

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 879–1162 — 5. Mai.

157. H. Staudinger und H. v. Becker: Über hochpolymere Verbindungen, 156. Mitteil.¹⁾: Untersuchungen an hochmolekularen Polyammonium-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 16. März 1937.)

I. Sphäro- und linearkolloide Eiweiß-Verbindungen.

Die hochmolekularen organischen Naturstoffe wie Kautschuk, Cellulose und Stärke bilden kolloide Lösungen. Es wurden nun bei diesen natürlichen und bei synthetischen Hochmolekularen die Eigenschaften ihrer Lösungen untersucht, und es wurde nachgewiesen, daß sie durch Größe und Gestalt der Makromoleküle bedingt sind²⁾. Dieses führte zu einer neuen Einteilung der Kolloide in Linear- und in Sphäro-Kolloide³⁾. Bei homöopolaren Verbindungen läßt sich durch Viscositäts-Messungen die Größe der Makromoleküle bestimmen; die Konstitution von Kautschuk⁴⁾, Cellulose⁵⁾, Stärke⁶⁾ und die Natur ihrer kolloiden Lösungen ist so in wesentlichen Punkten geklärt.

Anders ist die Sachlage bei den Eiweißstoffen. Hier sind Viscositäts-Messungen zur Charakterisierung dieser kolloiden Systeme vielfach ausgeführt worden⁷⁾. Aber es ergaben sich dabei nicht die einfachen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Kettenlänge wie bei homöopolaren Molekülkolloiden; denn die spezif. Viscosität einer Eiweiß-Lösung kann, je nach der Wasserstoffionen-Konzentration und den Elektrolytzusätzen, in weiten Grenzen variieren.

Viscositäts-Untersuchungen gestatten vorläufig nur die Beurteilung, ob die gelösten Teilchen in einer Eiweiß-Lösung kugelförmig oder fadenförmig

¹⁾ 155. Mitteil.: H. Staudinger u. E. Husemann, A., im Druck.

²⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ H. Staudinger, B. **68**, 1682 [1935].

⁴⁾ „Buch“, S. 378; Chem.-Ztg. **58**, 225 [1934].

⁵⁾ H. Staudinger, „Buch“, S. 483; Naturwiss. **22**, 797, 813 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936].

⁶⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, B. **69**, 819 [1936]; H. Staudinger u. E. Husemann, A. **527**, 195 [1937].

⁷⁾ J. Loeb, Die Eiweißkörper, Berlin 1924, S. 208. Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, Verlag Th. Steinkopff 1933, S. 238.

gebaut sind. Die Lösungen von Eiweißstoffen, die dem Einsteinschen Gesetz gehorchen, haben annähernd kugelförmige Moleküle⁸⁾, die Eiweißstoffe dagegen, deren niedrigprozentige Lösungen schon hochviscos sind und bei denen die Viscosität mit zunehmender Konzentration nicht proportional, sondern stärker ansteigt, haben langgestreckte Teilchen.

Zu den gleichen Ergebnissen über die Gestalt der Eiweiß-Teilchen kommt auch Svedberg durch seine Untersuchungen mittels der Ultrazentrifuge⁹⁾. Vor allem haben die Untersuchungen von G. Boehm und R. Signer¹⁰⁾ über die Strömungsdoppelbrechung wertvolle Aufklärung über die Teilchenform gebracht; ferner führten osmotische Messungen an Eiweiß zu den gleichen Resultaten¹¹⁾. Die Eiweißstoffe mit kugelförmigen Teilchen gehorchen nahezu dem van't Hoff'schen Gesetz, während die Lösungen der Linearkolloide Abweichungen von diesem zeigen derart, daß mit zunehmender Konzentration der osmotische Druck nicht proportional, sondern weit stärker ansteigt. Die folgende Zusammenstellung zeigt noch einmal das verschiedene Verhalten von Eiweißstoffen mit kugelförmigen und fadenförmigen Teilchen.

