

Stand der Forschung an der photographischen Gelatine*

Ivan Tomka** Ciba-Geigy Photochemie AG, Forschung und Entwicklung, Fribourg

Summary

It was the aim of the present work to characterize the gelatin by molecular parameters and investigate the elastically active elements of gelatin gels.

The molecular characterization of the gelatin was established by gel permeation chromatography, gel electrophoresis and the measurement of light scattering.

The structural elements of the gelatin gel were made visible by two independent methods of preparation: negative staining and freeze etching. The resulting samples were investigated with the transmission electron microscope. The fibrous-association-type structure of the gelatin gel was further more quantitatively described by the measurement of permeation of water through the gel network.

The process of gelation was followed with the oscillating cup viscosimeter. This method proved to be especially sensitive for the detection of the first elastic network.

It could be shown that only a distinct part of the gelatin is converted into elastically active elements. Some crude correlations were found between the thickness and the number of elastically active fibrils on the one hand and the parameters of gelation e.g., setting temperature, gelatin concentration and the duration of conditioning on the other hand.

Die Probleme, welche sich bei der Verwendung der Gelatine in der photographischen Technologie ergeben, werden im wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt. Einerseits sind es die physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften der Gelatinemoleküle selbst, welche die Herstellung dünner Schichten und die photographische Verarbeitung erlauben, andererseits sind es die Einflüsse von verschiedenartigen chemischen Stoffen, welche zur Einstellung der photographischen Eigenschaften der Silberhalogenidkörner zugesetzt werden. Die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Gelatinemoleküle und deren wichtigen technologischen Eigenschaften können mit den Methoden der Makromolekularchemie untersucht werden. Die Begleitstoffe, welche die Gelatine von ihrer Herstellung her normalerweise enthält, beeinflussen oft schwerwiegend die photographische Empfindlichkeit. Eine allgemeingültige Diskussion ihrer Wirkung ist jedoch nicht immer möglich, da solche Einflüsse ausgesprochen produktspezifisch sind. Wir werden deshalb die folgenden Ausführungen nur auf diejenigen Eigenschaften der Gelatine beschränken, welche sich von ihrem Charakter als makromolekulare Substanz ableiten. Ziel unserer Tätigkeit war es, mittels einer Analyse des Peptidgemisches der Gelatine Kenntnisse über die makromolekulare Zusammensetzung zu erhalten, welche es uns erlauben sollen, Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften im gelösten und im Gelzustand sowie

auf die Gelbildungseigenschaften der Gelatine zu ziehen. Dabei vernachlässigten wir ausser einigen anorganischen Ionen die Anwesenheit der oben genannten Begleitstoffe. Wir befassten uns also mit den Proteinmolekülen, welche sich durch Hydrolyse oder Vernetzung aus dem Tropokollagen ergeben.

Das Tropokollagenmolekül besteht aus drei linearen Peptidketten, welche in der Nähe der Amino-Enden verknüpft sind. Zwei dieser Ketten sind meistens identisch (α_1), die dritte (α_2) weicht etwas in der Aminosäurezusammensetzung ab [12]. Valin, Isoleucin, Leucin, Tyrosin, Hydroxylysin und Histidin sind in der α_2 -Kette häufiger als in α_1 . Auf diese Tatsache kommen wir später im Zusammenhang mit der Analyse der Gel- und Solphase zurück. Die Sequenz der α_1 -Kette von Kalbshaut ist bekannt [1]; sie enthält 1052 Aminosäuren. Im Tropokollagenmolekül, welches die native molekulare Einheit der Kollagenewebe ist, sind die einzelnen linearen Ketten (α_1 , α_2) in der Poly-Prolin-II-Konformation, und man nimmt an [2], dass die drei helicalen Gebilde zu einer dreifachen Helix gewunden sind. Der geringe Raumbedarf des Glycins in jeder dritten Position der Sequenz, der hohe Anteil am Prolin und Hydroxyprolin (25 %) ist essentiell für die Ausbildung der genannten Konformation. Die polaren Aminosäuren bestimmen das elektrochemische Verhalten sowie die Löslichkeit des Kollagens. Ein Viertel aller dibasischen Aminosäuren trägt je ein Ammoniakmolekül in Säureamidbindung. Die Hydroxyaminosäuren sind für die intercatenare Stabilisierung der Kollagenfibrillen verantwortlich. Die Tropokollagenmoleküle bilden im Bindegewebe Fibrillen. Die laterale Ordnung in der nativen Fibrille kommt dadurch zustande, dass ein Tropokollagen-Molekül fünf Gebiete mit dichter Packungsmöglichkeit aufweist. Durch das Negativkontrastverfahren erscheinen die zwei Sorten Packungsbereiche im Elektronenmikroskop als Streifenmuster. Nach bekannten Verfahren wird das Kollagenewebe sauer oder alkalisch behandelt und die Gelatine bei erhöhter Temperatur extrahiert. Bei dieser Behandlung werden inter- und intracatenare Bindungen gespalten.

