

Die reversible Sol-Gel-Transformation.

Von S. C. Bradford.

Die zahlreichen Theorien der Gelstruktur lassen sich ganz natürlich in drei Hauptgruppen ordnen. Die erste Gruppe betrachtet die Gele als einphasige oder molekulare Systeme, ähnlich der Theorie des Glases als einer „unterkühlten Flüssigkeit“; es bestehen aber Schwierigkeiten, den beim Abkühlen erfolgenden Verlust der Beweglichkeit zu erklären. Die zweite Gruppe von Theorien, welche die Gele als aus zwei flüssigen Phasen gebildet ansieht, leidet an der Schwierigkeit, daß keine Emulsionen bekannt sind, die wirklich die Eigenschaften der Gele besitzen. Ueberdies zeigt die mathematische Analyse¹⁾, daß diese Struktur nicht den elastischen Eigentümlichkeiten der Gele Rechnung trägt. Die dritte Gruppe schließlich, die zwei Phasen fest-flüssig annimmt, ist die älteste und natürlichste Ansicht. Sie erklärt unmittelbar, daß die fast unendlich große Viskositätszunahme, welche bei kleinen Temperaturänderungen während der Gelatinierung erfolgt, der allmählichen Trennung der festen Phase aus der Lösung zuzuschreiben ist und scheint eine einfache Erklärung aller Eigenschaften der Gele zu geben²⁾.

Um die reversible Sol-Gel-Transformation von diesem Gesichtspunkte völlig zu verstehen, scheint es nötig zu sein, die wahre Beziehung der Sole zu den gewöhnlichen Lösungen zu kennen. Ein allmählicher Uebergang der groben Suspensionen über die Sole zu den echten Lösungen wird allgemein angenommen. Dies gibt aber nicht unmittelbar eine Erklärung der auffallenden Unterschiede im Verhalten zu Elektrolyten. Es scheint, daß die Sole in enger Beziehung zu den metastabilen Lösungen stehen; das Verhalten übersättigter Lösungen zu Elektrolyten scheint aber bisher nicht untersucht worden zu sein. Neuere Versuche über geschichtete Niederschläge scheinen anzudeuten, daß übersättigte Lösungen gegen Elektrolyte ebenso empfindlich sind wie Sole.

Bechhold³⁾ mischte Lösungen von Silbernitrat und Ammoniumchromat in Gegenwart wechselnder Mengen von Ammonnitrat und fand, daß mit zunehmender Menge des Ammonnitrats der Niederschlag von Silberchromat allmählich geringer wird, verschwindet und dann wieder

allmählich zunimmt. Eine ähnliche Wirkung wurde beobachtet, wenn Kaliumsulfat an Stelle des Ammonnitrats trat. Die Versuche deuten sowohl eine Aenderung in der tatsächlichen Löslichkeit des Silberchromats als in der metastabilen Grenzkonzentration an, denn es konnten Konzentrationen ermittelt werden, bei welchen erst nach längerem Stehen Niederschlagsbildung erfolgte. Die Versuche werden noch fortgesetzt. Sie beweisen jedenfalls die beträchtliche Empfindlichkeit gewöhnlicher übersättigter Lösungen gegen Elektrolyte.

Wenn dem so ist, so würden die suspensoiden Sole mehr den metastabilen, die emulsoiden mehr den echten Lösungen entsprechen. In der Tat könnten die charakteristischen Eigenschaften der kolloiden Lösungen auf einen der beiden oder beiden Faktoren beruhen, nämlich der Uebersättigung und der Teilchengröße. Von diesem Gesichtspunkte aus sollte es Substanzen geben, deren kolloide Eigenschaften bloß auf der bedeutenden Größe ihrer Moleküle beruhen. Solche Sole müßten durch Elektrolyte nur wenig beeinflusst werden und können als Extremfall echter Lösungen gelten.

Glutin und δ -Galaktan scheinen in diese Klasse zu gehören. Sie besitzen hohe Molekulargewichte und sehr kleine Diffusionskonstanten. Nach der v. Weimarn'schen Formel müssen sie Sole beim Erhitzen und Gele beim Abkühlen bilden.

