

## Zur Bestimmung der Elastizität von Gelatinegallerten.

Von E. SAUER und E. KINKEL.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 15./12. 1924.)

Bei der Prüfung von Gelatine, ebenso von Leim, auf praktische Brauchbarkeit ist zu beachten, daß die Verwendungszwecke dieser Stoffe recht verschiedenartige sind. Dementsprechend wird man auch bei der Wertbestimmung vorzugehen haben.

Für bestimmte Zwecke ist es erwünscht, daß die Gallerte, also die wasserhaltige Gelatine- oder Leimsubstanz, eine möglichst hohe Formelastizität aufweist. Deshalb spielt bei der Wertprüfung die „Gallertfestigkeit“ eine bedeutende Rolle, und man findet zahlreiche Methoden und Apparate zur Ermittlung dieser Größe beschrieben<sup>1)</sup>.

Diese Verfahren gründen sich meist auf folgendes Prinzip: Man läßt die zu prüfende Gelatinelösung in einem Becher erkalten und gelatinieren, setzt auf die Oberfläche eine kleine runde, meist gewölbte Platte auf, die mittels eines angesetzten Stabes in einer Führung beweglich ist; am oberen Ende trägt dieser Stab eine Schale, die zur Aufnahme der Belastungsgewichte dient. Die Belastung wird entweder so lange gesteigert, bis die Oberfläche reißt, oder man belastet mit einem konstanten Gewicht und ermittelt mit Hilfe eines Maßstabes, bis zu welcher Tiefe die Oberfläche der Gallerte bei dieser Belastung eingedrückt wird. Dabei sind natürlich bestimmte Verhältnisse von Konzentration, Temperatur und Zeit einzuhalten.

Derartige empirische Verfahren mögen bei vergleichenden Versuchen für die Praxis immerhin gute Dienste leisten; stellt man jedoch höhere Ansprüche, besonders auch, wenn es sich um wissenschaftliche Untersuchungen handelt, so wird man eine Arbeitsweise bevorzugen, welche gestattet, die bei wissenschaftlichen Messungen gebräuchliche Einheit der Elastizität, den Elastizitätskoeffizienten oder Elastizitätsmodul zu bestimmen. Man erhält damit von der Meßmethode unabhängige, jederzeit untereinander vergleichbare Werte.

Die Möglichkeit zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Gelatinegallerten beruht nun ebenso wie bei anderen festen Stoffen auf der Erscheinung, daß elastische Körper gegen die Wirkung einer äußeren Kraft mit einer elastischen Gegenkraft reagieren, welche das Bestreben hat, die bewirkte Deformation wieder rückgängig zu machen, und welche unter sonst gleichen Verhältnissen ein Charakteristikum für den jeweiligen elastischen Zustand des betreffenden Materials ist.

In allgemeiner Fassung können wir den Elastizitätsmodul definieren als die auf die Längen- oder Flächeneinheit reduzierte Kraft, die nötig ist, um eine Deformation gleich dieser Einheit hervorzurufen (falls sich dies tatsächlich verwirklichen ließe und das Grundgesetz der Elastizitätslehre, das Hooke'sche Gesetz, bis zu diesem Punkt Gültigkeit besitzen würde).

Über die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Gelatine finden wir in der Literatur eine ganze Reihe

von Arbeiten, da die Gelatinegallerte wegen ihrer elastischen Eigenschaften auch die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich lenkte und gern als Material für die Erforschung der elastischen Konstanten herangezogen wurde<sup>2)</sup>.

Bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Gelatine wurden meist die üblichen Methoden angewandt: Dehnung band- und zylinderförmiger Gallertkörper, auch Torsion von Gallertzylindern, wobei das Drehmoment z. B. durch einen tordierten Stahldraht hervorgerufen wurde. Sheppard, Sweet und Scott jr.<sup>3)</sup> haben das letztere Prinzip ihrem Torsionsdynamometer zugrunde gelegt.

Von den Ergebnissen der genannten Arbeiten mag kurz hervorgehoben werden, daß nach A. Leik sich der Elastizitätsmodul mit dem Quadrat der Konzentration ändert. Sheppard und Sweet gelangten zu einer allgemeineren Gleichung, die zwei Konstante enthält.

Die thermische Vorbehandlung übt eine ähnliche Wirkung auf den Elastizitätsmodul wie auf die Viskosität aus. Mit zunehmender Erhitzungsdauer ist eine bedeutende Abnahme der Festigkeit zu beobachten.

Ebenso treten in völliger Analogie zur inneren Reibung sogenannte Hysteresiserscheinungen auf, insofern als der Elastizitätsmodul nach dem Erstarren zeitlich variabel ist und erst nach mindestens 24 Stunden einen konstanten Endwert erreicht.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich auch mit der Wirkung von Fremdstoffen, welche, den Solen zugesetzt, auf die Größe des Elastizitätsmoduls bei Gallerten von wesentlichem Einfluß sind.

Die Messungen von E. Fraas und A. Leik lassen erkennen, daß Stoffe, welche die Quellung beeinträchtigen, also vor allem solche organischer Natur, die reich an Hydroxylgruppen sind, wie Rohrzucker, Gummi arabicum, Glycerin u. a. den Elastizitätsmodul erhöhen, Elektrolyte dagegen, mit Ausnahme des Natriumsulfats, eine Depression desselben zur Folge haben. Dabei macht sich die Wirkung der bekannten Anionenreihe  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{SCN}'$  geltend.

Messungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration, wie sie von Sheppard und Sweet ausgeführt wurden, haben noch zu keinem eindeutigen Resultat geführt, da sich der Elastizitätsmodul nicht als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration darstellen läßt.

Von den soeben erwähnten Verfahren zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls hat nur das von Sheppard und Sweet praktische Bedeutung. Ihr Torsionsdynamometer hat jedoch wie alle ähnlichen Vorrichtungen den Nachteil, daß Gallertzylinder in einer besonderen Form hergestellt werden müssen und dann in den Apparat eingespannt werden. Es ist jedoch bei einer solchen Arbeitsweise fast ausgeschlossen, Gelatinekörper von genau bestimmten Dimensionen zur Anwendung zu bringen, abgesehen von den Fehlern, die durch das Einspannen selbst entstehen.

Wir hielten es daher nicht für überflüssig, ein weiteres Verfahren auszuarbeiten, welches die Mängel der früheren vermeiden sollte. Dabei waren die folgenden Gesichtspunkte maßgebend.

<sup>1)</sup> Lipowitz, Neue chemisch-technische Untersuchungen, Berlin 1861, S. 37–42. Verfahren der Hamborner Gelatinewerke, s. L. Thiele, Fabrikation von Leim und Gelatine, 1. Aufl. R. Kißling, Chem. Ztg. 1893, S. 727. Bechhold, Z. ang. Ch. 37, 569 [1924].

<sup>2)</sup> R. Maurer, Ann. d. Phys. u. Ch. 28, 628 [1886]. P. v. Bjerken, dieselbe 43, 817 [1891]. E. Fraas, dieselbe 53, 1074 [1894]. A. Leik, dieselbe 319, 139 [1904]. M. Gilde-meister, Z. f. Biol. 63, 175 [1914]. E. Hatschek, Z. f. Koll. 28, 210 [1921]. Sheppard u. Sweet, J. Am. Ch. Soc. 43, 539 [1921].

<sup>3)</sup> Ind. and Eng. Ch. 12, 1007 [1920].

1. Die Gelatinekörper, an welchen Deformationen vorgenommen werden, verbleiben während des Versuchs in den zur Herstellung benutzten Formen. Auf diese Weise wird die genaue Einhaltung bestimmter Abmessungen gewährleistet und der betreffende Körper bleibt gegen unbeabsichtigte Veränderungen durch Druck und Zug geschützt.

2. Die Temperatur soll während des Erstarrens der Gallerte und bei Ausführung der Messung die gleiche sein.

3. Die Apparatur soll möglichst einfach gestaltet sein und soll gestatten, größere Versuchsreihen in kurzer Zeit bei konstanter Temperatur durchzuführen.