Orientierende Versuche mit Gelchromatographie und Gelelektrophorese (Abb. 1, 2, 3) zeigten pauidisperse Verteilungen. Etwa 3–4 von den ca. 1050 Peptid-Bindungen werden bevorzugt durch Alkali und wesentlich mehr noch durch Säure gespalten.

Die Gelelektrophorese gestattet eine hohe Auflösung der Komponenten der Gelatine. Einzelheiten über die Gelherstellung und den Aufbau des Puffersystems sowie die Auswertung der Resultate wurden bereits veröffentlicht [3]. Um das ganze Molmassenspektrum zu erfassen, bedienen wir uns zweier verschiedener Porosi-

* Vortrag, gehalten am Photographischen Institut der ETH anlässlich der Verleihung des John-Eggert-Preises am 1.7.1976 in Zürich (vgl. *Chimia* 30 (1976), p. 435)

** Dr. I. Tomka, Ciba-Geigy Photochemie AG, CH-1723 Marly

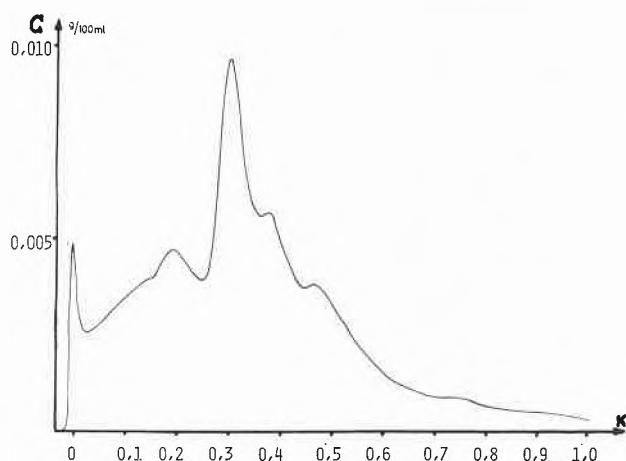


Abb. 1: Gelchromatographische Auftrennung einer typischen Gelatine (isoionischer Punkt 5.2). Trennmedium: Sepharose 6B; Kolonnendimensionen: $1,2 \times 190$ cm; Elutionsgeschwindigkeit 13 ml/h. (C = Konzentration des Eluates, K = Elutionsparameter).

täten des Trennmediums Acrylamid. In 2,5 % Gel wurden die Teilchen mit Molmasse 10^5 – 10^7 Dalton aufgetrennt. Diese Teilchen stellen die α_1 und α_2 -Ketten sowie ihre durch die bereits erwähnten intercatenaren Bindungen gebildeten Oligomere dar (Abb. 2).

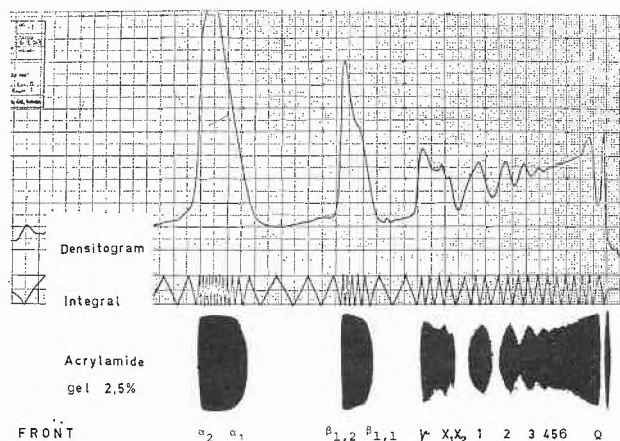


Abb. 2: Die Auftrennung eines Gemisches aus Gelatinefraktionen (Gelchromatographie) durch Elektrophorese in 2,5% Acrylamidgel. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle 5.

Die Peptide, welche Bruchstücke der α -Ketten sind, wurden in 5% Acrylamidgel besser aufgetrennt. Bei der alkalisch abgebauten Gelatine sehen wir nach der elektrophoretischen Trennung (Abb. 3) etwa 10 Banden, welche teils von den α_1 -, teils von den α_2 -Ketten abgeleitet werden können.

Die Molmassen der Komponenten bestimmen wir, indem wir die gelchromatographisch gewonnenen Fraktionen mit der Gelelektrophorese und gleichzeitig mit der Lichtstreuungsmethode [4] untersuchten. Die Gelelektrophorese gab Auskunft über die Zusammensetzung der Fraktionen (Abb. 4), die Lichtstreuung über

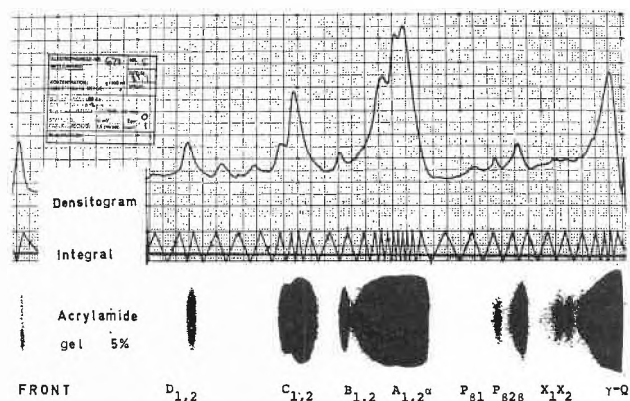


Abb. 3: Die Auftrennung einer typischen Gelatine (isoionischer Punkt: 5.2) durch Elektrophorese in 5% Acrylamidgel. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle 5.