Tabelle 1.

| | Sphärokolloide Eiweißstoffe ¹²⁾ (Ovalbumin, Hämoglobin, Myogen) | Linearkolloide Eiweißstoffe ¹²⁾ (Kollagen, Ovoglobulin, Myosin) |
|----------------------|---|---|
| Viscosität | niederviscose Lösungen, die dem Einsteinschen Gesetz gehorchen | hochviscose Lösungen |
| Art der Strömung. | Newtonsche Strömung | Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Zeigen Strömungsdoppelbrechung. |
| Osmotischer Druck | $p \cdot c = \text{konstant}$ | van't Hoff'sches Gesetz gilt nicht. |

Die Teilchengröße von Eiweiß in Lösung ist von Svedberg mittels der Ultrazentrifuge, von vielen anderen Forschern durch osmotische Messungen bestimmt worden; unentschieden ist dabei in den meisten Fällen die Frage, ob die Kolloidteilchen in den Eiweiß-Lösungen Makromoleküle sind oder ob sie einen micellaren Charakter haben¹³⁾. Einen sicheren Entscheid über

⁸⁾ G. Boehm u. R. Signer, *Helv. chim. Acta* **14**, 1370 [1931]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2336 [1935]; H. Staudinger u. E. Husemann, *B.* **68**, 1691 [1935]. ⁹⁾ Svedberg, *Kolloid-Ztschr.* **51**, 10 [1930]; **67**, 2 [1934]. ¹⁰⁾ I. c.

¹¹⁾ S. P. L. Sörensen, *Ztschr. physiol. Chem.* **106**, 1 [1919]; Wo. Pauli u. P. Fent, *Kolloid-Ztschr.* **67**, 288 [1934]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2336 [1935].

¹²⁾ A. L. v. Muralt u. I. T. Edsall, *Journ. biol. Chem.* **89**, 351 [1930]; G. Boehm u. R. Signer, *Helv. chim. Acta* **14**, 1370 [1931]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2336 [1935]; F. Haurowitz, *Kolloid-Ztschr.* **74**, 217 [1936]; vergl. auch die Röntgen-Untersuchungen von R. O. Herzog u. H. W. Gonell, *B.* **58**, 2228 [1925]; I. R. Katz u. O. Gerngroß, *Naturwiss.* **13**, 900 [1925]; W. T. Astbury, *Kolloid-Ztschr.* **69**, 340 [1934].

¹³⁾ pH-Änderungen und Salzzusätze geben Änderung der Teilchengewichte, Svedberg, *Kolloid-Ztschr.* **67**, 2 [1934].

den makromolekularen Bau der Eiweiß-Teilchen wird man erst dann erhalten, wenn es gelingt, diese in polymeranaloge Produkte überzuführen, man also an ihnen chemische Veränderungen vornehmen kann, ohne daß das Ketten-Atomgerüst der Eiweiß-Teilchen eine Änderung erleidet, d. h. die Zahl der Aminosäure-Reste, die das Teilchen aufbauen, die gleiche bleibt¹⁴⁾.

II. Heteropolare Molekülkolloide als Modelle für Eiweiß.

Zum Studium der heteropolaren Molekülkolloide, die in vieler Hinsicht die gleichen Viscositäts-Phänomene wie die Eiweißstoffe mit langgestreckten Teilchen zeigen, wurde das polyacrylsaure Natrium untersucht¹⁵⁾.

Die spezif. Viscosität einer Lösung von polyacrylsaurem Natrium ändert sich sehr stark bei Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration oder bei Elektrolytzusatz, wie Fig. 1 zeigt.

Diese Lösungen zeigen weiter starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Diese sind hier nicht nur wie bei den homöopolaren Molekülkolloiden durch eine Orientierung der langen Fadennmoleküle in der strömenden Flüssigkeit hervorgerufen¹⁷⁾, sondern sie rühren vor allem von einer Schwarmbildung zwischen den Fadenionen her. Dieses anomale Verhalten der Lösungen wurde deshalb als „polyionische Viscositätserscheinungen“ bezeichnet¹⁸⁾, um sie von den makromolekularen Viscositätsanomalien homöopolarer hochmolekularer Stoffe zu unterscheiden.