Drei Arten der Deformierung sind es vor allem, die zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls in Frage kommen, nämlich Dehnung, Biegung und Scherung.

Die letztere Art der Formveränderung, also die Scherung, hatte sich schon bei verschiedenen Vorversuchen als besonders geeignet erwiesen, die oben angegebenen Bedingungen zu erfüllen.

#### A. Verschiedene neue Methoden zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Scherung bei Gelatinegallerten.

##### 1. Drehende Verschiebung eines Kreisringzylinders<sup>4)</sup>.

Wenn man einen an der Oberfläche sorgfältig entfetteten Glasstab in eine Gelatinelösung eintaucht, so kann man die Beobachtung machen, daß die Gallerte nach dem Erstarren sehr fest an dem Stab haftet. Man kann den Stab verdrehen, ohne daß sich die Gallerte löst, der Stab kehrt beim Loslassen in seine alte Lage zurück. Wird die Drehung so weit fortgesetzt, bis die Gallerte reißt, so löst sich die letztere auch jetzt nicht vom Stab, vielmehr findet die Trennung (Abscherung) nach einem konzentrischen Zylinder in einem gewissen Abstand rings um den Stab statt.

Nach diesem Prinzip wurde ein Apparat konstruiert, um den Elastizitätsmodul der Scherung zu bestimmen. Derselbe ist in Fig. 1 wiedergegeben.

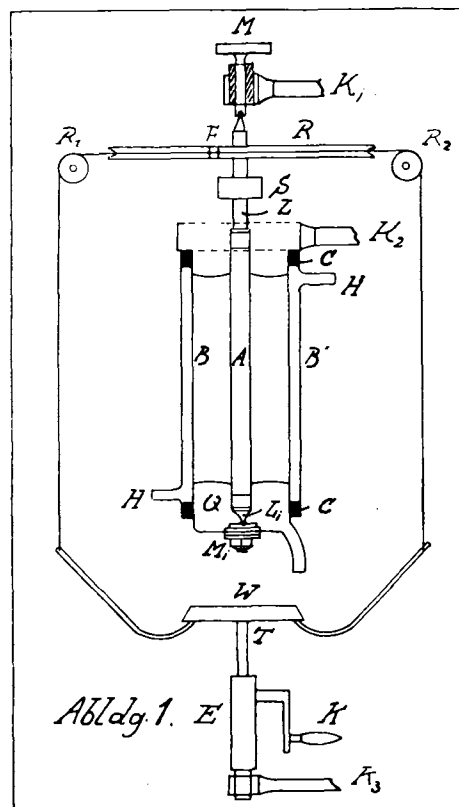
Der drehbare Stab A (Glasrohr) besitzt zu seiner Lagerung die Metallteile L und L<sub>1</sub>. L<sub>1</sub> ist eine gehärtete Stahlspitze, die fest in das Rohr A eingefügt ist, ebenso L, welches einen kleinen Planspiegel S von der Abmessungen 15 × 10 mm trägt. Den anderen Teil der Spitzenlagerung bildet die durch eine Klammer K<sub>1</sub> gehaltene verstellbare Schraube M, sowie M<sub>1</sub>, welche letztere in dem äußeren Zylinder B auf dessen Boden durch Mutter und Packung zentrisch dicht sitzt. B trägt seitlich unten einen nicht zu engen Rohransatz, welcher durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann und den Zweck hat, das nach dem Erstarren des Sols nicht mehr nötige Quecksilber Q abzulassen. B' ist ein weiterer Glaszylinder, der mit zwei Stützen H versehen ist, durch welche konstant temperiertes Wasser aus einem hinreichend großen Thermostaten mittels einer Lutherschen Metallpumpe in kräftigem Strom getrieben wird. Der Spitzenteil L trägt außer dem Spiegel S die Rolle R, um welche zwei dünne Schnüre gelegt sind, die an der Rolle befestigt werden können und über die weiteren kleinen Rollen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> geführt werden. An den Schnurenden ist die Wagschale W aufgehängt, welche zur Aufnahme der Belastungsgewichte dient. T ist eine Arretiervorrichtung für die Wagschale.

Zur Vornahme eines Versuchs wird durch die Öffnung F zunächst Quecksilber bis zu genügender Höhe und

über dieses mit Hilfe einer Pipette die Gelatinelösung (meist 100 ccm) eingefüllt, wobei der innerste Zylinder A bis nach Erstarren der Gelatine festgehalten wird. Das Anhängen der Wagschale mittels der Schnüre an der Rolle R geschieht zweckmäßig erst nach dem Erstarren des Sols.

Die Ablesung des durch ein bestimmtes Gewicht hervorgerufenen Drehwinkels  $\varphi$  erfolgt unter Zuhilfenahme des Spiegels S und Anwendung eines Lichtzeigers mit Skala.

Die Ableitung der Gleichung für den Elastizitätsmodul der Scherung ( $E_s$ ) soll hier nicht wiedergegeben werden. Für jeden Apparat werden die konstanten



Größen zusammengefaßt, so daß man nachstehende einfache Formel erhält:

$$E_s = A \frac{G}{l \cdot \varphi},$$

wo G die aufgelegte Belastung,  $\varphi$  der abgelesene Winkel, l die Länge des Gallertzylinders und A die Apparatkonstante ist.

Bei der Ausführung der Messung wäre in erster Linie zu beachten, daß die Deformation natürlich nicht Werte überschreiten darf, für welche das Hooksche Gesetz keine Gültigkeit mehr besitzt. Wird die Verdrehung nicht weiter als 7° getrieben, so ist ein diesbezüglicher Fehler mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen. Ein weiteres Moment, das zu berücksichtigen ist, bilden die Nachwirkungserscheinungen, die hier eine gar wichtige Rolle spielen und sich sowohl in der Form einer „Fließung“ als auch darin äußern, daß der Ausgangspunkt der Deformation, nachdem diese eine Zeitlang andauert hat, nicht momentan wieder erreicht wird, sondern sich erst allmählich einstellt.

Bei der Deformation haben wir bekanntlich zu unterscheiden zwischen der gesamten, der federnden und der bleibenden Formänderung<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Vgl. auch R. Reigen, Phys. Z. 8, 537 [1907].

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. C. v. Bach, Elastizität und Festigkeit, Berlin 1920.

Sei M der Ausgangspunkt der Deformation, N der Punkt, welcher direkt nach der Kraftwirkung erreicht worden ist, und wird nach dem Aufhören derselben nach genügend langer Zeit nur noch der Punkt M' erreicht, so stellt MN die gesamte, M'N die federnde, MM' die bleibende Formänderung dar. Wir hätten demnach zu unterscheiden zwischen gesamter und federnder Elastizität, je nachdem die entsprechenden Verformungen in Rechnung gezogen werden. Doch ergibt sich der die Verhältnisse am besten charakterisierende Wert für den Elastizitätsmodul offenbar dann, wenn die federnde Formänderung bei der Rechnung berücksichtigt wird.

Da von der Gelatine bekannt ist, daß sie eine außerordentlich hohe Elastizitätsgrenze besitzt, so wird der Anfangswert der Deformation z. B.  $\varphi = 0$ , wenn  $\varphi$  nicht zu groß ist, wieder erreicht, indem dann federnde und gesamte Formänderung identisch werden. Anders verhält es sich, wenn die Kraft einige Zeit gewirkt hat, was wohl in den meisten Fällen zutrifft. Es wird dann der Ausgangswert nicht sofort erreicht, sondern die restliche Deformation wird sich erst allmählich ausgleichen. Den richtigsten Wert für  $\varphi$  erhält man dann aus der Differenz der Lichtzeigerablesung auf der Skala direkt vor und nach der Entlastung oder der Ablesung direkt nach der Belastung und dem Endwert, der sich nach der Entlastung einstellt.

Mit der beschriebenen Vorrichtung wurden zahlreiche Messungsreihen aufgenommen. Da jedoch später mit einem wesentlich einfacheren Apparat gearbeitet wurde, sollen die Ergebnisse hier nicht erörtert werden.