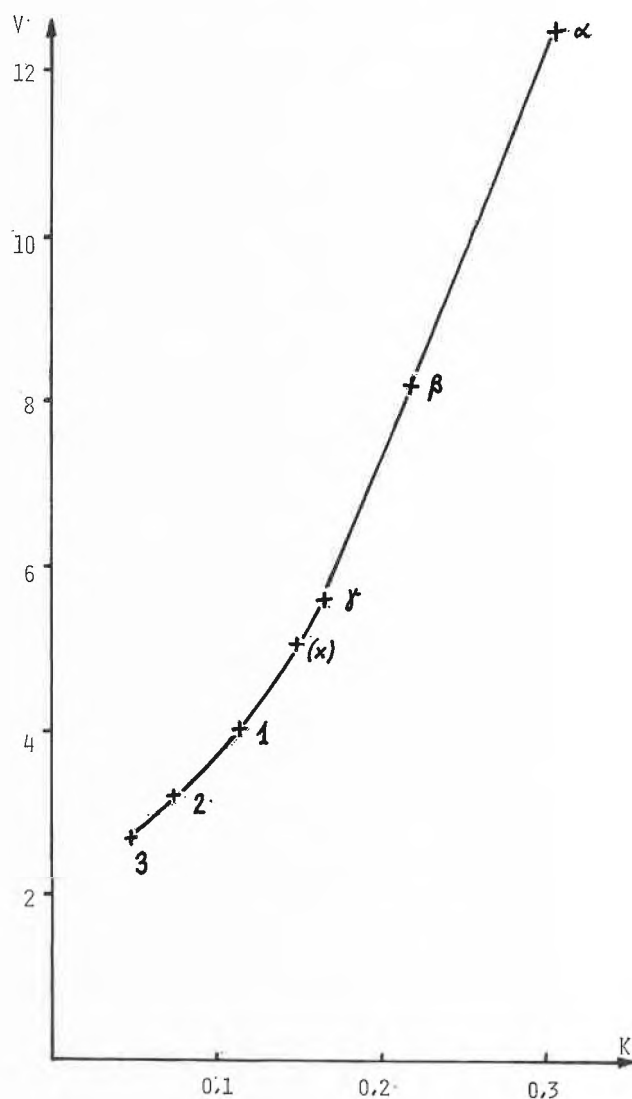


Abb. 4: Korrelation zwischen Wanderungsgeschwindigkeit der Gelatinekomponenten bei der Elektrophorese und der Gelchromatographie.

V = Relative elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit
K = Elutionsparameter bei der Gelchromatographie

deren mittlere Molmasse (Abb. 5). Wir erhielten also n lineare Gleichungen mit n Unbekannten (Molmassen der Komponenten).

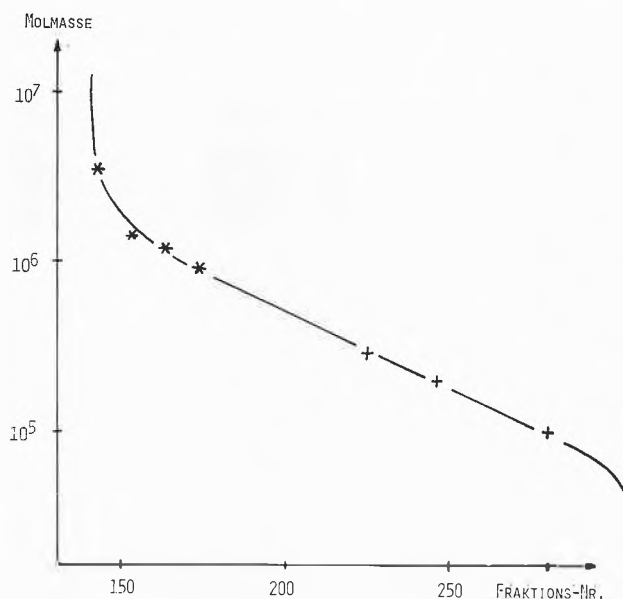


Abb. 5: Typische Eichkurve für Gelchromatographie.

Wir wollten mehr über das konformative und hydrodynamische Verhalten dieser Teilchen erfahren. Sie stellen nämlich eine seltene, quasi homologe Reihe dar. Die Primärsequenz der α_1 -Kette (Kalbshaut) zeigt, dass, wenn man nicht weniger als 100 Aminosäurereste aus der Kette als Sequenz willkürlich herausgreift, Peptide entstehen, deren Aminosäurezusammensetzung kaum Schwankungen aufweist. Wir betrachten nun die homologe Reihe, deren Molmassenspektrum sich von 10^4 bis 10^7 Dalton erstreckt.

