Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen

VON ARMIN WEISS UND R. FRANK

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische
Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 16 b, 141—142 [1961]; eingeg. am 15. Oktober 1960)

Aus Untersuchungen an isochoren Kaolinitgelen mit austauschfähigen Calciumionen in Wasser bzw. nach Zusatz bestimmter Mengen von Na_2CO_3 (300 mval/100 g Kaolinit), NaF (200 mval/100 g Kaolinit) oder K_2CO_3 (73 mval/100 g Kaolinit) zur Ausfällung der Calciumionen geht hervor, daß die Gerüste in thixotrop erstarrten Gelen bei ein und derselben festen Phase je nach der Art der im System vorhandenen gelösten und dissoziationsfähigen Ionen recht unterschiedlich gebaut sein können.

Beim Zentrifugieren dieser Gele mit gleichem thixotropem Grenzvolumen¹ erniedrigt sich ihr Volumen unter Ausbildung einer scharfen Grenzfläche gegen das überstehende Wasser recht verschieden, entsprechend einer unterschiedlichen Festigkeit der Gerüste. Nach Zusatz der Elektrolyte ist die Volumenverringerung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentlich stärker als bei dem Gel in dest. Wasser (Tab. 1). Darüber hinaus ist mit letzterem die Volumenänderung beim Stehen teilweise reversibel, während sie mit den elektrolythaltigen Gelen irreversibel bleibt.

Dieser Befund läßt sich am einfachsten deuten mit der Annahme, daß in dem „elastischen“ thixotropen Gel ein Bändergerüst (Abb. 1) mit großer Festigkeit, im un-

Abb. 1. Bändergerüst in den thixotrop erstarrten Gelen von Ca-Kaolinit in dest. Wasser.

Abb. 2. Kartenhausgerüst in den thixotrop erstarrten Gelen von Ca-Kaolinit in Wasser nach Zusatz von Na_2CO_3 , NaF oder K_2CO_3 .

¹ Flüssigkeitsgehalt/g Kaolinit bei 6 sec Erstarrungszeit, vgl. hierzu W. CZERCH, Dissertation, Darmstadt 1958; W. CZERCH, K. FRÜHAUF u. U. HOFMANN, Ber. dtsh. keram. Ges. 37, 255 [1960].

$g \cdot t$	Volumen bzw. Volumenänderung der thixotropen Gele							
	Ca-Kaolinit in dest. H_2O		Ca-Kaolinit in H_2O + 300 mval Na_2CO_3 /100 g Kaolinit		Ca-Kaolinit in H_2O + 200 mval NaF/100 g Kaolinit		Ca-Kaolinit in H_2O + 73 mval K_2CO_3 /100 g Kaolinit	
	sofort nach dem Zentrifugieren	Volumenänderung nach 30 Tagen Standzeit	sofort nach dem Zentrifugieren	Volumenänderung nach 30 Tagen Standzeit	sofort nach dem Zentrifugieren	Volumenänderung nach 30 Tagen Standzeit	sofort nach dem Zentrifugieren	Volumenänderung nach 30 Tagen Standzeit
[m/sec]	[ml]	[%]	[ml]	[%]	[ml]	[%]	[ml]	[%]
0	5,3	— 8,3	5,3	0	5,3	0	5,3	0
$0,5 \cdot 10^4$	5,3	— 8,3	5,2	0	4,9	0	4,6	0
$1,0 \cdot 10^4$	5,3	— 8,3	5,0	0	4,7	0	4,3	0
$0,2 \cdot 10^5$	5,1	— 4,3	4,5	0	4,4	0	4,0	0
$0,2 \cdot 10^6$	2,6	+ 16,5	2,2	0	2,3	0	2,4	0
$0,5 \cdot 10^6$	2,2	+ 22,7	2,0	0	1,8	+ 5,9	2,0	+ 2,4

Tab. 1. Verhalten thixotroper Kaolinitproben mit gleichem Grenzvolumen und gleicher Erstarrungszeit beim Zentrifugieren. (Thixotropes Grenzvolumen ml/3 g Kaolinit; Erstarrungszeit 6 sec).

elastischen Gel dagegen ein lockeres Kartenhausgerüst² (Abb. 2) vorliegt. Die nur teilweise Reversibilität der Volumenänderung im Bändergerüst hängt damit zusammen, daß nur die mit der Plattchenebene senkrecht zum Schwerfeld liegenden Bänder eine weitgehend elastische Verformung erleiden.

Mit diesen Vorstellungen über den unterschiedlichen Bau der Gerüste stimmt überein, daß bei Kaolinit die Kristalle wegen der dichten Packung der austauschfähigen Kationen nur durch zweiwertige Kationen zu festen Bändern vernetzt werden können, aber nicht durch einwertige Kationen³.