Wenn solch eine Substanz von sehr geringer Diffusibilität mit einer Flüssigkeit behandelt wird, in der sie sich nur schwer löst, so zeigt die Nernst-Noyes'sche Formel für die Lösungsgeschwindigkeit $V = \frac{D}{\delta} \delta(L - c)$ an, daß

beim Erhitzen nur langsam Auflösung stattfindet und der Solzustand bestehen bleibt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit beim Abkühlen wird auch sehr klein, so daß eine weitgehende Ueberkonzentrierung zustandekommt; in der

v. Weimarn'schen Formel $N = K \frac{P}{L}$ wird dann P groß, L klein und K ein Maximum, so daß N sehr groß wird und ein Gel gebildet wird.

Wie gezeigt worden ist⁴⁾, sind gegen diese Formel Bedenken zu erheben, da sie bloß empirisch und die Bedeutung gewisser Ausdrücke etwas unbestimmt ist. Es ist vorge-

¹⁾ E. Hatschek, Trans. Farad. Soc. 12, 17 (1917).

²⁾ S. C. Bradford, Biochem. Journ. 12, 351 (1918).

³⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 185 (1905).

⁴⁾ S. C. Bradford, Biochem. Journ. 14, 474 (1920).

schlagen worden, sie besser in folgender Form zu schreiben:

$$N = V \frac{P}{L}$$

wo V eine zu ermittelnde Funktion der Viskosität des Reaktionsmediums und der Größe und Struktur der Teilchen in der Lösung ist, welche sowohl von der physikalischen Aggregation wie von der chemischen Komplexität abhängen. Experimentell zeigte sich, daß mit zunehmendem N der Niederschlag folgende Stadien durchläuft: 1. er besteht aus großen vollständigen, erst nach Jahren sich bildenden Kristallen; 2. aus gewöhnlichen, in kurzer Zeit sich ausbildenden Kristallen; 3. aus Wachstumsfiguren oder Nadeln; 4. er ist amorph und läßt im Mikroskop kugelige Körner oder Sphärite erkennen und 5. er erscheint als Gel, das derzeit mit unseren optischen Hilfsmitteln nicht zu differenzieren ist. Die Formel gibt einen Grund für das Auftreten der oben betrachteten Substanzen in kolloider Form an.

Durch Impfung übersättigter Lösungen konnte v. Weimarn zeigen, daß mit Ausnahme der beiden Extreme die feste Phase immer kristallinisch ist, woraus er den Schluß zieht, daß sie es eben auch im Fall der Sole und Gele ist. Debye und Scherrer⁵⁾ haben dies mittelst der Röntgenstrahlenanalyse in einer Anzahl von Fällen bestätigt. Der Spezialfall der Gelatinierung soll unten besprochen werden.

Alle Erscheinungen der Gelatinierung weisen auf einen Zusammenhang mit der Kristallisation hin. Die Eigenschaften sehr übersättigter Lösungen sind häufig bei Suspensoiden wie Emulsoiden beobachtet worden. Gold scheidet sich aus Solen, deren Konzentration einen bestimmten Grad überschreitet, spontan aus und die Fällung wird durch Zusatz weniger Tropfen einer anderen kolloiden Goldlösung beschleunigt. Gelatine erstarrt viel rascher, wenn feste Gelatine zugesetzt wird⁶⁾. Kautschukemulsionen verhalten sich in gleicher Weise. Die Aenderung der Gelatinierungstemperatur mit der Konzentration⁷⁾ weist auf Kristallisationsvorgänge hin. Die Kristallisationstheorie beseitigt die Schwierigkeit, die Viskositätsänderung der Emulsoide in Uebereinstimmung mit der Einstein'schen Formel zu erklären, da die Aenderungen sowohl durch

Verschiebungen der Teilchenzahl als der Teilchengröße bedingt sind.

Uebrigens sind zahlreiche organische Substanzen bekannt, welche sich ganz entsprechend der v. Weimarn'schen Formel verhalten und nach Belieben sowohl in der gewöhnlichen kristallinischen Form wie in der Gelform erhalten werden können. Das Natriumsalz der Akrylsäure kristallisiert aus verdünnten Lösungen in Form von Nadeln aus, während die in der Siedehitze gesättigte Lösung zu einer „strukturlosen“ Gallerte erstarrt. Die Beispiele könnten beliebig vermehrt werden⁸⁾.