Es ist bekannt, dass die gelöste Gelatine bei ca. 30°C eine Konformationsänderung erfährt. Die Konformation der Hochtemperaturform entspricht bei 45°C in 0,2 Mol Na_2SO_4 dem θ -Zustand. Die Konformation ist also ausschliesslich durch die zwei Valenzwinkel pro Peptideinheit bestimmt und die Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Peptideinheiten haben auf die Konformation keinen Einfluss. Wir bestimmten die Molmassenabhängigkeit der Grenzviskosität, der Sedimentationskonstante und des Kettenendabstandes, um durch die Anwendung der Flory-Mandelkern-Relation [4] zu prüfen, ob die Statistik der linearen Kettenmoleküle auf die Gelatinemoleküle anwendbar ist (Tabelle 1). Die Exponenten der Molmassen erfüllen die geforderte Bedingung: die Funktion F ist Molmassen-unabhängig (Tabelle 1). Die Anwendung der Beziehung zwischen Kettenendabstand, Molmasse und Grenzviskosität ergibt die sogenannte Flory-Fox-Konstante [5] zu $2,19 \cdot 10^{23}$ (siehe Tabelle 1). Diese Grösse entspricht dem erwarteten Wert für statistische Knäuelmoleküle, deren Segmente nicht durch zu hohe Potentiale rotationsgehindert sind.

Tabelle 1: Gelatinemoleküle im Knäuelzustand

$$[\eta] \sim 6^{3/2} \cdot \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2} \quad \text{Flory, Fox 1951}$$

Mit Gelatinefraktionen bestimmt:

$$\Phi = 2,19 \cdot 10^{23};$$

$$F = S_0 [\eta]^{1/3} \cdot M^{-2/3} \quad \text{Flory, Mandelkern 1952}$$

F unabhängig von M

$$S_0 = H \cdot M^{4/9} : S_0(\alpha\text{-Kette}) = 3,34 \text{ S. U.}$$

$$[\eta] = K \cdot M^{2/3} : [\eta](\alpha\text{-Kette}) = 0,32 \text{ dl.g}^{-1}$$

S_0 = Sedimentationskonstante

$[\eta]$ = Grenzviskosität

ϱ = Kettenendabstand

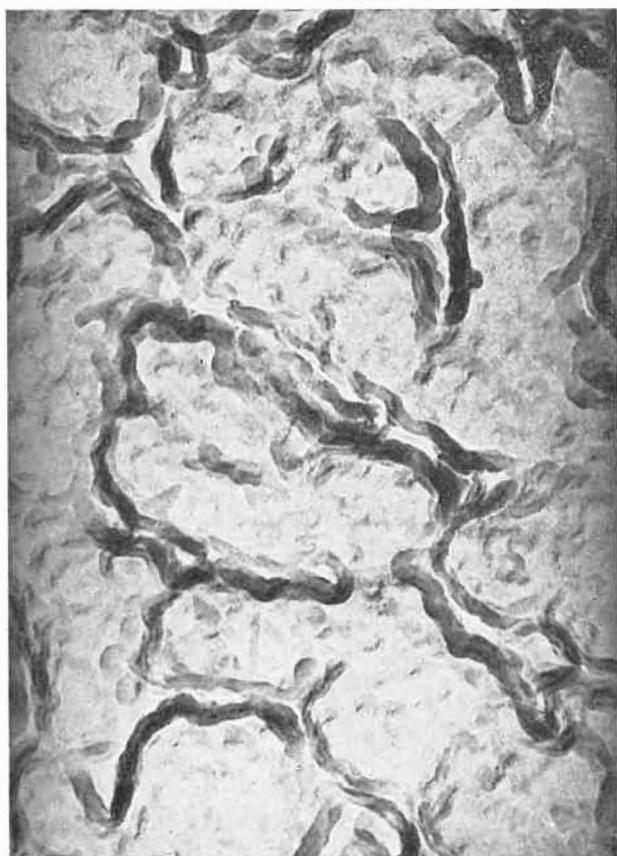
M = Molmasse

Φ = Flory-Fox-Konstante

Die Konformationsänderung der Gelatine von der Knäuel- in die Helix-Form wurde u. a. von Gardi et al. [6] durch die Aufnahme von Circular dichroismusspektren und von Doty [7] mit der Lichtstreuungsmethode untersucht. Es ist noch nicht abgeklärt, bis zu welchem Grad sich die Tropokollagenkonformation in kalten Lösungen zurückbildet. Man kann jedoch durch den Vergleich von CD-Spektren von Modellsubstanzen mit ähnlichen Aminosäuresequenzen wie die der prolinreichen Bereiche des Kollagens sagen, dass die Polyprolin II-Helices sich bilden, wenn man verdünnte ($< 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$) Gelatinelösungen unter 30°C abkühlt. Doty konnte andererseits zeigen, dass das Gewichtsmittel der Molmasse bei der genannten Konformationsänderung stark zunimmt. Wir haben als Arbeitshypothese für unsere weiteren Untersuchungen angenommen, dass die Zunahme der Molmasse auf die Bildung von Fibrillen-ähnlichen Aggregaten zurückzuführen ist.