Bei den Werten in der Tab. 1 fällt auf, daß das Volumen des Bändergerüsts von reinem Ca-Kaolinit in dest. Wasser bei der kurzzeitigen Einwirkung eines verhältnismäßig starken Schwerfeldes (200 g) kaum, unter dem Einfluß des Erdfeldes (1 g) bei längerem Stehen dagegen wesentlich erniedrigt wird. Dieses Verhalten erinnert an die „dilatancy“ genannte Erscheinung⁴

(Osborne-Reynolds-Phänomen). Es hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß bei einer momentanen Volumverkleinerung durch Veränderung der Bänder etwa nach

alle in der Oberfläche fixierten negativen Ladungen praktisch gleichzeitig gegen die austauschfähigen Ca-Ionen verschoben werden müßten. Eine solche gleichzeitige Verschiebung ist aber unwahrscheinlich, wie der zeitliche Verlauf des Kationen-Austausches zeigt.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

² U. Hofmann, Chemie 55, 283 [1942].

³ A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 [1959].

⁴ Osborne Reynolds, Philos. Mag. (5) 20, 469 [1885]; H. Freundlich, Thixotropy, Paris 1935; E. J. W. Verwey u. J. H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 383 [1938].

Aminosäuren. 5. Mitt.¹: Altersabhängigkeit des Gehaltes einiger Aminosäuren im Blut und „Normalisierung“ durch Cysteinzufuhr

Von Randolph Riemschneider

Aus der Freien Universität Berlin, Lehrstuhl für Biochemie,
und dem Hamburger Privatlaboratorium des Verfassers²
(Z. Naturforschg. 16b, 142–143 [1961]; eingeg. am 19. August 1960)

Vom Alter tierischer Organismen abhängige Konzentrations-Änderungen von Aminosäuren im Blut sind mehrfach beobachtet worden. Zum Beispiel sinkt nach C. I. Parhon und S. Oeriu³ bei Ratten mit zunehmendem Alter die Methionin-Konzentration des Blutserums, während die Cystin-Konzentration ansteigt. Cysteingaben bewirken Konzentrations-Änderungen in dem Sinne, daß Methionin- bzw. Cystinspiegel auf Werte erhöht bzw. gesenkt werden, die man bei jungen Ratten findet. Die Untersuchungen von W. C. Rose und R. L. Wixom⁴ am Menschen weisen ebenfalls in diese Richtung. Diese Beobachtungen interessierten uns sowohl im Rahmen von Untersuchungen über die „Schutzwirkungen“ von Verbindungen mit aktiven und potentiellen SH-Gruppen und Vorstufen davon⁵ sowie auch im Zusammenhang mit Versuchen zur Beeinflussung von Stoffwechselvorgängen durch unphysiologische Aminosäuren, die der Asparaginsäure und Glutamin-

säure konstitutionell nahestehen [d. h. zur Auslösung von Prozessen, die Störungen des Eiweißhaushaltes und der Fortpflanzungsfähigkeit von Schädlingen (Insekten) zum Ziel haben]⁶.

In diesem Zusammenhang und zur weiteren Stütze einer „Altersabhängigkeit des Gleichgewichtes $R-SS-R \rightleftharpoons 2R-SH$ “ haben wir an einem größeren Tiermaterial zunächst folgende Teilfragen studiert: Ändern sich Asparagin- und Glutaminsäurespiegel mit zunehmendem Alter der Versuchstiere und wenn ja, vermag Cysteinzufuhr „Normalisierung“ zu bewirken? Läßt sich ein Einfluß von Cysteinvorstufen, z. B. Serin, oder auch von Verbindungen, die bei der Spaltung im Organismus Cystein liefern, z. B. Thiazolidincarbon-säure, auf das Cystein-Cystin-Gleichgewicht nachweisen?

V Versuchsergebnisse

Die an 910 Versuchstieren (Ratten und Meerschweinchen) gewonnenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß der Asparaginsäuregehalt des Blutserums der Tiere mit zunehmendem Alter sinkt, der Glutaminsäurespiegel erhöht wird (Versuchsreihe Nr. 1–3, 6–8). Durch perorale Cysteinapplikation an alte Versuchstiere läßt sich „Normalisierung“ der Asparagin- und Glutaminsäure-Konzentrationen erreichen (Nr. 4 und 9). — Serinzufuhr bewirkt bei Tieren vorgeschrittenen Alters Erhöhung des Cystein- und Absin-

¹ 4. Mitt., Mh. Chem. 90, 924 [1959].

² Anschrift für den Schriftverkehr: Hamburg-Blankenese, Postfach 13 664.

³ C. I. Parhon u. S. Oeriu, 4th Congr. internat. Assoc. Gerontology, Meran, Juli 1957.

⁴ W. C. Rose u. R. L. Wixom, J. biol. Chemistry 216, 764 [1955].

⁵ Vgl. z. B. R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 16b, 75 [1961].

⁶ Unveröffentlichte Versuche.