## 2. Bestimmung des Elastizitätsmoduls durch Längsverschiebung eines Kreisringzylinders.

Experimentell wesentlich einfacher läßt sich der folgende Fall von Scherung durchführen.

Es wird, wie bei dem vorhergehenden Verfahren, der Zwischenraum zweier coaxialer Zylinder durch die Gelatinegallerte, welche an der äußeren bzw. der inneren Wandung der beiden Zylinder festhaftet, ausgefüllt und der innere Zylinder durch eine Kraft in der Richtung der Achse verschoben, während der äußere festgehalten wird. Die einer bekannten Kraft entsprechende Verschiebung wird gemessen. Aus diesen Daten, sowie unter Berücksichtigung der entsprechenden Apparategrößen, kann der Modul berechnet werden.

## 3. Bestimmung durch Verschiebung eines an seinem Umfang eingespannten Gallertzylinders.

Eine noch weitergehende Vereinfachung bedeutet das nachfolgend beschriebene dritte Verfahren, bei welchem der innere Glaszylinder und damit die umständlichen Zentriervorrichtungen überhaupt in Wegfall kommen. Die Formveränderung wird durch Luftdruck hervorgerufen.

Läßt man in einer Glasröhre, die unten etwa durch Quecksilber abgeschlossen sein mag, ein Gelatinesol erstarren, so wird dasselbe dank der außerordentlichen Adhäsionsfähigkeit an reinem Glas an dem inneren Umfang der Röhre festgehalten und demnach als eingespannt zu betrachten sein. Nach Entfernung des Quecksilbers hat man einen Zylinder von Gelatinegallerte vor sich, dessen beide Endflächen nach außen konkav gewölbt sind. Wird nun auf eine dieser Flächen ein Druck ausgeübt, so findet eine gegenseitige Verschiebung der einzelnen konzentrischen Schichten, in welche man sich den Gallertzylinder zerlegt denken kann, statt. Ist der deformierende Druck bekannt, läßt sich ferner die Verschiebung der

Mittelachse messen und ist die Länge des Zylinders gleich l, der Radius der Röhre R, so kann daraus der Modul der Scherung berechnet werden.

In Fig. 2 ist die gestrichelte Linie die Mittelachse der Röhre, die Pfeile deuten die Druckrichtung an.

Gemäß dem Hookschen Gesetz, das wir als gültig voraussetzen, besteht dann die Beziehung:

$$\alpha = \frac{1}{E_s} p, \text{ wo } p = \frac{P}{2\pi(R-x)l}$$

ist und x den Radius einer beliebigen Schicht bedeutet. Da dem Differential dx das Verschiebungsdifferential dy entspricht, so läßt sich für  $\alpha$  auch schreiben:

$$\alpha = \frac{dy}{dx}$$

Vereinigt man diese drei Gleichungen, so folgt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{E_s} \frac{P}{2\pi l(R-x)}$$

Ist P die wirkende Gesamtdruckkraft und nennt man den Druck d, so ist:

$$P = \pi(R-x)^2 d$$

Dies führt zu der Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{E_s} \frac{(R-x)d}{2l}$$

woraus sich der Integrausdruck

$$\int_0^y dy = \frac{d}{2E_s l} \int_{x=R}^{x=0} (R-x) dx$$

und endlich:

$$E_s = \frac{R^2 d}{4y \cdot l}$$

ergibt.

Wird der ausgeübte Druck an einem Quecksilbermanometer abgelesen, bei dem der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen h sein möge, so kann man d durch  $\frac{h}{76000}$  ersetzen, wenn h in mm angegeben wird. Werden alle übrigen Größen in derselben Maßeinheit gemessen, so folgt für den Elastizitätsmodul der Scherung die Beziehung:

$$E_s = \frac{h R^2}{4 \cdot 76000 l y} \text{ kg/qmm}^2$$

Bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens handelt es sich nun hauptsächlich um die Messung der Größe y, also der Verschiebung des Gallertzylinders.

Sehr einfach und recht genau kann dies auf mikroskopischem Weg mit Hilfe eines Okularmikrometers geschehen. Man stellt das Ablesemikroskop auf den konkav nach außen gekrümmten Meniskus ein, welcher von der Gelatinegallerte sich gegenüber der Luft ausbildet (s. Fig. 3). Im Mikroskop läßt sich auf die Kuppe äußerst scharf einstellen, während die übrigen Teile links und rechts davon weniger deutlich sind. Dadurch ist von selbst für die richtige Ablesung Gewähr geleistet.

Das Ablesemikroskop ist so eingerichtet, daß es durch ein Zahnradgetriebe in vertikaler Richtung, durch eine Mikrometerschraube horizontal verschoben werden kann. Hierdurch gestaltet sich das Einstellen des Meniskus äußerst einfach.

Die Größe h wird mit einem gewöhnlichen Maßstab, der mit Nonius versehen ist, auf  $\frac{1}{10}$  mm abgelesen, eine Genauigkeit, welche für die vorliegenden Fälle vollständig ausreicht.

Um den Einfluß der Außentemperatur für die Zeit der Messung auszuschalten, sind die Röhren, welche das

Sol aufnehmen, mit einem äußeren Schutzrohr versehen, der Zwischenraum ist mit Wasser gefüllt. Dieses Röhrensystem befindet sich in einem dicht anschließenden Reagenzrohr, welches soviel Quecksilber enthält, daß dessen Oberfläche innerhalb des eigentlichen Meßrohrs einige Zentimeter hoch zu stehen kommt (s. Fig. 4).

Von diesem Röhrensystem, deren innerste, also die eigentliche Meßröhre, einen Durchmesser von etwa 8 mm und eine Länge von 220 mm hat, werden so viele hergestellt, als für eine Versuchsreihe gerade gewünscht werden. Sämtliche Röhren sind im gleichen Thermostaten untergebracht, und zwar so, daß sie mit geeigneten Draht-

kroskop M auf den Gallertmeniskus eingestellt ist, wird der Druck oder Unterdruck so lange angelegt, bis die Verschiebung die gewünschte Größe erreicht hat. Hierauf wird Hahn  $H_3$  wieder geschlossen. Nun macht man die für die Ermittlung der Größe  $h$  nötigen Ablesungen, prüft eventuell die mikroskopische Messung nach und öffnet Hahn  $H_4$ . Hat sich die elastische Nachwirkung möglichst vollständig ausgeglichen, so wird im Mikroskop wieder abgelesen. Dieses Verfahren wiederholt man für immer größere Deformationswerte und erhält so eine ganze Deformationsreihe, aus welcher etwa durch graphische Interpolation wieder ein richtiger

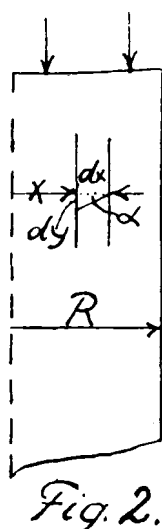


Fig. 2.

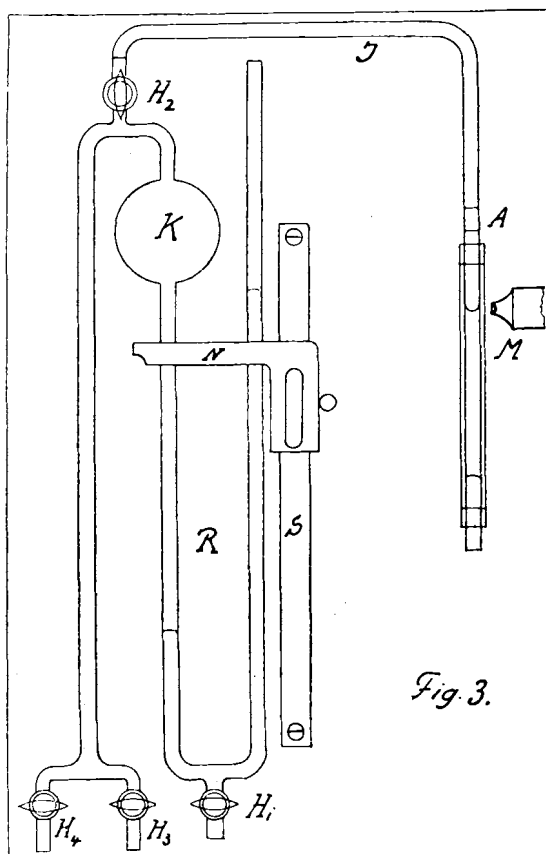


Fig. 3.