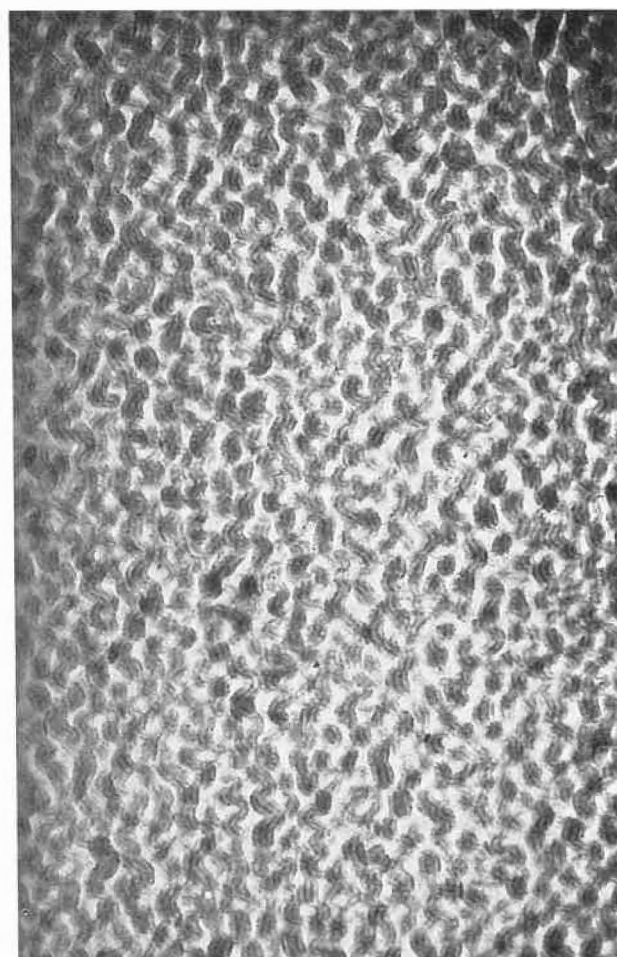
Wir wählten die Konzentration der Gelatine so, dass die Lösungen beim Abkühlen gelieren konnten. Die Morphologie der Gelstrukturen untersuchten wir mit dem Elektronenmikroskop. Verwendet wurden folgende Präparationsmethoden: Gefrierätzung, Ionenätzung, Negativkontrastierung [8, 9].

Einzelheiten der Präparationsmethode sind anderswo beschrieben [8, 9]. Die makroskopische Struktur der gequollenen und der getrockneten Gele ist durch Gefrierätzung, resp. Ionenätzung und anschliessender Kohlebedampfung dargestellt worden. Die Gele in Abb. 6a und 6b wurden bei gleichen Bedingungen erstarren gelassen und konditioniert. Zusätzlich wurde die Probe von Abb. 6b getrocknet. Das elastisch aktive Netzwerk wurde in beiden Präparaten durch verzweigte Fibrillen gebildet. Die Dicke der Fibrillen beträgt im Mittel etwa $200 \text{ \AA}$. Der Raum zwischen den Fibrillen in Abb. 6a entsteht durch die Sublimation des glasartig erstarrten Wassers. Diese Hohlräume sind nach dem Trocknen geschrumpft (Abb. 6b). Wie wir später sehen werden, sind die Hohlräume mit der gelösten Sol-Komponente der Gelatine gefüllt. Die Fibrillendicke kann zuverlässiger durch Negativkontrastierung sichtbar gemacht werden (Abb. 7). Zu diesem Zweck wur-



a

a) Gefriergeätztes Gelatinegel
b) Ionengeätztes Xerogel aus Gelatine



b

Abb. 6: Die Struktur von Gelatinegel mit 10% Gelatinegehalt. Vergrößerung: $3 \cdot 10^4$

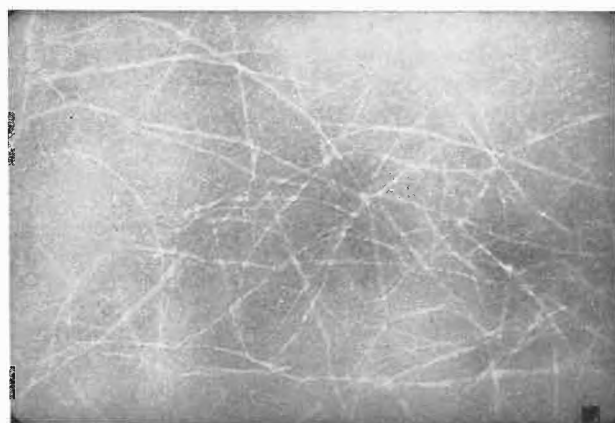


Abb. 7: Negativkontrastierte Fibrille aus Gelatinegel.
Vergrößerung: $3 \cdot 10^4$

den die Gele zuerst durch Ultraschall homogenisiert. Die makroskopische Struktur der Gele – das elastische Netzwerk – ist dadurch zerstört worden, die Fibrillen selber sind als Elemente der Struktur durch den Negativkontrast sichtbar.

