zwischen dem Streben, mehr Wasser eindringen zu lassen und der Spannung zwischen den Gelatiniteilchen. Dann braucht aber keineswegs zugleich auch Gleichgewicht bezüglich der Teilchengröße zu bestehen. Im allgemeinen darf man sagen, daß Quellungsgleichgewicht und inneres Gleichgewicht von einander ganz unabhängig sind. Beide hängen von ganz verschiedenen Faktoren ab.

Man darf also erwarten, daß in einem gequollenen Gele, das aus dem Wasser genommen ist, spontan eine Aenderung der Größe der Teilchen und des Zusammenhangs zwischen ihnen auftreten wird. Wenn das Gel mehr Wasser enthält, als dem gegebenen Zustand der Gelatine entspricht, kann sich das durch die beschriebene Tropfenausscheidung, wie durch den Zerfall großer Teilchen, ändern.

Bei der Beschreibung der Versuche über Aenderungen gequollener Gele außerhalb Wasser wurden diese nach der Aenderung der Quellungsfähigkeit beurteilt. Ein Uebergang von großen in kleine Teilchen und eine Herabsetzung der Zusammenhangsintensität bedingen eine Abnahme der Spannung, unter der das Wasser sich im Gel findet, und demzufolge, weil kein neues Wasser eindringt, Aenderung des anfänglichen Quellungsmaximums in einen Zustand, in dem sich nicht mehr die größte aufnehmbare Wassermenge vorfindet.

Wenn man bedenkt, wie die Quellungsfähigkeit sich außerhalb Wasser geändert hat, kann man daraus auf die Aenderungen, die das Gel erfahren hat, schließen. Man kann also in jeden der im I. Kapitel beschriebenen Versuchsanordnungen aus der Art und dem Umfange der Aenderungen einen Schluß ziehen, in wie weit der Zustand des Gels von demjenigen, in dem es sich finden würde, wenn sich das innere Gleichgewicht bei derselben Temperatur und Konzentration eingestellt

hätte, abweicht. Man wird jedoch stets berücksichtigen müssen, daß die Tatsache, daß bei 10^0 keine Aenderungen nachweisbar sind, nicht darauf hinweist, daß das Gel sich im Gleichgewicht befindet. Infolge der geringen Geschwindigkeit, mit der die Prozesse bei jener Temperatur verlaufen und mit der vor allem eine Aenderung der Zusammenhangsintensität zustande kommt, kann der innere Zustand ziemlich viel vom Gleichgewicht abweichen, ohne daß eine ausgesprochene Neigung sich demselben zu nähern merkbar ist.

Wenn man einmal weiß, in wie weit der Zustand eines Gels vom Gleichgewicht abweicht, wird man sehr leicht einsehen, daß das Gel sich wirklich in jenem Zustande finden muß, wofern man die Vorgeschichte in Betracht zieht. Ich glaube von einer Betrachtung spezieller Fälle Abstand nehmen zu dürfen.

§ 20. *Das v. Schroeder'sche Problem.*

Zum Schluß muß noch ein Problem besprochen werden, auf das v. Schroeder¹⁾ die Aufmerksamkeit hingelenkt und das seitdem zu vielen theoretischen Betrachtungen Anlaß gegeben hat. Er beobachtete nämlich, daß ein Gelatinegel, das einige Tage in flüssigem Wasser gequollen war, an Gewicht abnimmt, wenn es in einen Exsikkator gebracht wird, in dem sich auch Wasser befindet, und daß schließlich so viel Wasser übrig bleibt, als von trockener Gelatine aufgenommen sein würde, wenn sie in denselben Raum gebracht wäre.