Außer dem Umstand, daß Gelatine und Agar tatsächlich noch nicht in kristallinischer Form erhalten wurden, scheint kein Grund vorzuliegen, um anzunehmen, daß sie Ausnahmen von dieser Regel bilden sollten⁹⁾. In zweiprozentiger Gelatinelösung läßt sich ganz allmählich die Ausbildung der Brown'sche Bewegung zeigenden Submikronen von 4—5 innerhalb eines Quadratfeldes von 9 μ Seitenlänge bis auf 80 bis 100 im gleichen Flächenbezirk verfolgen. Wird die Flüssigkeit aus dem Gel ausgepreßt, so werden die Submikronen wieder ultramikroskopisch sichtbar¹⁰⁾. Bei den reversiblen Gelen des 5-Dimethylaminoamido-3, 4-diphenylzyklopentans erschienen die letzten Teilchen als Sphärite von 10 μ Durchmesser¹¹⁾.

Es ist daher zu erwarten, daß es möglich sein wird, durch passende Modifikation der v. Weimarn'schen Faktoren, wie etwa durch Reduktion des Wertes P die letzten Teilchen der Gelatine in mikroskopischen Dimensionen zu erhalten. Obgleich die Versuche sich erst in den Anfangsstadien befinden, unterstützen sie sehr die Theorie. In den ersten, bereits beschriebenen Versuchen¹²⁾ ließ man 0,3- und 0,5prozentige Gelatinsole bei Zimmertemperatur eindampfen. Diese waren zunächst nur leicht opalisierend, entwickelten aber im Laufe weniger Tage eine außerordentlich starke Opaleszenz bei Abscheidung eines leicht gefärbten Niederschlages, der aus Sphäriten bis ca. 0,28 μ im Durchmesser bestand. Das Aussehen blieb das gleiche, wenn als Antiseptikum 0,1 Proz. $HgCl_2$ zugesetzt wurde. Da die Opaleszenz schon nach wenigen Stunden deutlich wurde, ist eine

⁵⁾ Debye u. Scherrer, *Physik. Zeitschr.* **17**, 277 (1916); Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss.* 96—100 usw. (Göttingen 1918).

⁶⁾ W. P. Pauli und P. Rona, *Beiträge* **2**, 4 (1902); Rohloff, *Physik. Zeitschr.* **8**, 442 (1907), und Levites, *Koll.-Zeitschr.* **2**, 162, 240 (1908).

⁷⁾ W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc.* **65**, 95 (1900).

⁸⁾ Menz, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **66**, 137 (1909).

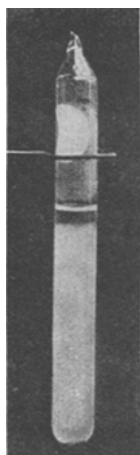
⁹⁾ W. Bachmann, *Zeitschr. anorg. Chem.* **73**, 150 (1911).

¹⁰⁾ W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. A*, **87**, 29 (1912).

¹¹⁾ S. C. Bradford, *Biochem. Journ.* **14**, 91 (1920).

¹²⁾ E. Hatschek, *Koll.-Zeitschr.* **15**, 226 (1914); Bradford, *Biochem. Journ.* **12**, 351 (1918), und Osborne, *Proc. Roy. Soc. Victoria* **30**, 153 (1918).

Zersetzung der Gelatine unwahrscheinlich. Ferner zeigte sich, daß warme vierprozentige Gelatinsole beim Stehen mit gesättigter Merkurichloridlösung keinen Niederschlag ergeben. Der Niederschlag ist daher auf die Gelatine zurückzuführen, deren Teilchen übereinstimmend mit der Theorie in mikroskopischer Größe erhalten wurden.



Ferner wurden 0,4prozentige Gelatinsole in reine Eproutetten filtriert, gekocht und die Enden der Eproutetten sofort ausgezogen und zugeschmolzen. Auch in diesen entwickelte sich, wenn auch etwas langsamer, die opaleszente Trübung. Nach drei Wochen waren die Sole beinahe undurchsichtig geworden und begannen sich abzusetzen (Fig. 1). Bei Annahme einer Dichte von 1,16 für die fallenden Teilchen entsprach ihre Fallgeschwindigkeit von 14,8 mm in 37 Tagen einem Durchmesser von ungefähr $0,1\mu$.

Erhöhung von L durch Anwendung höherer Temperaturen sollte noch größere Teilchen ergeben. Spontane Verdampfung einer fünfproz. Gelatine bei 31° durch 78 Stunden hindurch ergab eine rauchig-trübe Gallerte von noch viskoser Beschaffenheit, die aber beim Abkühlen zu einer steifen Masse erstarrte. Im Mikroskop zeigte sich diese Probe erfüllt von Teilchen, die mit dem 1-Linien-Objektiv gerade noch sichtbar waren. Arbeitete man bei 40° , so waren die Teilchen größer. Bei 200facher Vergrößerung konnten Sphärite von 1μ Durchmesser beobachtet werden. Viele waren zu traubenähnlichen Gebilden verklumpt. Unter gekreuzten Nicols war in ihrem Zentrum Aufhellung zu beobachten. Bei diesen Versuchen wurde Kampfer als Antiseptikum verwendet.