Wir wählten als weitere Methode [3] die Permeation, um die Fibrillendicke in Gelatinegelen zu bestimmen. Die Permeation von Wasser durch das Gel wurde in der

Zentrifuge durchgeführt. Wie Signer [10] gezeigt hat, sedimentieren Kettenmoleküle bei höherer Konzentration nicht wie hydrodynamisch unabhängige Partikel.

Tabelle 2: Bestimmung der Fibrillendicke durch Gelpermeationsversuche

$$\ln x = \frac{1}{2} \ln (x_1^2 - x^2) - \frac{x^2}{2x_1^2} \ln \frac{x^2}{x_1^2 - x^2} = t \cdot \omega \cdot s \quad 1$$

x = Abstand der Phasengrenze Gel-Sol von der Rotationsachse

x_1 = Abstand des Zellbodens von der Rotationsachse

t = Sedimentationszeit

ω = Kreisfrequenz der Rotation

s = Sedimentationskonstante

$$s = \varphi \tau \frac{(1 - p\nu)}{\eta \nu} \quad 2$$

$$\tau_1 : \tau_2 = d_1^2 : d_2^2 \quad 3$$

τ_1 = Permeationskoeffizient des Drahtmodells (Kuhn 11)

τ_2 = Permeationskoeffizient des Gelatinegels

φ = Volumenanteil der Gelkomponente

ν = Partielle spezifische Volumen der Gelatine

η = Viskosität der Solkomponente

ρ = Dichte der Solkomponente

d_1 = Dicke der Elemente: Drahtmodell

d_2 = Fibrillendicke: Gelatinegel

Die charakteristische Grösse, welche die Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt, ist die Dicke, nicht die Masse der Partikel. Die scheinbare Sedimentationskonstante S der Gel-Sol-Phasengrenze wurde nach der Beziehung 1 in Tabelle 2 bestimmt. Nach den Vorschlägen von Signer [10] und Kuhn [11] wurden der Permeationskoeffizient τ und weiter die Fibrillendicke D ermittelt (siehe Tabelle 2).

Wir haben die Resultate der Negativkontrastierung und der Permeation bei zwei Gelpräparaten verglichen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Resultate der Fibrillendickenbestimmung durch Negativkontrastierung und Permeation

		Probe 1	Probe 2
Konditionierung	Erste 20°C	16 Std.	66 Std.
	Zweite 16°C	24 Std.	24 Std.
Sedimentationskonstante in			
Svedberg E.			
		28,5	50,4
Fibrillendicke	Permeation	87	116
	Negativ-Kontrast	60–100	100–140

Es bestehen eindeutige Beziehungen zwischen den Bedingungen der Gelbildung und der Fibrillendicke (Tabelle 4). Je höher die Temperatur der Gelbildung und je höher die Gelatine-Konzentration, desto feiner sind die Fibrillen. Auf diese Beziehungen kommen wir später zurück. In der Tabelle 4 scheinen die Zahlen in der Kolonne «Volumenanteil des Gels» überraschend niedrig. Dies ist bedingt durch die Existenz einer Solphase. Die Solphase besteht bevorzugt aus der α_2 -Kette und deren Abbauprodukte. Dies konnten wir durch die Anwendung der Elektrophorese (Abb. 8) und Rose [12] durch Aminosäureanalysen zeigen. Der Anteil der Solphase nimmt mit zunehmender Gelbildungstemperatur zu, was die Abhängigkeit der Gelfestigkeit von der Temperatur der Gelbildung erklärt.

Tabelle 4: Die Fibrillendicke in Gelatinegelelen

Bedingungen während der Gelbildung		Konz. der Gelatine	Volumenanteil der Gelphase	Permeationskonstanten		Sedimentationskonstante in Svedberg-Einheiten	Dicke der Fibrillen in Å
Dauer in Std.	Temp. in °C			Model $\tau_1 \cdot 10^4$	Gelatinegel $\tau_2 \cdot 10^{12}$		
1	20	2	0,0082	10,6	2,56	10	49
10			0,0095	9,9	2,22		47
1	10		0,0095	9,9	3,76	17	62
10			0,0123	8,2	4,10	24	71
1	4		0,0109	9,1	4,62	24	71
10			0,0136	7,6	6,48	42	92
1	18		2	0,0082	10,8	2,56	10
		3	0,0122	8,3	0,78	6,7	31
		4	0,0164	6,15	0,61	5	31
	4	2	0,0109	9,10	4,62	24	71
		2,6	0,0142	7,2	2,22	15	55
		3,16	0,0172	5,7	1,22	10	46
		3,7	0,0201	4,7	0,79	7,6	41

OPTISCHE DICHTEN
(BELIEBIGE EINHEITEN)