In § 17 wurde besprochen, weshalb die Quellung trockener Gelatine in Wasserdampf von der in flüssigem Wasser abweicht: nicht besprochen wurde die Beobachtung, daß in flüssigem Wasser gequollene Gelatine in Wasserdampf Wasser verliert. Ich habe mehrmals versucht, diese Erscheinung hervorzurufen; dazu wurde ein kleiner Exsikkator mit ein wenig Wasser auf dem Boden verwendet (Durchmesser 4 cm, Höhe 7 cm), der in einen Thermostat gestellt und evakuiert wurde. Wenn das untersuchte Gel zuvor bei 10^0 gequollen war und die Thermostatterperatur 20^0 war, bedeckte sich die Geloberfläche mit kleinen Wassertropfen, wie in § 13 beschrieben wurde. Nach ihrer Entfernung konnte am folgenden Tage eine Gewichtsabnahme von nur einigen mg festgestellt werden, was durch Versuchsfehler bedingt sein kann. Ebenso wenig konnte eine Gewichtsabnahme konstatiert werden, wenn die Temperatur bei der Quellung gleich oder höher war, als diejenige

¹⁾ P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 109 (1903).

des Bades, in das der Exsikkator mit dem gequollenen Gele gestellt wurde.¹⁾

Vor kurzem haben Wolff und Büchner eine Mitteilung über dieses Thema veröffentlicht: nachdem sie in einer vorgehenden Untersuchung²⁾ die v. Schroeder'schen Ergebnisse befestigt hatten, sind sie jetzt³⁾ der Ansicht, daß diese auf Versuchsfehlern beruhen. Sie beobachteten, daß ein Schälchen mit Wasser dieselbe Aenderung wie das Gelatinegel erfährt, und sie stehen nicht an, dies auf die Versuchsmethode zurückzuführen. Sie haben deshalb auch mit kleinen Exsikkatoren zu arbeiten angefangen und dann blieb die Gewichtsabnahme aus. Sie gelangten auf diesem Wege zu der Annahme, daß alle Ergebnisse über die Quellung in Dampf, die mit der Exsikkatormethode erhalten würden, angezweifelt werden müßten, und betrachteten auch die v. Schroeder'sche Beobachtung, daß ein Gel, das in $1/100000$ n Sulfatlösung gequollen war, in Dampf nicht entquillt, als vom Zufall bedingt.

Obgleich die Beschreibung der v. Schroeder'schen Versuche den Eindruck gibt, daß er sehr kritisch zu Werke ging, lassen diese Beobachtungen doch einen gewissen Zweifel bestehen, ob man schließen darf, daß ein gequollenes Gel in gesättigtem Dampfe entquillt. Wenn die spätere Forschung bestätigt, daß hier wirklich ein Irrtum vorliegt, wird ein schwieriges Problem aus dem Wege geschafft sein. Dann kann man sagen, daß auch das Quellungsmaximum in Dampf nur ein scheinbares Gleichgewicht darstellt, und daß das wahre Gleichgewicht sich erst eingestellt hat, wenn alles Wasser, das sich in demselben Raume vorfindet, durch die Gelatine aufgenommen und das Gel in ein homogenes Sol umgewandelt ist.

§ 21. Vergleich zwischen den Schlüssen aus den Gelatinierungs- und Quellungsversuchen.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Aenderungen der Eigenschaften einer Gelatinelösung, welche während und nach der Quellung auf-

¹⁾ Auch bei den zahlreichen Versuchen des I. Kapitels, wo ein gequollenes Gel außerhalb Wasser zur Untersuchung der Aenderung der Quellungsfähigkeit in weiten Reagenzröhrchen bewahrt wurde, ist niemals eine bedeutende Gewichtsabnahme gefunden. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß in diesen Gelen die äußerst winzige Salzmenge ($1/100000$ n) vorhanden war, die nach v. Schroeder genügt, um Wasserverlust vorzubeugen.

²⁾ L. K. Wolff und E. H. Büchner, *Proceed. Kon. Ak. v. Wet.* **21**, 988 (Amsterdam 1912/13).

³⁾ L. K. Wolff und E. H. Büchner, *ebenda* **22**, 1323 (1913/14).

treten, mit jenen, welche sich während und nach einer Temperaturänderung vollziehen, zu vergleichen.