Wir können daher mit gutem Recht die reversible Sol-Gel-Transformation als einen Extremfall von Kristallisation ansehen, der durch die sehr geringe Diffusibilität und der sich daraus ergebenden minimalen Kristallisationsgeschwindigkeit der Gelsubstanz bedingt wird; beim Abnehmen der Löslichkeit infolge Abkühlung kommt ein riesiger Konzentrationsüberschuß mit mächtiger Viskositätserhöhung zustande und es resultiert für das N der v. Weimarn'schen Formel ein maximaler Wert, dem der Gelzustand entspricht.

Wie bereits gezeigt¹³⁾, ist diese Ansicht mit allen bekannten Eigentümlichkeiten der Gele vereinbar, sie weist aber auch auf neue Tatsachen hin. Die letzten kristallinen Teilchen können in der Form, entsprechend der Natur der Gelsubstanz, verschieden sein. Die tatsächliche Struktur in einem gegebenen Fall ist schwer zu bestimmen. Es gibt jedoch gewisse Erscheinungen, die einiges über die Form der Gelatineteilchen aussagen. Es wurde gezeigt¹⁴⁾, daß viele organische Substanzen die Neigung haben, in Sphäriten zu kristallisieren. Diese können als Extremformen von Zwillingsbildung angesehen werden und sind offenbar jene Form, die das rascheste Absetzen gestattet. v. Weimarn's Versuche zeigen, daß bei zunehmender Dispersität des Niederschlags die letzten noch erkennbaren Teilchen die Form von Sphäriten besitzen. In den obigen Versuchen an Gelatine erschienen diese gleichfalls als Sphärite. Es ist wahrscheinlich, daß im Gelzustand die Gelatineteilchen die nämliche Form besitzen. Damit stimmt die allmähliche Zunahme der Anzahl der ultramikroskopisch im Gelatinsol sichtbaren diskreten Teilchen sowie das ultramikroskopische Bild der aus dem Gel ausgepreßten Flüssigkeit überein. Eine weitere Stütze dieser Ansicht bildet die linsenförmige Gestalt der Gasblasen im Gel¹⁵⁾.

Da die Sphärite aus sehr zahlreichen, radiär angeordneten Filamenten bestehen und angenommen wird, daß die Ablagerung von fester Gelatine bei Erreichung einer gewissen Teilchengröße erfolgt, so muß erwartet werden, daß bei Erreichung dieser Grenzgröße der Querschnitt der Filamente kaum größer sein dürfte als jener von einem bis zwei Molekülen. Eine derartige Struktur liefert aber keine Raumgitterkonfiguration, die eine Interferenz der monochromatischen Röntgenstrahlen ermöglicht; dies stimmt mit Scherrer's Befunden überein.

Aus den obigen Betrachtungen wäre die Struktur der Gelatinegele mit einem Kugelhäufen vergleichbar, wie aber schon früher hervorgehoben wurde¹⁶⁾, bleibt die Frage offen, ob nicht die Sphärite selbst zu einem Gerüstwerk verbunden seien. Das Problem wird noch durch die Tatsache kompliziert, daß die Oberfläche der Gelatinegele größere elastische Eigenschaften aufweist als die innere Gallerte. Die Hautbildung beruht wahrscheinlich auf weiterer

¹³⁾ S. C. Bradford, loc. cit.

¹⁴⁾ S. C. Bradford, loc. cit.

¹⁵⁾ Lloyd, loc. cit.

¹⁶⁾ H. Bechhold, loc. cit.