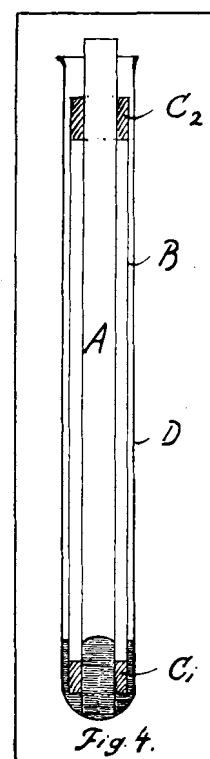


Fig. 4.

spangen genau senkrecht an der Wandung des Thermostaten festgehalten werden.

Der Radius der Röhren läßt sich aus deren Inhalt und Längen berechnen oder mit dem Taster bestimmen; die Größe  $h$ , also die Länge des Gallertzylinders, wird mit einem Maßstab (Schublehre) auf  $\frac{1}{10}$  mm genau abgelesen.

Das Manometer (s. Fig. 3) besteht in der Hauptsache aus dem zweimal U-förmig gebogenen Rohr R, das bei K in eine Kugel einmündet. Diese dient sowohl als Sicherheitsraum für etwa übertretendes Quecksilber, wie auch als Zusatzvolumen, um die Druck- oder Saugwirkung im ersten Augenblick etwas abzdämpfen. Bei  $H_3$  wird mit einer Saugpumpe ein Unterdruck oder zweckmäßiger durch ein Gummigebläse ein Überdruck erzeugt, welcher in dem Höhenunterschied des Quecksilbers in den beiden Rohrschenkeln zum Ausdruck kommt. S stellt die dazu nötige Meßvorrichtung dar; der verschiebbare Teil N ist mit einem Nonius versehen, der  $\frac{1}{10}$  mm abzulesen gestattet.

Zur Ausführung einer Messung wird die Verbindung zwischen Manometer und Meßrohr A durch einen Druckschlauch vermittelt (s. Fig. 3). Nachdem das Mi-

kroskop M auf den Gallertmeniskus eingestellt ist, wird der Druck oder Unterdruck so lange angelegt, bis die Verschiebung die gewünschte Größe erreicht hat. Hierauf wird Hahn  $H_3$  wieder geschlossen. Nun macht man die für die Ermittlung der Größe  $h$  nötigen Ablesungen, prüft eventuell die mikroskopische Messung nach und öffnet Hahn  $H_4$ . Hat sich die elastische Nachwirkung möglichst vollständig ausgeglichen, so wird im Mikroskop wieder abgelesen. Dieses Verfahren wiederholt man für immer größere Deformationswerte und erhält so eine ganze Deformationsreihe, aus welcher etwa durch graphische Interpolation wieder ein richtiger

Tabelle 1.

Tabelle 2.

h mm Hg	y Skalenteile	$k = \frac{y}{h}$	h mm Hg	y Skalenteile	$k = \frac{y}{h}$
9,5	1,8	0,1895	9,8	1,8	0,1888
19,7	3,7	0,1882	19,6	3,7	0,1886
29,9	5,7	0,1906	28,3	5,4	0,1908
45,4	8,7	0,1916	37,8	7,2	0,1904
60,6	11,7	0,1896	47,7	9,1	0,1907

Diese Versuchsreihe ist so gewonnen, daß dabei der deformierende Druck von oben auf diejenige Gallertoberfläche gewirkt hat, welche sich gegen die Luft gebildet hatte. Daß es gleichgültig ist, ob der Druck von der entgegengesetzten Seite wirkt, beweisen die Zahlen von Tabelle 2.

Werden nun die Versuche in gleicher Weise wiederholt für den Fall, daß an Stelle eines Überdrucks ein Unterdruck tritt (Saugpumpe), so ergeben sich die Werte von Tabelle 3 und 4.

Tabelle 3.  
Unterdruck von oben

h mm Hg	y Skalenteile	$k = \frac{y}{h}$
10,9	2,0	0,1835
21,3	4,0	0,1878
29,3	5,7	0,1946
38,9	7,5	0,1928
48,3	9,5	0,1966

Tabelle 4.  
Unterdruck von unten

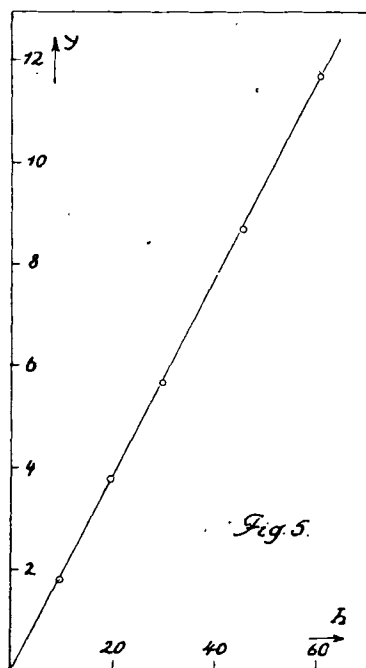
h mm Hg	y Skalenteile	$k = \frac{y}{h}$
9,1	1,9	0,2088
18,7	3,8	0,2032
34,1	6,7	0,1969
44,1	8,5	0,1927
53,7	10,3	0,1914

Die k-Werte der beiden letzten Reihen scheinen etwas unregelmäßiger als bei den vorhergehenden Versuchen zu sein. Aus diesem Grunde möchte man die Verwendung von Überdruck (Gummigebläse) vorziehen, abgesehen davon, daß man es damit sicherer in der Hand hat, die Deformation bei einem bestimmten Teilstrich zu unterbrechen und außerdem von der Saugpumpe unabhängig ist.

#### 4. Nachprüfung der Formel.

Es erschien zweckmäßig, die für dieses Verfahren gültige Formel  $E_s = \frac{R^2 h}{4 y l \cdot 76000}$  einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Die Gültigkeit des Hookschen Gesetzes geht bereits aus den angeschriebenen Werten  $k = \frac{y}{h}$  der letzten Tabellen zur Genüge hervor und bedarf keiner näheren Ausführung (s. auch Fig. 5).



Radius R. Es wäre daher weiter die quadratische Abhängigkeit vom Radius, welche in die Beziehung eingeht, zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden Röhren mit verschiedenen Radien bei wenigstens nahezu gleicher Länge der Gallertzylinder verwendet, wobei ein und dasselbe Gelatinesol zum Gebrauch kam. Die Größe der Radien variierte in den Grenzen von 4–8 mm. Röhren mit größerem Radius heranzuziehen verbietet sich insofern, als die mikroskopische Einstellung des Meniskus infolge des zu großen Abstandes vom Objektiv nicht mehr möglich ist.

Diese Versuche ergaben für eine etwa 10%ige Gallerte bei 20° die Werte in Tabelle 5 a, bei Anwendung größerer Längen l die Werte Tabelle 5 b, die eine hin-

reichende Übereinstimmung von  $E_D$  bei wechselndem Radius R erkennen lassen.

Die Werte von  $E_D$ , Elastizitätsmodul der Dehnung, wurden aus denen von  $E_s$  berechnet auf Grund der bekannten Beziehung:

$$E_D = 2(1 + \mu) E_s$$

wobei der Poissonsche Koeffizient  $\mu$ , das Verhältnis von Querkontraktion zu Längendilatation, für Gelatine 0,5 ist \*).

Tabelle 5 a.

Tabelle 5 b.