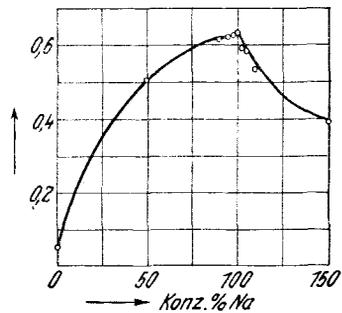
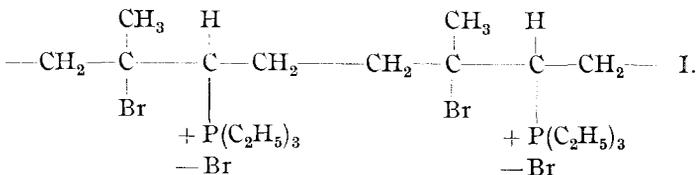


Fig. 1¹⁶⁾. Änderung der spezif. Viscosität von polyacrylsaurem Natrium vom Polymerisationsgrad 55 bei Zusatz von Natronlauge.

Zur weiteren Kenntnis der Eigenschaften eines heteropolaren Molekülkolloids war die Untersuchung von Produkten von Interesse, die hochmolekulare Kationen enthalten. Solche sind durch Umsetzung von Kautschuk-dibromid mit Triäthylphosphin zugänglich, wobei man wasserlösliche Kautschukphosphoniumsalze von ungefähr folgender Zusammensetzung erhält¹⁹⁾:



¹⁴⁾ H. Staudinger, B. **68**, 2357 [1935].

¹⁵⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. **502**, 201 [1933]; „Buch“, S. 333.

¹⁶⁾ „Buch“, S. 349; Polym.-Grad geändert nach H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. **502**, 201 [1933].

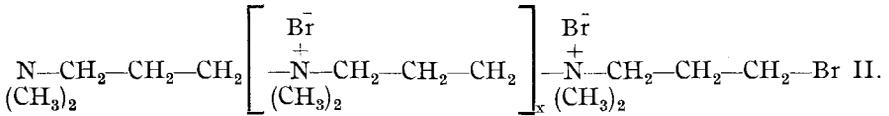
¹⁷⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2921 [1929].

¹⁸⁾ „Buch“, S. 358.

¹⁹⁾ H. Staudinger, Kautschuk **1927**, 63; Dissertat.: E. Reuss, Zürich 1926.

Dieses Salz ist aber relativ schwer zugänglich, und es ist weiter nicht völlig gleichmäßig entsprechend Formel I zusammengesetzt²⁰⁾, so daß von der weiteren Untersuchung abgesehen wurde. Es wurde vergeblich versucht, aus ungesättigten Aminen durch Polymerisation hochmolekulare Produkte zu erhalten²¹⁾. Das Dimethyl-vinyl-amin gibt bei der Polymerisation ein niedermolekulares Produkt²²⁾, dessen Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist²³⁾.

Vor einiger Zeit sind von C. F. Gibbs, E. R. Littmann und C. S. Marvel hochmolekulare Amine durch Polykondensation erhalten worden²⁴⁾, also nach einer Methode, nach der Carothers hochmolekulare Produkte erhalten hat. So kann aus Dimethylamino-trimethylenbromid folgendes hochmolekulares Polyammoniumbromid erhalten werden:



Wie bei allen Polykondensationen entstehen hier nicht eukolloide Produkte, bei denen Tausende von Grundmolekülen zu einem Makromolekül

Tabelle 2.