Ausfällung an der Oberfläche infolge Adsorption und Verdampfung, so daß die Sphärite miteinander verschmelzen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß ein gründlich getrocknetes Gel, wie beispielsweise die gewöhnlichen Gelatine-lamellen, durch Quellung in Wasser in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Es ist daher wünschenswert, bei experimentellen Untersuchungen frisch bereitete Gele zu verwenden. Fast alle Versuche, die zugunsten einer Netzstruktur im Gel herangezogen wurden, können durch Anwesenheit einer Haut erklärt werden. Ueberdies sprechen gewisse Tatsachen dafür, daß die Teilchen im Gelinnern nicht immer vereinigt oder zumindestens leicht voneinander getrennt werden können. Die Linsenform der Gasblasen wurde bereits erwähnt. Ein Gelatinezylinder, der, an einem Ende aufgehängt, sich in einer feuchten Atmosphäre befindet, zeigt die Tendenz, birnförmig zu werden. Gelatinegele ziehen sich bei mäßigem Erwärmen in der Richtung der größten Länge zusammen, was auf die Expansion des Gels innerhalb seiner Haut zurückzuführen ist. Ein Gelatinezylinder erfährt durch Durchschneidung seiner Haut eine Verminderung der Bruchfestigkeit. Drei Zylinder aus fünf-

prozentiger Geiatine zeigten nach 24 Stunden eine Bruchfestigkeit von 16,9, 25 und $25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ für das innere Gel und 33, 66 bzw. 133 für die Haut, also einen 2,1 bis 5,3 mal größeren Wert. Im Falle der Haut erfolgt Teilchenaggregation und der einzige Grund, warum die Teilchen im Gelinnern nicht miteinander verwachsen, liegt in der ungenügenden Aggregation. Kristallisationsversuche zeigen eine ausgeprägte Neigung der Sphärite zur Aggregatbildung an. Das bemerkenswerte Verhalten von 0,4prozentiger Gelatine in verschmolzenen Proberöhrchen unterstützt diese Ansicht. Die Röhrchen wurden nicht im Thermostaten gehalten und es wurde eine allmähliche Zunahme der Fallgeschwindigkeit der Teilchen beobachtet, was auf Zunahme der Teilchengröße zurückgeführt werden kann. Nach ca. 40 Tagen war die Zimmertemperatur niedriger und die Fallgeschwindigkeit hatte beträchtlich abgenommen. Etwas später konnte beobachtet werden, daß die trübe Schicht unter der klaren Flüssigkeit sich anscheinend zu einem Gel verfestigt hatte, das eine gewisse Kohärenz zu besitzen schien, beim Umkehren des Gefäßes aber auseinandergering.

Die Struktur der Gele.

Von J. O. Werkelin Barratt, M. D., D. Sc. (London).
Brit. Memorial Research Fellow.

Nach der landläufigen Ansicht über die Konstitution der Gele sollen diese aus außerordentlich kleinen, in einem festen Gerüstwerk eingeschlossenen Flüssigkeitströpfchen bestehen, also ungefähr analog einer Honigwabe gebaut sein. Diese Vorstellung scheint von der Analogisierung der Struktur der Gele mit jener jugendlicher Pflanzensprossen ihren Ausgang genommen zu haben, indem die letzteren, obwohl oft bis zu über 90 Proz. aus Wasser bestehend, das zum überwiegenden Teil in Zellen eingeschlossen ist, nichtsdestoweniger einen hohen Grad von Festigkeit und Elastizität besitzen.

Die ersten Versuche, die Gelstruktur sichtbar zu machen, wurden mittelst mikroskopischer Methoden von O. Bütschli (1902) durchgeführt und ließen ein schaumähnliches Aussehen erkennen, dessen Bedeutung sich schwierig erklären ließ; sie führten leider zu keinem endgültigen Ergebnis. Als nun in der Folgezeit das Feld der mikroskopischen Forschung durch die Ultramikroskopie erweitert wurde,

wendeten mehrere Beobachter, namentlich R. Zsigmondy (1912) diese neue Methode bei der Untersuchung der Gele an. Die Gele erwiesen sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung häufig als anscheinend strukturlos und falls eine Struktur nachgewiesen werden konnte, so bestand sie nicht in, durch feste Scheidewände getrennten Flüssigkeitströpfchen, wie es die Wabentheorie verlangte, sondern aus einer Masse sich kreuzender, geradlinig verlaufender Fibrillen, die an den Kreuzungspunkten miteinander vereinigt waren. Die Fibrillärstruktur wurde an Gelen von Seife, Baryummalonat und Fibrin studiert.

Die Natur der Fibrillen und ihre Bildungsweise sind der Gegenstand mancher Kontroversen gewesen. Stübel wies (1914) auf ihre oberflächliche Ähnlichkeit mit nadelförmigen Kristallen hin und Howell (1916) führte in Verbindung damit den Ausdruck „kristallines Gel“ ein. Nichtsdestoweniger ist der Nachweis erforderlich, daß die Fibrillen die physikalischen Kennzeichen der Kristalle aufweisen. Ausgehend