

# Die physikalischen Eigenschaften der elastischen Gele.

## Die Eigenschaften von elastischen Gelen.

Von Emil Hatschek, F. Inst. P.

Die wohlbekannten Gelatinetafeln gelten als typische Vertreter jener Klasse von Kolloiden, mit welcher wir uns im folgenden beschäftigen wollen; diese Wahl erscheint zunächst mehr durch Nützlichkeitsgründe veranlaßt, denn als ein Versuch einer strengen Definition. Doch zeigen jene Systeme ganz unmittelbar zwei der charakteristischsten Eigenschaften der elastischen Gele, nämlich die Stabilität der Form, bei hohem Gehalt an Flüssigkeit (ca. 95 Proz. im erwähnten Falle) und innerhalb gewisser enger Grenzen vollkommene Elastizität.

Das Gel kann auf zwei entgegengesetzten Wegen erhalten werden: Entweder durch eine Transformation (diese kann reversibel oder irreversibel sein) eines Sols, z. B. durch Abkühlung eines Gelatinesols unter eine bestimmte Temperatur oder durch Quellung der trockenen Substanz in einer geeigneten Flüssigkeit. Praktisch zeigen alle Substanzen, aus welchen elastische Gele erzeugt werden können, die Fähigkeit zu quellen, wenn auch in sehr verschiedenem Grade. Nur gewisse Flüssigkeiten bewirken bei einer gegebenen Substanz eine Quellung und die Beziehungen zwischen der Konstitution des festen Körpers und der Flüssigkeit, welche diese Eigenschaft bedingen, sind gegenwärtig noch ganz dunkel. So quellen Gelatine und Agar (erstere ein Eiweißkörper, letzteres ein Kohlehydrat) bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, ohne sich zu lösen, wenn nicht die Temperatur einen gewissen Grad überschreitet. Vulkanisierter Kautschuk quillt, ohne sich zu lösen, in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (wie Benzol, Toluol, Xylol). Schließlich können die Vorgänge der Quellung und Dispersion oder Lösung Hand in Hand gehen, wie z. B. bei arabischem Gummi in Wasser bei Zimmertemperatur. Bei niedrigen Temperaturen geht der Lösung ein gut definierter Quellungs- zustand voraus.

Das am leichtesten herstellbare und daher am häufigsten und eingehendsten untersuchte elastische Gel ist das Gelatinegel. Durch Eingießen von Gelatinesol in entsprechende Modelle und Stehenlassen derselben nach Erstarren durch mindestens 24 Stunden hindurch (vgl. a. E. Fraas) können Körper von jeder gewünschten Form erhalten werden. Das einmal gewählte Verfahren

muß während einer Untersuchung streng beibehalten werden, da alle Eigenschaften eines Gels nicht nur von seiner Zusammensetzung, sondern in weitem Ausmaße auch von seiner Geschichte und ganz besonders von seiner „thermischen Vorgeschichte“ abhängen, d. i. von den Temperaturen und der Dauer ihrer Einwirkung, denen das Sol ausgesetzt wurde. Einige der wichtigsten Untersuchungen mögen nun kurz besprochen werden.

### Elastische Eigenschaften.

Diese wurden hauptsächlich von R. Maurer<sup>1)</sup>, P. v. Bjerken<sup>2)</sup>, E. Fraas<sup>3)</sup> und A. Leick<sup>4)</sup> untersucht. Alle diese Untersuchungen sind älteren Datums und wurden mehr in der Absicht unternommen, ein Material mit sehr niedrigem Modulus und mit für Prüfung im polarisierten Lichte genügender Durchsichtigkeit zu studieren, als Aufklärungen über die Gelstruktur zu erhalten. Sowohl Maurer als Leick bestimmten das Poisson'sche Verhältnis für Gele verschiedener Konzentration und fanden es innerhalb der Fehlergrenzen bei 0,5, ein Ergebnis, das in Anbetracht des hohen Flüssigkeitsgehaltes nichts Ueberraschendes hat. Maurer untersuchte die Verlängerung von Gelzylindern von beträchtlichem Durchmesser (2,21 cm) bei geringer Belastung; die Ausdehnungen wurden mikroskopisch gemessen. Die von ihm gefundenen Werte des Modulus sind in guter Uebereinstimmung mit den von Leick gefundenen und bewegen sich von 2,42 g/qmm für 10prozentige bis zu 29,4 für 45prozentige Gele. Leick fand, daß der Modul  $E$  in grober Annäherung proportional dem Quadrat der Gelatinekonzentration ist; das Verhältnis  $E/c^2$  variiert jedoch etwas unregelmäßig und verkleinert sich bei zunehmendem  $c$ . Alle Untersucher fanden eine Zunahme des Modulus mit Zunahme der Belastung.