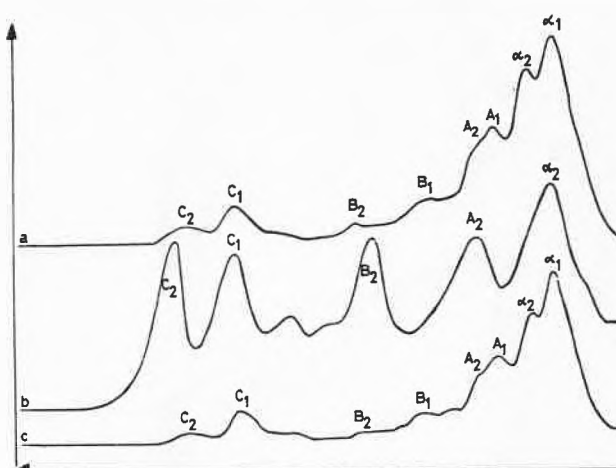


Abb. 8: Die elektrophoretische Auftrennung einer typischen Gelatine (a); die Solphase (b); die Gelphase (c). Die Sol- und Gelphase wurde durch Gelsedimentation in der Ultrazentrifuge bei 18°C getrennt. Die Bezeichnungen α_1 , α_2 , A_1 etc. beziehen sich auf die Komponenten der Gelatine: Tabelle 5.

Wir untersuchten ein weiteres Phänomen, nämlich die Bildung des ersten elastisch aktiven Netzwerkes. Wir bauten ein Schwingbecherviskosimeter [3], ähnlich wie Zeschke [13] beschreibt. Das Gerät besteht aus einem zylindrischen Becher mit etwa 1 ml Inhalt. Der Becher ist an Torsionsfäden aufgehängt. Eine Spule ist mit dem Becher fest verbunden, durch welche mittels Elektromagnet Impulse auf das Schwingensystem übertragen werden. In eingeschwungenem Zustand erhalten wir eine simulierte freie Schwingung. Der Becher wird mit der Gelatinelösung durch einen Wärmeaustauscher gefüllt. Hierdurch erreichen wir einen definierten Start für den Gelbildungsprozess. Auch die Temperatur der Gelbildung kann auf die erwähnte Art besser eingestellt werden. Wir verfolgten den Vollausschlag der

Tabelle 5: Molekulare Charakterisierung der Gelatinekomponenten durch die Elektrophorese

Bezeichnung der Komponente	D ₁	C ₁	B ₁	A ₁	α_1	β_{11}	γ	1	2	3	4	5	6
Konzentration des Trenngels	5 g/100 ml							2,5 g/100 ml					
$\frac{r_f}{r_f(\alpha)}$	1,98	1,50	1,29	1,10	1	0,67 ₂	0,47 ₃	0,32 ₈	0,25 ₈	0,21 ₃	0,17 ₃	0,14 ₈	0,12 ₈
$\frac{M}{M(\alpha)}$	0,51 ₆	0,67 ₄	0,78	0,90 ₅	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$\frac{r_f}{r_f(\alpha)}$ = Elektrophoretische Beweglichkeit einer Komponente relativ zu der Beweglichkeit der α -Komponente
 M = Molmasse einer Komponente
 $M(\alpha)$ = Molmasse der α -Komponente

Schwingung während der Gelbildung. Zuerst stellt man eine Abnahme des Vollausschlages fest, was auf die Zunahme der Energiedissipation durch Zunahme der Viskosität der Gelatinelösung zurückzuführen ist. Im Moment, wo der Vollausschlag zuzunehmen beginnt, entsteht das erste elastisch aktive Netzwerk. Der Vollausschlag nimmt anschliessend bis zum Erreichen eines Sättigungswertes zu. Dieser Vorgang ist mit der Zunahme der Gelfestigkeit und folglich mit Abnahme der Energiedissipation verbunden. Gelatinelösungen mit Konzentrationen niedriger als die Gelbildungskonzentration zeigen nur eine monotone Abnahme des Vollausschlages ohne Umkehrpunkt. In einer Reihe von Experimenten wurde die Konzentration in kleinen Schritten ($\Delta c = 0,01$ g/100 ml) erhöht. Die Gelbildung setzte plötzlich ein, sobald die kritische Gelbildungskonzentration erreicht war. Für die Erklärung eines so scharf definierten Phasenüberganges käme die kritische Mikrophasenentmischung noch in Frage. Gegen die Mikrophasenentmischung spricht die Tatsache, dass die kritische Gelbildungskonzentration eher unter 1 g/100 ml Gelatinegehalt liegt und weiter, dass die Gelstruktur nicht aus sphärischen Elementen, sondern aus stark anisotropen Fibrillen besteht. Die Gelierung stellt somit einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Fibrillen dar. Dieses Modell erklärt jedoch die Schärfe des Sol-Gel-Phasenüberganges bei der kritischen Gelbildungskonzentration nur dann, wenn wir annehmen, dass die Fibrillendicke bei der kritischen Gelbildungskonzentration ein Maximum hat. Wir fanden oberhalb der kritischen Gelkonzentration eine monotone Abnahme der Fibrillendicke (Tabelle 4). Doty [7] hat die Aggregation der Gelatine unterhalb der kritischen Gelbildungskonzentration durch Lichtstreuungsmessung verfolgt. Wir haben durch eigene Messungen eine ausgeprägte Zunahme der spezifischen Streuintensität mit zunehmender Konzentration bestätigen können. Doty deutete seine Resultate als Mehrfachstreuung an sphärischen Partikeln, was jedoch bei der niedrigen Gelatinekonzentration nicht zutreffen kann. Die Lichtstreuungsmessungen an Gelatineaggregaten sind im Einklang mit unserer Annahme, dass die Fibrillendicke unterhalb der kritischen Gel-

konzentration mit Zunahme der Konzentration zunimmt.