R	l	$E_D$	R	l	$E_D$
a) 8,132	60,8	0,002104	b) 8,132	96,9	0,001734
7,421	56,1	0,002130	7,421	100,7	0,001692
6,870	65,2	0,002136	6,870	100,0	0,001722
5,526	62,6	0,002088	4,655	95,8	0,001711
4,130	59,7	0,002057	4,130	106,1	0,001682

Damit wäre obige Angabe mit befriedigender Genauigkeit erwiesen.

Länge l. Als weitere Variable tritt die Länge l der Gallertzylinder, und zwar in linearer Abhängigkeit auf.

Es ist anzunehmen, daß für das Verhältnis Radius zu Länge des Gelzylinders ein gewisser Grenzwert besteht, von welchem ab die Formel ihre Gültigkeit verloren hat. Bei deren Ableitung wurde die reine Schubdeformation zugrunde gelegt, während die bei den gebräuchlichen Längen der Zylinder zu vernachlässigende Biegung stillschweigend nicht berücksichtigt wurde. Dasselbe gilt übrigens auch für das zweite Verfahren. Wenn nun die Länge der Gallertzylinder bis zu einem gewissen Wert herabgesunken ist, tritt offenbar die Deformation der Biegung in den Vordergrund, bei diesem Fall hier etwa die Biegung einer an der Peripherie eingespannten Platte.

Außerdem machen sich bei geringen Längen die durch die Menisken bedingten Fehler stärker bemerkbar. Diese Fehler in Rechnung zu stellen, würde eine wesentliche Komplikation bedeuten. Es erschien daher das einfachste, auf empirischem Wege das Grenzverhältnis von Radius zu Länge zu ermitteln, bei welchem der notwendige Grad von Genauigkeit noch gewährleistet ist. Dazu dienten die nachstehenden Versuche.

Man geht dabei so vor, daß für Röhren mit wenigstens annähernd gleichem Durchmesser die Längen der Gallertzylinder variiert, die Module ermittelt und der Wert als Grenzwert angesehen wird, bei welchem die Abweichung vom normalen Wert maximal 5% erreicht hat.

Eine nach diesem Prinzip an einer etwa 10%igen Gelatinegallerte bei 20° aufgenommene Versuchsreihe ergab die Werte in Tabelle 6. Eine weitere Versuchsreihe, bei welcher Röhren mit größerem Durchmesser zur Verwendung kamen, ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Tabelle 7.

R mm	l mm	$E_D$	R mm	l mm	$E_D$
a) 4,13	8,10	0,003034	7,387	3,7	0,002826
4,105	10,2	0,003065	7,403	9,9	0,002776
4,113	27,1	0,002618	7,476	20,5	0,002752
4,129	34,0	0,002627			
b) 4,109	51,4	0,002576	7,387	36,8	0,002566
4,103	58,8	0,002556	7,334	45,4	0,002567
4,111	61,4	0,002514	7,387	61,6	0,002591
4,116	75,5	0,002440	7,421	84,7	0,002622
4,102	108,4	0,002470			

\*) R. Maurer, loc. cit.

Zu diesen Ergebnissen wäre folgendes zu bemerken. Beachtet man, daß die Länge der Gallertzylinder stets zwischen den beiden Menisken gemessen wird, so ergibt sich bei geringeren Längen ein nicht ganz unwesentlicher Fehler. Da die Länge tatsächlich etwas größer ist, als sie gemessen wird, so wird der Modul zu hoch gefunden, was mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Auf die Möglichkeit zur Elimination dieser Fehlerquelle soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

Je länger der Zylinder ist, desto geringer wird die Unsicherheit der Ergebnisse. Bei den  $E_D$ -Werten mit ganz niederer Länge hat außerdem die Formel aus den oben erwähnten Gründen nicht mehr strenge Gültigkeit. Es empfiehlt sich daher, um ganz sicher zu gehen, der Längel mindestens den zehnfachen Wert des Halbmessers  $R$  zu geben.

Aus den angeführten Versuchswerten geht demnach hervor, daß sich für die Werte unter  $b$  in Tabelle 6 und 7 die direkte Proportionalität zwischen deformierendem Druck und Länge bestätigt, womit der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Beziehung erbracht ist.

##### 5. Abänderung des Verfahrens für undurchsichtige Leimgallerten.

Die soeben beschriebene Meßmethode erfüllt die eingangs gestellten Forderungen am vorteilhaftesten, weshalb sie auch für die später ausgeführten Messungen ausschließlich verwendet wurde. Doch muß darauf hingewiesen werden, daß dieselbe nicht ohne weiteres brauchbar ist, wenn die Gallerte undurchsichtig ist, wie das z. B. für die meisten Leimsorten zutrifft. Hier ist eine direkte Beobachtung der Verschiebung an den Menisken nicht mehr möglich.

Durch einen kleinen Kunstgriff kann man die Methode jedoch auch für undurchsichtige Gallerte brauchbar gestalten.

Nach dem Erstarren überschichtet man die Leimgallerte mit einer durchsichtigen Flüssigkeit, die in absehbarer Zeit nicht merklich in die Gallerte eindiffundiert, also etwa mit Äthylenbromid, Toluol o. dgl. und nimmt die Bestimmung wie gewöhnlich vor, nur mit dem Unterschiede, daß das Mikroskop jetzt auf den Flüssigkeitsmeniskus gerichtet ist und die Verschiebung desselben in Rechnung gezogen wird. Für den Dehnungsmodul gilt dann die Beziehung:

$$E_D = \frac{3h \cdot R^3}{81 \cdot s \cdot 76000}$$

Die Höhe der überschichteten Hilfsflüssigkeit ist nicht von Belang und geht auch in die Rechnung nicht ein. Im allgemeinen genügt eine geringe Menge derselben.

Als Beispiele seien zwei Deformationsreihen für Leimgallerten mit gleichem Gehalt an Trockensubstanz — 30 g auf 100 ccm Wasser — angeführt. Die Versuchstemperatur ist 20°. Die Fabrikate sind verschiedener Herkunft und seien als Leim A und B bezeichnet. Die Werte der Messung sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 a.

Leim A l = 83,2 mm R = 4,113 mm						
h	3,32	6,95	10,47	12,23	13,95	17,74
s	2	4	5,9	6,9	7,9	9,9

Tabelle 8 b.

Leim B l = 83,4 mm R = 4,116 mm						
h	1,46	2,63	3,88	5,02	6,10	7,12
s	2,1	4,1	6,0	8,0	10,0	11,9

Die Werte für  $E_D$  sind in beiden Fällen für Leim A  $E_D = 0,00107 \text{ kg/qmm}$ , für Leim B  $E_D = 0,00038 \text{ kg/qmm}$ .

Nur kurz sei noch gesagt, daß dieses Verfahren auch für die Praxis geeignet ist. Die beiden letzten Beispiele zeigen, daß bei gleicher Konzentration, Temperatur und Vorbehandlung die Unterschiede der einzelnen Gallertelastizitäten der verschiedenen Leimsorten sehr bedeutend sind und der Elastizitätsmodul gut als Maß der „Gallertfestigkeit“ gelten kann. Die Vorzüge dieser verhältnismäßig exakten und einfachen Methode gegenüber

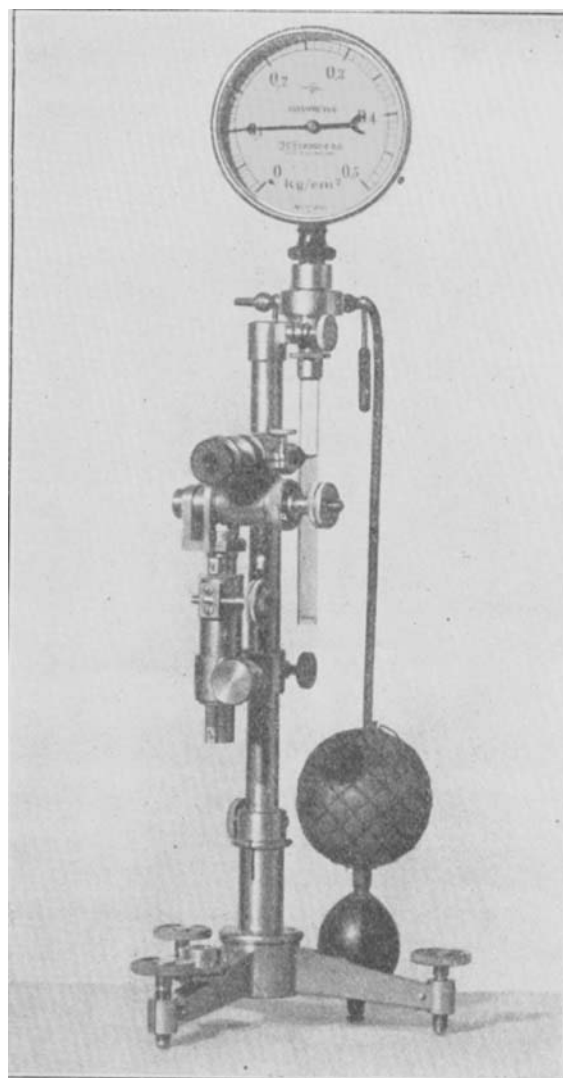


Fig. 6.

den vielen empirischen Verfahren bedürfen kaum der Erörterung. Vor allem wird bei den relativ geringen Deformationen die Grenze der Gültigkeit des Hookschen Gesetzes niemals überschritten.