Fraas untersuchte das Altern der Gele und fand, daß erst ca. 24 Stunden nach dem anscheinend vollständigen Erstarren ein konstanter Wert für den Modul erhalten werden

<sup>1)</sup> R. Maurer, Ann. d. Phys. 28, 628 (1866).

<sup>2)</sup> P. v. Bjerken, ibid. 43, 917 (1891).

<sup>3)</sup> E. Fraas, ibid. 53, 1074 (1894).

<sup>4)</sup> A. Leick, ibid. (Drude) 14, 139 (1904).

konnte. Derartige Erscheinungen von Hysteresis sind in kolloiden Systemen ganz allgemein verbreitet und parallel mit der Zunahme des Modulus geht in Gelatinesolen, die bei über dem Erstarrungspunkt liegenden Temperaturen gehalten werden, eine entsprechende Zunahme der Viskosität einher. Folgende, den Fraaschen Versuchen entnommene Tabelle, möge die Größe dieser Wirkung veranschaulichen.

Zylinder aus 20prozentigem Gelatinegel.

Stunden nach Herausnahme aus der Modellform . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	24
Die durch 50 g bewirkte Dehnung	12,5	7,5	7	7	6,5	6,5	6	5

Maurer und insbesondere Leick untersuchten die Wirkung verschiedener im Wasser gelöster Stoffe auf den Elastizitätsmodul von Gelatinegele; die Ergebnisse sind vom kolloidchemischen Standpunkte besonders interessant, da sie mit den wohlbekannten Wirkungen solcher Lösungen auf andere Eigenschaften des Systems, wie maximale Quellung, Erstarrungspunkt des Sols usw., in Einklang gebracht werden können. Leick findet, daß der Zusatz verschiedener Chloride den Modulus herabsetzt, Natriumsulfat keine Wirkung hat, Rohrzucker und Glycerin hingegen ihn beträchtlich erhöhen. Chloride vermindern desgleichen die Viskosität und den Erstarrungspunkt des Sols, während Glycerin und Rohrzucker (wie im allgemeinen alle Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen) beide Konstanten erhöhen.

Die Elastizität der Gele ist nur für kleine, kurze Zeit wirkende Belastungen eine vollkommene; sehr wenig liegt bezüglich der Relaxation solcher Systeme vor. R. O. Rankine<sup>5)</sup> setzte Gelatinegele von niedriger Konzentration (3,4—4,5 Proz.) einer konstanten Deformation aus und bestimmte die Aenderung des dazu erforderlichen Zuges mit der Zeit. Dieser Zug wird innerhalb der Konzentrationsgrenzen und verwendeten Zeitdauer niemals Null. Sprunghafte Aenderungen in der entsprechenden Zeit-Zugkurve zeige an, daß die Elastizitätsgrenzen erreicht wurden. Die von Rankine verwendeten Konzentrationen sind bedeutend geringer als jene, bei welchen die Bestimmungen des Modulus usw. durchgeführt wurden.

Reiger<sup>6)</sup> bestimmte die Relaxationszeit von Gelatinegele auf optischem Wege (Verschwinden der durch die Spannung bewirkten

Doppelbrechung). Die Untersuchung geschah in der Absicht, die Maxwell'sche Beziehung zwischen Modulus, Viskosität und Relaxationszeit zu prüfen; die Messungen wurden bei 29° C, also einer sehr nahe beim „Schmelzpunkt“ des Gels gelegenen Temperatur ausgeführt. Unter diesen Bedingungen fand Reiger bei 20prozentiger Gelatine eine Relaxationszeit von 10 Minuten und bei 40prozentiger eine solche von ca. 41 Minuten.