Unsere Befunde über die Gelbildung und Struktur sind mit bekannten Phänomenen der Rheologie von Gelatinegelen in Übereinstimmung. Ferry und Eldridge [14] fanden eine Beziehung zwischen Gelfestigkeit G und Gelatinekonzentration c :

$$G \sim c^2$$

4

Berücksichtigen wir, dass die reziproke Fibrillendicke der Konzentration der Gelatine – im Bereich oberhalb der kritischen Gelkonzentration – proportional ist, so folgern wir daraus, dass die Anzahl elastisch aktiver Fibrilleneinheiten c^2 proportional sein soll.

Die Gelfestigkeit der Gelatine nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab [14]. Diese Tatsache ist nicht in Einklang zu bringen mit der Theorie der Elastizität von Polymer-Netzwerken. Die freie Energie der Elastizität besteht bei diesen Körpern ausschliesslich aus einem Entropie-Term, was eine Temperaturabhängigkeit der Elastizität ausschliesst. In der Tat nimmt mit zunehmender Temperatur die Gelphase zugunsten der Solphase ab, wodurch die Anzahl elastisch aktiver Elemente des Netzwerkes auch abnimmt.

Saunders und Ward [15] untersuchten die Molmassenabhängigkeit der Gelfestigkeit. Unterhalb 10^5 Dalton fanden sie eine ausgeprägte Zunahme der Gelfestigkeit, oberhalb 10^5 Dalton jedoch keinen wesentlichen Einfluss der Molmasse auf die Gelfestigkeit. Die Anwesenheit von Solkomponenten in den Gelatinepräparaten mit Molmassen $< 10^5$ macht diese Befunde plausibel.

Es gibt jedoch Phänomene der Gelbildung, welche nicht durch die Kenntnis der Molmassenverteilung und Fibrillenbildung erklärt werden können. Nitschmann und Mitarbeiter [16] fanden, dass die Gelatine Aminosäuren in der *D*-Konfiguration enthält. Der Gehalt an *D*-Aminosäuren hängt im wesentlichen vom pH der Äscherung bei der Gelatineherstellung ab; er scheint die Gel-Sol-Umwandlungstemperatur beeinflussen zu können. Frey und Nitschmann [16, 17] untersuchten auch Kollagenmodell-Peptide und konnten zeigen, dass

in den Systemen (Gly-Pro-Pro)_n mit mindestens 18% D-Aminosäuregehalt eine Knäuel → Helix-Umwandlung überhaupt nicht mehr stattfindet.

Literaturverzeichnis

- 1 P.P. Fietzek and K. Kühn: Some aspects of the structure of Collagen. Vorgetragen am Annual Colloquium: Protides of the Biological Fluids (1974).
- 2 G.N. Ramachandran, V. Sasisekharan und Y.T. Thathachari: in Collagen p. 81 (N. Ramanathan ed.), Wiley, N.Y. (1962).
- 3 I. Tomka, J. Bohonek, A. Spühler und M. Ribeaud: J. Phot. Sci. 23 (1975) 97.
- 4 P.J. Flory und L. Mandelkern: J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2517.
- 5 P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry pp. 317-398, Cornell Univ. Press (1953).
- 6 A. Gardi, H. Nitschmann und K. Rieder: Chimia 27 (1973) 116.
- 7 P. Doty und H. Boedtker: J. Phys. Chem. 58 (1954) 968.
- 8 I. Tomka und A. Spühler: B. F. M. I. R. A. Symp. Proc. No. 13, (1972) 18.
- 9 J. Bohonek: Colloid and Polymer Sci. 252 (1974) 417.
- 10 R. Signer und P. Zürcher: Suomen Kemi B31 (1958) 47.
- 11 H. Kuhn: Experientia 2 (1946) 64.
- 12 P. I. Rose und S. Gross: Photographic Gelatin II (Cox, R. J. ed.) pp. 89, Academic Press (1976).
- 13 G. Zeschke: Kolloid Z. u. Z. für Polym. 209 (1966) 43.
- 14 J. D. Ferry and J. E. Eldridge: J. Phys. Chem. 53 (1949) 184.
- 15 P. R. Saunders und A. G. Ward: in Recent Advances in Gelatin and Glue Research (G. Stainsby ed.), p. 197, Pergamon Press N. Y. (1958).
- 16 P. Frey und H. Nitschmann: Helvetica Chimia Acta 59 (1976) 1401.
- 17 P. Frey: Inauguraldissertation Bern (1975).