Ebenso ergeben auch die verschiedenen Gelatinesorten bei gleicher Vorbehandlung bedeutende Unterschiede für den Elastizitätsmodul.

Fig. 6 stellt die Ausführung eines besonders für praktische Zwecke geeigneten Meßapparats dar; an Stelle eines Quecksilber- wurde ein empfindliches Federmanometer benutzt.

Die Ergebnisse dieser soeben beschriebenen indirekten Methode sind allerdings mit einigen, wenn auch nur geringen Fehlern behaftet, die sich aus dem Volumen der Gallertmenisken ergeben. Bei praktischen Messungen können dieselben vernachlässigt werden. Handelt es sich jedoch um höchste Genauigkeit, so muß man entsprechende Korrekturen anbringen.

## 6. Fließungserscheinungen.

Da die Gelatinegallerte kein vollkommen elastischer Körper ist, dürfen wir bei derselben die Erscheinung der Fließung nicht außer acht lassen. Die Fließung ist definiert als zeitliche Zunahme der Deformation bei konstanter äußerer Kraftwirkung.

Wenn man also auf einen Gallertkörper einen bestimmten Druck ausübt, so wird sich zwar im ersten Augenblick scheinbar ein Gleichgewicht zwischen Druck und elastischer Gegenkraft einstellen; man kann jedoch beobachten, daß in geringem Maße noch eine weitergehende Formänderung stattfindet, die sich mit der Zeit stetig verlangsamt.

Bei Untersuchung dieser Erscheinung könnte man nun in doppelter Richtung vorgehen. Man bestimmt einmal die Abnahme der äußeren Kraft, die notwendig ist, um eine Zunahme der Deformation zu verhüten, sie also auf einem konstanten Wert zu halten. Andererseits kann man versuchen, die Zunahme der Deformation als Funktion der Zeit darzustellen. Der erste Weg wurde von A. O. Rankine eingeschlagen<sup>7)</sup>. Da nun Messungen der zweiten Art in bezug auf Gelatinegallerten noch nicht vorliegen, so haben wir diese Verhältnisse etwas näher geprüft<sup>8)</sup>.

Die Versuchsanordnung war die als Meßmethode I früher beschriebene, da man hier die Ablesung der Winkelzunahme besonders gut verfolgen konnte.

Bei dem Versuch, die Meßresultate zu formulieren, also die Winkelzunahme  $\Delta\varphi$  des Scherungswinkels  $\varphi$  als Funktion der Zeit  $t$  darzustellen, ergab sich durch die einfache Annahme, daß die Fließgeschwindigkeit in jedem Augenblick umgekehrt proportional der Zeit ist, die seit Beginn der Kraftwirkung verstrichen ist, die Gleichung

$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} = \frac{k}{t}$$

und daraus durch Integration die Beziehung

$$\Delta\varphi = k \ln t - c.$$

$k$  und  $c$  sind Konstante.

Es zeigte sich, daß diese Relation für den Zeitraum, wo das größte Ausmaß der Fließung sich vollzieht, recht befriedigend erfüllt wird. Zwei Versuchsreihen seien in Tabelle 9 als Beleg mitgeteilt.

Tabelle 9.

a)  $P = 0,0615 \text{ kg}$ ,  $\varphi = 7,15^\circ$ b)  $P = 0,03155 \text{ kg}$ ,  $\varphi = 1,05^\circ$ 

t Sek.	$\Delta\varphi$ beob. °	$\Delta\varphi$ berech. °	Diffe- renz	$\Delta\varphi$ beob. °	$\Delta\varphi$ berech. °	Diffe- renz
15	0,14	0,14	$\pm 0$	0,03	0,03	0
30	0,19	0,20	$-0,01$	0,05	0,05	0
45	0,24	0,24	$\pm 0$	0,06	0,06	0
60	0,28	0,27	$+0,01$	0,075	0,074	$+0,001$
90	0,34	0,33	$+0,01$	0,090	0,090	0
120	—	—	—	0,100	0,106	$-0,006$
150	—	—	—	0,105	0,109	$-0,004$

Die Konstanten  $k$  und  $c$  haben für Tabelle 9 a die Werte  $k = 0,091$ ,  $c = 0,106$ , für Tabelle 9 b  $k = 0,0317$  und  $c = 0,056$ . Versuch a bezieht sich auf eine 10%ige, Versuch b auf eine etwa 20%ige Gelatinegallerte.

<sup>7)</sup> Phil. Mag. (6) 11, 447 [1906].

<sup>8)</sup> Bechold gibt einige mit dem Elastometer von Schade bei Gelatinegallerte erhaltene Kurven wieder; dabei zeigt sich auch ein Nachsinken des Gewichts, kenntlich durch ein schräges Ansteigen der Kurve bei geringeren Leimsorten. Es handelt sich um die Erscheinung der Fließung, auf welche Bechold in diesem Zusammenhang nicht näher eingeht. Z. ang. Ch. 37, 569 [1924].

Die Fließerscheinung tritt hier im Gegensatz zu den sehr festen Körpern, wie z. B. Stahl, bereits in einem Gebiet ein, innerhalb welchem die Elastizitätsgrenze bei weitem noch nicht überschritten ist. Die Zustandsform der elastischen Gallerten ist eben zu betrachten als typische Übergangsform zwischen dem Zustand der flüssigen und festen Körper; die Gallerten weisen daher Eigenschaften beider Gruppen auf, also einerseits Formbeständigkeit und Elastizität, andererseits z. B. auch Fließung.

Die fluiden Eigenschaften machen sich um so stärker bemerkbar, je mehr das Sol-Gel-Gleichgewicht zugunsten des Solzustands verschoben ist; also bei hohem Wassergehalt und starkem Abbau der Gelatinegallerte.

Im übrigen wird ohne Zweifel auch eine Beziehung zwischen der Fließung und der elastischen Nachwirkung bestehen, indem der Ausgleich der restlichen Deformation um so langsamer erfolgt, je länger die Fließung andauert hat.

## B. Die Beziehungen zwischen Elastizität und Gelatinekonzentration der Gallerte.

Daß zwischen dem Modul der Elastizität und der Gelatinekonzentration eine Beziehung besteht, wurde naturgemäß schon frühzeitig wahrgenommen. Doch hat A. Leik<sup>9)</sup> zum ersten Male die quadratische Abhängigkeit der Konzentration der Gallerte von dem Elastizitätsmodul ( $E_D = k c^2$ ) erkannt und die annähernde Gültigkeit dieser Formel durch Versuche erwiesen.