Daß die Verhältnisse bei niederen Temperaturen ganz anders liegen, konnte der Verfasser in Versuchen zeigen, die hier zum erstenmale mitgeteilt werden. 10prozentige Gelatine, die zur Verhütung von Faulnis mit 1 Proz. Natriumfluorid versetzt worden war, wurde in prismatischen Formen ausgegossen und in diesen 36 Stunden belassen. Eines dieser Gelatineprismen wurde nun zwischen drei Fixpunkten auf einer (zwecks Vermeidung von Adhäsion) mit Paraffinöl bedeckten Glasplatte gebogen und nun innerhalb der ersten 10 Minuten nach Beginn dieser Spannung im polarisierten Lichte bei ca. 15° C photographiert. Die Glas-

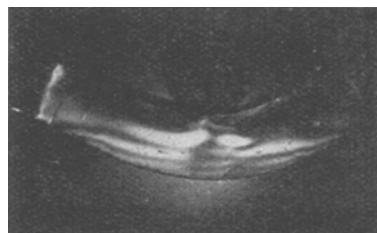


Fig. 1

platte mit dem Gelatineprisma kam nun durch 5 Tage hindurch in eine feuchte Kammer und zeigte während dieser Zeit keine äußerliche Aenderung. Nach 5 Tagen war die Spannung vollkommen verschwunden, so daß das Prisma ohne Reibung und ohne sich von selbst zu strecken entfernt werden konnte. Es kam nun wieder auf eine geölte Glasplatte und wurde abermals wie oben photographiert. In An-

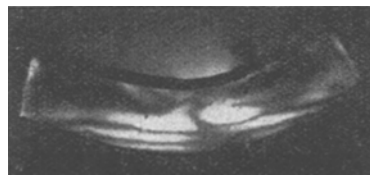


Fig. 2

betrachtet der außerordentlichen Empfindlichkeit des 10prozentigen Gelatinegels gegenüber Deforma-

<sup>5)</sup> R. O. Rankine, Phil. Mag. Ap. 447 (1906).

<sup>6)</sup> R. Reiger, Physik. Zeitschr. 2, 213 (1901).

tion muß gesagt werden, daß das Aussehen im wesentlichen unverändert geblieben ist, und daß besonders die durch die Spannung hervorgerufene Anisotropie auch nach Aufhören derselben auf keinen Fall verschwunden ist. Das Fehlen einer Relaxation in einem bis zu 90 Proz. aus Flüssigkeit bestehenden System ist sicherlich bemerkenswert und es soll noch darauf zurückgekommen werden.

### Optische Eigenschaften.

Die durch Deformation bewirkte Doppelbrechung ist im vorigen Abschnitt nur nebensächlich erwähnt worden. Quantitative Untersuchungen dieser Eigenschaft sind namentlich von Leick (loc. cit.) ausgeführt worden. Seine Hauptergebnisse (gewonnen an gespannten Gelplatten) sind folgende: 1. Die Doppelbrechung ( $D = n_e - n_o$ ) ist ceteris paribus in großer Annäherung der Spannung proportional; 2. bei relativ gleichen Elongationen ist sie ungefähr dem Gelatinegehalt proportional.

Der Brechungsindex ist, wie G. S. Walpole<sup>7)</sup> zeigte, sowohl in Solen als Gelen eine lineare Funktion der Gelatinekonzentration. Wird die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur in einem Bereich dargestellt, das den Erstarrungspunkt enthielt, so ist in diesem, also beim Uebergang vom Sol zum Gel, keine Diskontinuität festzustellen.

Im ganzen sind unsere Kenntnisse der elastischen und damit verbundenen optischen Eigenschaften der Gele recht spärlich. Wie in anderen Zweigen unserer Wissenschaft haben auch hier nicht-wässrige Systeme fast keine Beachtung gefunden; das Studium derselben wäre aber sehr wünschenswert, da die im Falle von Eiweißkörpern (Gelatine) so ungeheuer, durch Salz- und elektrolytische wie hydrolytische Dissoziation verursachte Komplikation bei ihnen wegfällt. Ueber die Zug-Elongationskurve von Kautschuk besteht wohl eine große Literatur, die aber, weil sie sich nur auf trockenes Material bezieht, für uns nicht von unmittelbarem Interesse ist. Verfasser konnte nur einen Hinweis auf ein Kautschukgel bei A. E. Lundal<sup>8)</sup> finden, der den Tensionsmodulus von mit 133 Proz. Paraffinöl imbibierten Kautschuk bestimmte und ihn auf ca. die Hälfte des Wertes für das Trockenmaterial vermindert fand.