Viscositäts-Messungen an Polyammoniumbromiden in Wasser.

| | Konz. in % | Konz. in Grundmolen | $\eta_{\text{rel}} 20^\circ$ | $\eta_{\text{sp}}/\text{c}_{\text{gm}}$ | | $\eta_{\text{sp}} 60^\circ$ |
|---|------------|---------------------|------------------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| | | | | 20 ^o | 60 ^o | $\eta_{\text{sp}} 20^\circ$ |
| Dialysat I ²⁵⁾ , 30.—80. Stde. | 0.061 | 0.0037 | 1.018 | 4.878 | 5.154 | 1.056 |
| | 0.124 | 0.0075 | 1.026 | 3.508 | 3.803 | 1.084 |
| | 0.286 | 0.0172 | 1.047 | 2.701 | 2.833 | 1.049 |
| | 0.630 | 0.0380 | 1.078 | 2.044 | 2.207 | 1.080 |
| | 1.702 | 0.1025 | 1.154 | 1.503 | 1.684 | 1.120 |
| | 3.248 | 0.1956 | 1.246 | 1.258 | 1.433 | 1.139 |
| Dialysat II, 120.—220. Stde. | 5.014 | 0.3020 | 1.339 | 1.123 | 1.293 | 1.151 |
| | 0.061 | 0.0037 | 1.024 | 6.473 | 6.938 | 1.072 |
| | 0.136 | 0.0082 | 1.039 | 4.797 | 5.048 | 1.056 |
| | 0.300 | 0.0181 | 1.065 | 3.586 | 3.789 | 1.056 |
| | 0.656 | 0.0395 | 1.103 | 2.608 | 2.857 | 1.095 |
| | 1.698 | 0.1023 | 1.188 | 1.837 | 2.072 | 1.128 |
| Rückstand nach der 375. Stde. | 3.272 | 0.1971 | 1.299 | 1.515 | 1.737 | 1.147 |
| | 5.152 | 0.3103 | 1.416 | 1.342 | 1.549 | 1.154 |
| | 0.042 | 0.0025 | 1.056 | 21.94 | 22.17 | 1.010 |
| | 0.154 | 0.0093 | 1.122 | 13.15 | 13.98 | 1.062 |
| | 0.278 | 0.0167 | 1.176 | 10.50 | 11.18 | 1.065 |
| | 0.675 | 0.0407 | 1.297 | 7.308 | 8.025 | 1.098 |
| | 1.964 | 0.1183 | 1.563 | 4.758 | 5.344 | 1.123 |
| | 5.186 | 0.3124 | 2.05 | 3.368 | 3.892 | 1.155 |

²⁰⁾ Es sind nicht alle Br-Atome durch Phosphoniumreste ersetzt.

²¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Lohmann.

²²⁾ Andere Vinyl-Derivate wie Styrol, Vinylacetat gehen dagegen in sehr hochmolekulare Produkte über.

²³⁾ K. H. Meyer u. H. Hopff, B. 54, 2274 [1921].

²⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 753 [1933].

²⁵⁾ Die Zwischenfraktionen wurden nicht untersucht.

vereinigt sind²⁶⁾, sondern es bilden sich nur hemikolloide Produkte aus 20—50 Grundmolekülen, deren Lösungen relativ niederviscos sind.

Dieses Polyammoniumbromid ist wie alle hochmolekularen Stoffe kein einheitliches Produkt, sondern besteht aus einem Gemisch von Polykondensationsprodukten verschiedener Moleküllänge. Durch fraktioniertes Umfällen läßt es sich nur schwer in einzelne Anteile zerlegen, leichter gelingt dies durch fraktionierte Dialyse. Die höchstmolekularen Anteile mit einem Molekulargewicht von schätzungsweise über 3000 dialysieren dabei sehr langsam. Im Schnelldialysator nach Gutbier wurde das Kondensationsprodukt zerlegt; an einigen Fraktionen wurden Viscositäts-Messungen in verschiedenen Konzentrationen bei 20° und bei 60° ausgeführt.