In ihrer bereits erwähnten Arbeit über die elastischen Verhältnisse von Gelatinegallerten haben nun Sheppard und Sweet<sup>10)</sup> die Ansicht geäußert, Leik's Beziehung sei entweder ein ganz spezieller Fall oder sie stelle eine Grenzbedingung dar. Sie selbst haben dahingehende Versuche unternommen und fanden für die Abhängigkeit zwischen prozentualer Konzentration und Modul z. B. die Werte:

Tabelle 10.

c %	$E_D$ kg/qmm	$k = \frac{E_D}{c^2}$
8,5	0,00198	0,000028
17,0	0,00650	0,000023
25,0	0,0184	0,000028
34,0	0,0381	0,000023

Die amerikanischen Autoren haben Leik's Formel durch die allgemeinere Gleichung von der Form:

$$E_D = k' \cdot c^n$$

ersetzt, wo  $k'$  und  $n$  zu bestimmende Konstante sind.  $n$  wäre mit der Gelatinesorte variabel.

Da hier also gewisse Widersprüche bestehen, sollten diese Verhältnisse einer Nachprüfung unterzogen werden. Es war zu ermitteln, ob und innerhalb welcher Grenzen die quadratische Abhängigkeit nach A. Leik Gültigkeit besitzt oder ob nicht der allgemeinen Gleichung von Sheppard und Sweet der Vorzug zu geben ist.

Auf die Schwierigkeiten, die bei dem Herstellen vollkommen gleichmäßig beschaffener Gelatinesole, besonders in bezug auf die Viscositätsverhältnisse, auftreten, wurde schon mehrfach hingewiesen. Dadurch wird die Brauchbarkeit der Versuchsergebnisse mitunter ganz erheblich benachteiligt. Vor allem ist es die gleichförmige thermische Vorbehandlung, auf welche besondere Sorgfalt verwendet werden muß, zumal wenn Wasserstoff-

<sup>9)</sup> A. Leik, loc. cit.

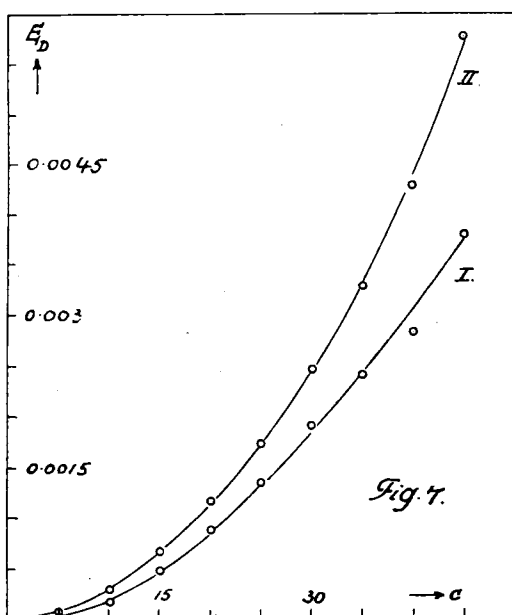
<sup>10)</sup> loc. cit.



und Hydroxylionen zugegen sind, welche den Abbau der Gelatine erheblich beschleunigen.

Die mit den vollkommen gleichmäßig vorbehandelten Gelatinelösungen gefüllten Versuchsröhrchen werden in den Thermostaten bei 20° gebracht und 20–24 Stunden darin belassen, worauf die Elastizitätsmessung nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren bei der gleichen Temperatur vorgenommen wird.

Bei den Messungen an rein wässrigen Gelatinegallerten ergeben sich bei 20° für elektroosmotisch ge-



reinigte und für gewöhnliche Gelatine die Werte in Tabelle 11 a oder Tabelle 11 b, graphisch dargestellt in Fig. 7 als Kurven I und II.

Tabelle 11.

a) elektroosm. ger. Gelat.			b) Handelsgelatine.		
c	$E_D$ kg/qmm	$k = \frac{E_D}{c^2}$	c	$E_D$ kg/qmm	$k = \frac{E_D}{c^2}$
45	0,00380	0,0000019	45	0,00577	0,0000028
40	0,00283	0,0000018	40	0,00429	0,0000027
35	0,00241	0,0000020	35	0,00328	0,0000027
30	0,00190	0,0000021	30	0,002455	0,0000027
25	0,00134	0,0000021	25	0,00173	0,0000028
20	0,000884	0,0000022	20	0,00116	0,0000029
15	0,000468	0,0000021	15	0,000659	0,0000029
10	0,000166	0,0000017	10	0,000285	0,0000028
[5	0,000026	0,0000010]	[5	0,0000559	0,0000022]

Die Werte c stellen beliebig gewählte Konzentrations-einheiten dar. In Tabelle 11 a entspricht beispielsweise  $c = 45$  einer prozentualen Konzentration von 14,89 %.

Die quadratische Abhängigkeit ist bei obigen beiden Beispielen, besonders bei der Handelsgelatine, wo es sich um unveränderte Gelatine handelt, also gut gewahrt. Wenn dagegen der Elastizitätsmodul auf einen gewissen Wert heruntergeht, sei es durch eine besondere Vorbehandlung, z. B. durch Wärmeabbau, sei es durch Gegenwart von Fremdstoffen, so gilt offenbar die quadratische Beziehung nicht mehr. Von diesem Grenzwert ab muß der Exponent 2 durch eine größere Zahl ersetzt werden.

Diese Verhältnisse werden beleuchtet durch die drei nachstehenden Versuchsreihen, die mit einer in der Wärme vorbehandelten Gelatine vorgenommen wurden.

Lösungen von elektroosmotisch gereinigter Gelatine gleicher Konzentration wurden 1, 2 und 3½ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und damit die Messungen in Tabellen 12, 13 und 14 ausgeführt.

Tabelle 12.

c	$E_D$ kg/qmm	$k = \frac{E_D}{c^2}$
50	0,00331	0,0000013
40	0,00200	0,0000012
30	0,00111	0,0000012
20	0,000486	0,0000012
10	0,0000783	0,0000008

Tabelle 13.

Gelatine 2 Stunden erwärmt:

c	$E_D$ beobacht. kg/qmm	$E_D$ ber. kg/qmm	$\Delta E_D$	$k = \frac{E_D \text{ beobacht.}}{c^2}$
50	0,00225	0,00236	+ 0,00011	0,00000090
40	0,00139	0,00140	+ 0,00001	0,00000087
30	0,000774	0,000710	– 0,000064	0,00000086
20	0,000289	0,000274	– 0,000015	0,00000072
10	0,000043	0,000053	+ 0,000010	0,00000043

Tabelle 14.

Gelatine 3½ Stunden erwärmt:

c	$E_D$ beobacht. kg/qmm	$E_D$ ber. kg/qmm	$\Delta E_D$	$k = \frac{E_D \text{ beobacht.}}{c^2}$
45	0,00135	0,00137	+ 0,000020	0,00000067
35	0,000717	0,000690	– 0,000027	0,00000058
25	0,000283	0,000277	– 0,000006	0,00000046
15	0,0000660	0,0000687	– 0,0000027	0,00000029

In der ersten dieser drei Tabellen ist die quadratische Abhängigkeit der Konzentration fast durchweg gewahrt, in der zweiten noch etwa bis zu dem  $E_D$ -Wert 0,000774, in der dritten dagegen ist die abfallende Tendenz von k offenkundig. Legt man für Tabellen 12 und 13 die allgemeine Gleichung  $E_D = k'c^n$  zugrunde und bestimmt die Konstanten, so findet man, daß der Exponent n mit zunehmender Erhitzungsdauer oder je geringer der Modul der anfänglichen Gallerte ist, zunimmt.

Der Exponent n nimmt für Versuchsreihe 13 den Wert  $n = 2,35$ , für Versuchsreihe 14 den Wert  $n = 2,725$  an, während  $k' = 0,00000024$  oder 0,000000043 ist.

Die Versuche lehren also, daß die quadratische Beziehung der Gelatinekonzentration zum Elastizitätsmodul nach A. Leik für reine unveränderte Gelatine einer recht weitgehenden Gültigkeit besitzt, während für teilweise abgebaute Glutinsubstanz die allgemeinere Gleichung von Sheppard und Sweet in Frage kommt.