1. Aus den Versuchen an Gelen verschiedener Dimension des § 6, welche zeigten, daß das am Ende der ersten Quellungsperiode erreichte Quellungsmaximum von der Wassermenge, womit die Gelatine in Berührung kam, abhängt, wurde gefolgert, daß der Zustand der Gelatine sich während der Quellung ändert. Die Viskositätsänderung einer Lösung bei Erwärmung und die Unmöglichkeit, bei Abkühlung sofort den vorherigen Zustand zu erreichen, weisen gleichfalls darauf hin, daß sich dabei im Zustande der Gelatine etwas ändert. Die Tyndall-Untersuchung hat uns darüber aufgeklärt, daß es sich im letzten Falle um ein Verschmelzen oder Auseinanderfallen von Gelatineteilchen handelt.

2. Die Aenderung der Quellungsfähigkeit eines gequollenen Gels, sowohl beim Aufenthalt außerhalb Wasser wie bei andauernder Quellung in der zweiten Periode, weist darauf hin, daß es sich bezüglich seines inneren Zustandes nicht im Gleichgewicht befindet. Die Aenderung der Viskosität eines Gels, das auf eine andere Temperatur gebracht wurde, zeigt, daß ein solches Gel sich gleichfalls nicht im Gleichgewicht befindet. Die Tyndall-Untersuchung hat nachgewiesen, daß die Ursache im letzten Falle ein Mehr oder Weniger von großen Teilchen ist.

3. Die Aenderung der Quellungsfähigkeit bei gequollenen Gelen verläuft um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist, wie auch aus der zweiten Quellungsperiode hervorgeht. Aenderungen der Viskosität kommen ebenso nur bei hoher Temperatur schnell, bei niedrigerer nur äußerst langsam zustande. Bei 0° ist die Aenderung der Quellungsfähigkeit wie die der Viskosität nur kaum wahrnehmbar.

4. Der Einfluß der Vorgeschichte auf die Aenderung der Quellungsfähigkeit und der Viskosität stimmt überein. Während des Alterns nach einer Erwärmung nimmt die Viskosität zu, die Quellungsfähigkeit ab; während des Alterns nach einer Konzentrationsänderung (Verdünnung bei einem Sole, Quellung bei einem Gele) nimmt die Viskosität ab und die Quellungsfähigkeit zu.

5. Es war notwendig, die Viskositätsänderungen auf zwei verschiedene Prozesse zurückzuführen; gleichfalls zeigte sich, daß man auch für die Erklärung der Aenderungen der Quellungsfähigkeit mit einem Prozesse nicht ausreicht. Während die Natur des eines Prozesses uns durch die Tyndall-Untersuchung bekannt ist (Verschmelzung von Gelatineteilchen), ist der andere uns noch unklar, es läßt sich

nur vermuten, daß er mit dem Zusammenhang zwischen den Teilchen etwas zu tun hat.

Zusammenfassung.

1. Für die Erklärung der Eigenartigkeiten von quellenden Gelatine-gelen bietet die Hypothese, daß das Gel aus einem System von Wänden mit zwischen ihnen liegenden Hohlräumen besteht, keinen Vorteil.

2. Man kann sich denken, daß durch das bei der Quellung eindringende Wasser eine Größenänderung der Gelatineteilchen und wahrscheinlich auch eine Abnahme ihrer Zusammenhangsintensität herbeigeführt wird; umgekehrt beeinflussen diese Aenderungen die Wassermenge, die das Gel aufnehmen kann.

3. Ein Gel, das möglichst viel Wasser aufgenommen hat, erfährt eine Aenderung, wenn es außerhalb Wasser bewahrt wird, weil es mehr große Teilchen enthält oder weil zwischen den Teilchen ein festerer Zusammenhang besteht, als dies der Fall wäre, wenn sich beim gleichen Wassergehalt das innere Gleichgewicht eingestellt hätte.

4. Die Intensität der Entquellung bei Erwärmung eines gequollenen Gels verhält sich parallel dem Widerstand, den ein solches Gel der weiteren Quellung bietet.

5. Bei der Erklärung der Beobachtungen an quellenden und gequollenen Gelen spielt der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine eine wichtige Rolle.

Physiologisches Laboratorium der Universität Utrecht.