Die Dialysate geben niederviscose, der Rückstand höherviscose Lösungen. Berechnet man aus der in verschiedenen Konzentrationen beobachteten relativen Viscosität die spezif. Viscosität einer grundmolaren Lösung²⁷⁾, so nimmt diese mit wachsender Konzentration ab. Dies zeigt vor allem die folgende graphische Darstellung, Fig. 2.

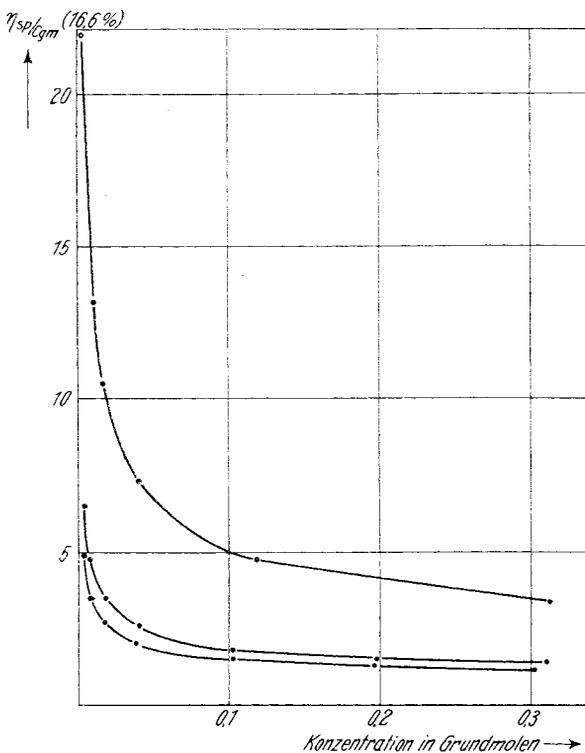


Fig. 2. Änderung der η_{sp}/c_{gm} -Werte bei polymerhomologen Polyammoniumbromiden vom Polym.-Grad 9, 10 und 19 in Wasser mit der Konzentration.

²⁶⁾ H. Staudinger, Trans. Faraday Soc. **32**, 97 [1936].

²⁷⁾ Das Grundmolekül (der Grundbaustein) dieser polymeren Verbindungen ist $C_5H_{12}NBr$ mit dem Grundmolekulargewicht 166.

Es werden hier also die gleichen Beobachtungen gemacht wie beim polyacrylsauren Natrium, dessen η_{sp}/c_{gm} -Werte mit zunehmender Konzentration rasch abnehmen^{27a)} (Fig. 3²⁸⁾). Bei homöopolaren Molekül-Kolloiden steigen dagegen die η_{sp}/c_{gm} -Werte mit wachsender Konzentration, hauptsächlich im Gebiet der Gel-Lösungen, an. Zum Vergleich soll die Änderung der η_{sp}/c_{gm} -Werte von zwei hemikolloiden Polystyrolen mit wachsender Konzentration angeführt werden (Fig. 4²⁹⁾).

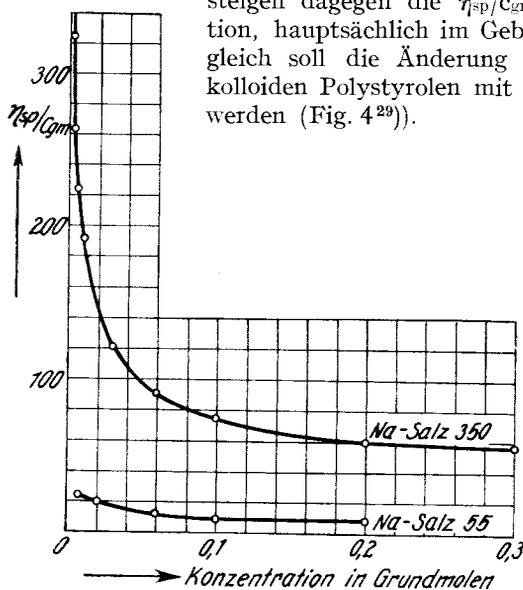


Fig. 3. Änderung der η_{sp}/c_{gm} -Werte bei den Na-Salzen von zwei Polyacrylsäuren vom Polym.-Grad 55 und 350 mit der Konzentration bei 20°.