Über den Einfluß von Fremdstoffen auf den Elastizitätsmodul, ebenso über eine vereinfachte, für technische Messungen geeignete Apparatur, soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

#### Zusammenfassung.

1. Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Scherung von Gelatinegallerten wurden drei Verfahren ausgearbeitet, und die entsprechenden Gleichungen hierfür abgeleitet. Eines davon zeichnet sich durch besondere Einfachheit in der Ausführung aus und ist auch für praktische Zwecke geeignet. Der zur Untersuchung dienende Gallertkörper bleibt dabei gegen nachteilige Einflüsse geschützt; die Deformation wird durch Luftdruck hervorgerufen.

2. Ist die Gallerte undurchsichtig, so wird die Ablesung durch Übersichten mit einer nicht in die Gallerte diffundierenden, schwerflüchtigen Hilfsflüssigkeit ermöglicht.



3. Die Erscheinung der Fließung wurde untersucht und eine Beziehung für deren Abhängigkeit von der Zeit aufgestellt.

4. Die Frage nach der Beziehung zwischen Konzentration und Elastizität der gewöhnlichen Gelatinegallerte muß dahin entschieden werden, daß sowohl für Handelsgelatine, die in den meisten Fällen noch nicht stark abgebaut ist, wie auch für elektroosmotisch gereinigte die speziellere Beziehung von A. Leik gilt, wonach der Elastizitätsmodul sich mit dem Quadrat der Konzentration ändert ( $E_D = k \cdot c^2$ ).

Für teilweise hydrolytisch abgebaute Gelatine dagegen bewährt sich die allgemeinere Gleichung von Sheppard und Sweet

$$E_D = k \cdot c^n,$$

wobei der Exponent  $n$  mit der Erhitzungsdauer zunimmt. [A. 268.]

## Beobachtungen über die Flüchtigkeit von Bakelit mit Spiritusdämpfen.

Von Dr. VON DER HEYDEN und Dr. TYPKE

Chemisches Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik Berlin-Oberschöneweide.

(Eingeg. 5./3. 1925.)

In einer Anlage, in der mit Bakelitlack bestrichene Gegenstände getrocknet wurden, wurden am oberen Teil des Trockenofens und an der Decke des Gebäudes in der Nähe des Abzugstutzens Bakelitstalaktiten beobachtet. Da nach Aussage der Leute im Betriebe dies eine regelmäßige Erscheinung ist, und verschiedene Anzeichen dafür sprachen, daß es sich um beträchtliche Mengen handelte, wurden einige Versuche zur quantitativen Feststellung angestellt.

Zwei Versuche ergaben, daß sich das eine Mal 15 %, das andere Mal 16 % des aufgetragenen Bakelits mit den Spiritusdämpfen verflüchtigt hatten. Verwendet worden war ein aus gleichen Gewichtsteilen Bakelit und Spiritus bestehender Lack.

Da es ausgeschlossen erscheint, daß sich derart große Mengen freies Phenol im Bakelit befinden, scheint tatsächlich Bakelit mit Spiritusdämpfen flüchtig zu sein.

Es würde uns interessieren, wenn sich auch andere Kunstharz verarbeitende Stellen darüber äußern würden, ob dort ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind.

[A. 41.]

## Zur Geschichte der Einführung der Portlandzementfabrikation in Deutschland.

Dr. phil. Dr.-Ing. h. c. K. GOSLICH.

(Eingeg. 5./1. 1925.)

Unter diesem Titel bringt Dr. K. Bleibtreu, der Sohn von Dr. H. Bleibtreu, in der vorliegenden Zeitschrift<sup>1)</sup> eine Berichtigung über die von mir gemachten Angaben der Erfindertätigkeit seines Vaters. Meine Angaben beruhen auf den Mitteilungen, welche mir H. Bleibtreu gelegentlich seines Besuches in Züllchow selbst gemacht hat und auf dem noch vorhandenen Betriebsjournal in Züllchow, in welchem genaue Angaben über die ersten Zementbrände gemacht sind. Es ist dort genau angegeben, wieviel Kreidschlamm, wieviel gepulverter blauer Ton gemischt wurde, wieviel getrocknete Steine in jede Lage kamen, wieviel Koks für jede Lage verwendet wurde usw. Wegen des Abbindens wird nur an einer Stelle folgendes bemerkt:

„Die Abschwächung der Bindekraft war seither durch Ablagern auf einem Boden bewirkt worden, wie bereits früher bemerkt. Bei dem beschränkten Bodenraum war indes auf diese Weise nur sehr wenig fertigzustellen. In 8 Tagen war kaum eine erhebliche Wirkung bemerkbar; bei regnerischem oder nebligem Wetter war eher ein Erfolg wahrnehmbar; im Durchschnitt aber waren an 14 Tage erforderlich, um den Zement bis auf etwa 10 Minuten bis eine Viertelstunde Bindungszeit abzustumpfen.

Der geringe Erfolg erweckte in mir eine neue Idee, nämlich den Zement zu netzen.

Eine direkte Wasserzuführung erschien mir unausführbar, weil das Wasser sich unmöglich mechanisch so fein einzuspritzen ließ, daß nicht ein Zusammenballen der benetzten Zementteilchen verursacht wurde. Ich glaubte indes, die erforderliche feine Zerteilung des Wassers ohne diesen Übelstand herbeiführen zu können, indem ich dasselbe nicht direkt anwandte, sondern dem Zement irgendeinen indifferenten pulverförmigen Körper, mäßig befeuchtet, untermischte. Ich machte den Versuch mit erdfeuchtem Sande und hatte sofort das erwünschte Resultat. Der Zement ließ sich ganz nach Belieben abstumpfen, auch zeigte er sich nach einem gewissen Zusatz von Sand in der Art beständig, daß er nicht nachträglich noch an Bindekraft mehr, wie beabsichtigt, verlor. Ein Sandzusatz erschien mir aber für die Praxis unanwendbar, weil der Sand zu leicht unter dem Zement heraus erkannt wird und somit im Handel das Renommee des Zements leicht beeinträchtigt werden könnte.

Um Hilfe zu schaffen, hatte ich einen mechanischen Apparat projektiert, mittels dessen die Zementmasse unmittelbar vom Mahlgange weggeführt und in steter Bewegung der Teile einem gelinden Luftstrom, durch einen kleinen Ventilator bewirkt, ausgesetzt werden sollte. Das Zementpulver sollte durch archimedische Schrauben in überdeckter Rinne fortbewegt werden, so daß die fortwährend umgeschauelten Zementteile, der durch den Ventilator stets erneuerten, und zwar mit Feuchtigkeit gesättigten Luft (diese Sättigung entweder durch Wasserdampf oder durch einen Wassertropfapparat zu bewirken) ausgesetzt würden.“

Daraus scheint unzweifelhaft hervorzugehen, daß H. Bleibtreu in Züllchow niemals das nicht ganz einwandfreie Verfahren angewendet hat, dem Zement angefeuchteten Traß zuzusetzen. Schon der teure Bezug von Traß vom Rheine her hat dieses wohl verboten. Als im Jahre 1858 in Züllchow die von mir geschilderte Katastrophe eintrat, daß der Zement erst in 5–6 Stunden abband, lag natürlich erst recht keine Veranlassung vor, angefeuchteten Traß unterzumischen.

Es verkleinert nicht den Ruhm H. Bleibtrens, durch Beschäftigung mit der Materie bereits seit 1846, den englischen Zement noch einmal erfunden zu haben, ebensowenig, daß er 1853 noch einmal nach England fuhr, wenn auch ohne den erhofften Erfolg, das englische Fabrikgeheimnis zu erfahren.

Leider war mir der von K. Bleibtreu zitierte Brief seines Vaters aus den Jahren 1856/58 nicht bekannt, aus welchem man herauslesen kann, daß das angegebene Verfahren Rapid-Binder mit angefeuchtetem Traß abzustumpfen von ihm auch auf der Stettiner Portlandzementfabrik in Züllchow angewendet sei. Nach dem von mir oben angegebenen Zitat aus dem Betriebsjournal in Züllchow ist dieses Verfahren von H. Bleibtreu und auch später niemals angewendet.

[A. 3.]

<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 37, 572 [1924].