### Diffusion in Gelen.

Dieser Erscheinung wurde aus verschiedenen naheliegenden Gründen beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt. Thomas Graham verwendete bereits verdünnte Gele an Stelle reiner wässriger Lösungen für die Untersuchung der Diffusion und fand, daß deren Geschwindigkeit in beiden Fällen nahezu dieselbe ist. Dies gilt jedoch nur für Gelatinegele bis etwa 3—4 Proz. und Agargel unter 1 Proz. In konzentrierten Gelen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit merklich mit der Konzentration ab; die quantitativen Beziehungen wurden jedoch noch nicht näher festgestellt. Die Diffusionsgeschwindigkeit für eine gegebene Lösung und Gelkonzentration kann durch verschiedene im Gel gelöste Stoffe beeinflusst werden. Die frühesten diesbezüglichen Untersuchungen stammen von H. Bechhold und J. Ziegler<sup>9)</sup>, welche fanden, daß NaCl wirkungslos ist, während  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und einige Nichtelektrolyte, wie Dextrose, Glycerin und Alkohol die Diffusionsgeschwindigkeit gewisser gelöster Substanzen vermindern. Es besteht auch ein gewisser, wenn auch nicht sehr exakter Parallelismus zwischen der Wirkung von löslichen Körpern auf den Elastizitätsmodul und die Diffusionsgeschwindigkeit; Substanzen, welche den ersteren erhöhen, vermindern die letztere. Die experimentellen Schwierigkeiten sind recht bedeutende und in der Literatur dargelegt. [Vgl. unter den neueren Untersuchungen, die Arbeiten von O. Fürth und F. Bubanovic<sup>10)</sup> und von W. Stiles<sup>11)</sup>].

Die Tatsache, daß Quellung und Trocknen der Gele mit der Diffusion zusammenhängen, führt zu einigen Schlußfolgerungen, welchen trotz ihrer Bedeutung für die Histologie und verwandte Gegenstände nicht die gebührende Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Wird ein Gelstück von einer Oberfläche begrenzt, deren Krümmungsradius sich rasch oder diskontinuierlich ändert (wie bei Polyedern, von ebenen Grundflächen begrenzten Zylindern usw.), so geht die Diffusion in den den Orten von kleinem Krümmungsradius oder Nullradius benachbarten Regionen rascher vor sich als an den übrigen Stellen. Die Folge davon ist, daß ein Gelstück beim Quellen oder Austrocknen sich nicht selbst ähnlich bleibt, sondern fort-

<sup>7)</sup> G. S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913).

<sup>8)</sup> A. E. Lundal, Ann. d. Phys. 66, 741 (1898).

<sup>9)</sup> H. Bechhold u. J. Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 105 (1906).

<sup>10)</sup> O. Fürth u. F. Bubanovic, Biochem. Zeitschr. 90, 265; 92, 139 (1918).

<sup>11)</sup> W. Stiles, Biochem. Journ. 14, 58 (1920).

während Deformationen erleidet, die sehr beträchtlich werden können. Die Wirkung ist besonders beim Austrocknen auffällig; ein Zylinder mit ebenen Grundflächen trocknet rascher längs der kreisförmigen Kanten, so daß er den Umriss einer Tonne mit konvexem Boden annimmt. In dem Maße als die Permeabilität an den Kanten abnimmt, wird das Austrocknen an den großen Flächen vorherrschend und als Endgestalt wird ein ungelährtes Hyperboloid mit konkaven Endflächen erhalten. Läßt man diesen Körper wieder quellen, so wird nicht notwendigerweise die ursprüngliche Gestalt wieder hergestellt; der Grund für diese Aenderung des Wasserbindungsvermögens ist noch dunkel <sup>12)</sup>.