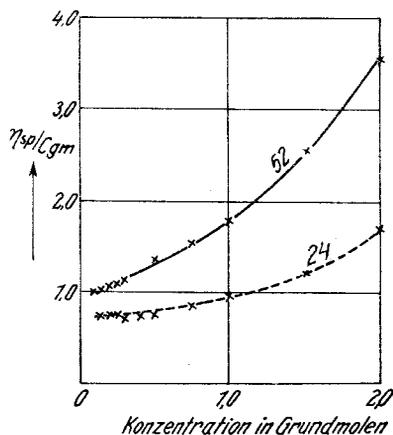


Fig. 4. Änderung der η_{sp}/c_{gm} -Werte bei zwei hemikolloidalen Polystyrolen vom Polym.-Grad 24 und 52 mit der Konzentration bei 20°.

Die heteropolaren Molekülkolloide mit Fadenmolekülen unterscheiden sich also ganz wesentlich von den homöopolaren dadurch, daß die η_{sp}/c_{gm} -Werte verdünnter Lösungen mit wachsender Konzentration bei ersteren abfallen, bei den letzteren im Gebiet der verdünnten Sol-Lösungen konstant sind, um nachher anzusteigen. Dieses andersartige Verhalten der heteropolaren Linear-kolloide kann dadurch erklärt werden, daß mit fallender Konzentration die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen stärker wird, was zu einer starken Erhöhung der Viscosität führt. Die Lösungen der heteropolaren Molekülkolloide unterscheiden sich von denen der homöopolaren weiter dadurch, daß bei ersteren die spezif. Viscosität der Lösungen mit steigender Temperatur anwächst (Tab. 2); bei letzteren nimmt sie dagegen ab³⁰⁾, wenigstens bei den hemi- und mesokolloidalen Vertretern, und zwar bei einer Temperatursteigerung von 20° auf 60° um 10—20%.

Am Beispiel des polyacrylsauren Natriums wurde nachgewiesen, daß bei Zusatz von großen Elektrolytmengen die Schwarmbildung zwischen den Faden-

^{27a)} In stärker konzentrierten Lösungen steigen die η_{sp}/c_{gm} -Werte natürlich wieder an.

²⁸⁾ „Buch“, S. 346; Polym.-Grad geändert nach H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. 502, 201 [1933].

²⁹⁾ „Buch“, S. 171.

³⁰⁾ „Buch“, S. 59.

ionen zurückgedrängt wird. In solchen Lösungen verhalten sich die heteropolaren Moleküllkolloide wie homöopolare³¹⁾, die Viscosität einer Lösung des heteropolaren Linearkolloids ist dann annähernd gleich der eines Stoffes mit homöopolaren Fadenmolekülen bei gleicher Länge und Konzentration. Das gleiche wurde auch bei Polyammoniumbromiden beobachtet.

Hier wird die Schwarmbildung durch Zusatz von HBr zurückgedrängt. Hauptsächlich in stark verdünnten Lösungen, bei denen die η_{sp}/c_{gm} -Werte in Wasser besonders hoch sind (Tab. 2; Fig. 2), ist der Einfluß der Bromwasserstoffsäure groß, s. Tab. 3.