Diese mit Rücksicht auf den Raumangel notwendigerweise sehr gedrängte Zusammenfassung soll dem mit der Literatur nicht vertrauten Leser einige Einsicht in unsere gegenwärtigen Kenntnisse dieses Gegenstandes gewähren. Zwei große Probleme sind zu lösen: 1. die Klarlegung der Struktur elastischer Gele und 2. die Erklärung der Quellungserscheinungen. Was das erstere anlangt, so gehen die Ansichten darüber weit auseinander; einige Forscher (H. Procter, W. Pauli, J. R. Katz) sehen in den elastischen Gelen homogene Systeme, d. h. „feste“ oder „halbfeste“ (Procter) Lösungen. Katz <sup>13)</sup> hat die Beweise für diese Ansicht in seiner ausführlichen Monographie dargelegt. Nach der anderen Ansicht (W. B. Hardy, W. Ostwald, Wo. Ostwald, S. C. Bradford, Dorothy J. Lloyd) sind die Gele heterogene Systeme und unterscheiden sich im Aggregatzustand der Phasen. Ostwald sieht die Gele als Systeme zweier flüssiger Phasen an, zwischen welchen eine Grenzflächenspannung besteht, während andere Forscher der Ansicht zuneigen, daß die Eigenschaften der Gele am besten aus der An-

nahme einer Netz- oder Zellstruktur der festen, von Flüssigkeit durchtränkten Substanz sich erklären lassen. Ganz allgemein gesprochen gründen sich diese rivalisierenden Theorien auf die Betrachtung einer beschränkten Anzahl ausgewählter Eigenschaften und es sind jedenfalls noch sehr eingehende, wahrscheinlich auf ganz neuen Bahnen sich bewegende Untersuchungen erforderlich, ehe man zu einer definitiven Schlußfolgerung, die einer allgemeinen Annahme sicher ist, gelangen wird. Der Verfasser glaubt im besonderen, daß gerade die elastischen Eigenschaften ungenügend beachtet wurden und hat einen vorläufigen Versuch <sup>14)</sup> gemacht, zu prüfen, ob diese ben mit der Annahme zweier flüssiger Phasen mit Grenzflächenspannung vereinbar sind; das Resultat war, falls die für eine mathematische Behandlung nötigen Annahmen zulässig sind, ein negatives.

Was die Erscheinung der Quellung anbetrifft, fehlt gegenwärtig die Erklärung, warum gewisse Substanzen in einer relativ beschränkten Zahl von Flüssigkeiten quellen. Bei den Eiweißkörpern, die am eingehendsten in dieser Richtung untersucht wurden, sind die Verhältnisse durch Salzbildung, elektrolytische und hydrolytische Dissoziation ungeheuer verwickelt und hier ist, wie in anderen Fragen der Kolloidchemie, ein wesentlicher Fortschritt nur vom Studium nicht wässriger Systeme zu erhoffen, die sicherlich in großer Zahl zur Verfügung stehen. Dies ist auch die Ansicht von J. R. Katz, der in seiner schon zitierten Monographie schreibt: „Die Quellung in organischen Lösungsmitteln ist vielleicht vom Standpunkt der rein physikalisch-chemischen Forschung wichtiger als jene in Wasser.“ Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die gegenwärtige Besprechung die Fachgenossen anregen würde, dieses ebenso vernachlässigte wie vielversprechende Feld zu bearbeiten.

<sup>12)</sup> E. B. Shreve, Science 48, 324 (1918), Journ. Frankl. Inst. 187, 319.

<sup>13)</sup> J. R. Katz, Die Gesetze der Quellung (Kolloidchem. Beih. 9, 1917).

<sup>14)</sup> E. Hatschek, Trans. Faraday Soc. vol. XII, part. I (1916).

Prof. H. R. Procter, D. Sc., bespricht die relativen Vorzüge 1. der „Schwamm“-Theorie der Gele, welche eine zweiphasige Struktur annimmt, die aus nach außen offenen Poren besteht, die Suspensionsflüssigkeit oder eine flüssige Lösung des Kolloids enthalten und 2. der Theorie der „festen Lösung“, nach welcher beide Bestandteile von einer im Bereich der Wirksamkeit der Molekularkräfte liegenden Größenordnung sind und daher eine einzige mit der äußeren Lösung im Gleichgewicht befindliche Phase vorstellen. Die Schwierigkeiten der ersteren Theorie werden beleuchtet und der Meinung Ausdruck gegeben, daß die Tatsachen im Sinne der zweiten Theorie sprechen.