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen an Polyammoniumbromiden in 2-n. Bromwasserstoffsäure.

| | Konz. in % | Konz. in Grundmolen | η_{rel} 20° | η_{sp}/c_{gm} | | $\frac{\eta_{sp} 60^{\circ}}{\eta_{sp} 20^{\circ}}$ |
|-------------------------------|------------|---------------------|------------------|--------------------|-------|---|
| | | | | 20° | 60° | |
| Dialysat I, 30.—80. Stde. . . | 0.757 | 0.0456 | 1.036 | 0.782 | 0.811 | 1.037 |
| | 1.513 | 0.0911 | 1.077 | 0.843 | 0.835 | 0.990 |
| | 4.540 | 0.2735 | 1.242 | 0.883 | 0.889 | 1.007 |
| Dialysat II, 120.—220. Stde. | 1.507 | 0.0908 | 1.084 | 0.927 | 0.932 | 1.005 |
| | 4.520 | 0.2723 | 1.270 | 0.991 | 0.995 | 1.004 |
| Rückstand nach der 375. Stde. | 0.103 | 0.0062 | 1.010 | 1.599 | 1.718 | 1.074 |
| | 0.278 | 0.0167 | 1.025 | 1.514 | 1.486 | 0.981 |
| | 0.358 | 0.0216 | 1.030 | 1.398 | 1.417 | 1.014 |
| | 0.760 | 0.0458 | 1.074 | 1.622 | 1.646 | 1.015 |
| | 1.550 | 0.0934 | 1.152 | 1.630 | 1.622 | 0.995 |
| | 4.948 | 0.2980 | 1.566 | 1.899 | 1.908 | 1.005 |

Wie Fig. 5 zeigt, nehmen die η_{sp}/c_{gm} -Werte in 2-n. HBr mit zunehmender Konzentration nicht mehr ab, sondern sie steigen langsam an, wie es auch bei homöopolaren Moleküllkolloiden der Fall ist. Der Anstieg der η_{sp}/c_{gm} -Werte ist annähernd gleich dem, der bei einem hemikolloiden Polystyrol ungefähr gleicher Kettenlänge in Benzol gefunden wird, wie ein Vergleich der Fig. 4 und 5 zeigt.

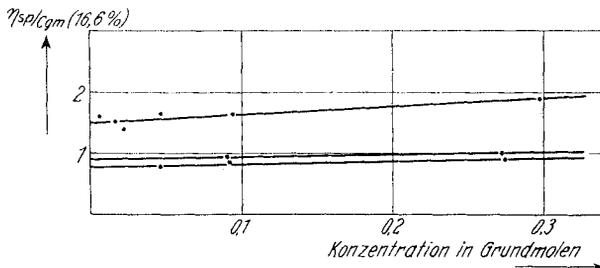


Fig. 5. Änderung der η_{sp}/c_{gm} -Werte bei drei polymerhomologen Polyammoniumbromiden mit der Konzentration in 2-n. HBr.

³¹⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. 502, 201 [1933]. „Buch“, S. 333.

Beim Erwärmen nimmt die spezif. Viscosität der Lösungen des Polyammoniumbromids in Bromwasserstoffsäure nicht oder nur unbedeutend zu.

Also auch die Polyammoniumbromide verhalten sich bei Zusatz von genügend Elektrolyt wie homöopolare Molekülkolloide. Unter diesen Bedingungen könnte man aus Viscositäts-Messungen ihre Kettenlänge, also ihr Molekulargewicht, ermitteln, falls die K_m -Konstante bekannt ist. Dazu müßte das Molekulargewicht einiger Salze auf anderem Wege festgestellt werden; dann würde man nach der Gleichung $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$ die K_m -Konstante empirisch bestimmen können.

C. F. Gibbs, E. R. Littmann und C. S. Marvel ermittelten das Molekulargewicht der Polyammoniumhalogenide nach einer Endgruppen-Methode. Sie bestimmten die Menge des ionogen gebundenen Halogens und den Gesamthalogengehalt; aus diesen Daten ergaben sich Molekulargewichte um 1500—4000. Nach unseren Versuchen ist diese Methode nicht genügend genau, um die Molekülgröße mit einer Schärfe zu ermitteln, wie es für die Bestimmung der K_m -Konstante notwendig ist.

Man kann aber das Molekulargewicht schätzungsweise aus Viscositäts-Messungen errechnen auf Grund folgender Überlegung:

Die $K_{äqu}$ -Konstante von homöopolaren Stoffen mit Fadenmolekülen für Benzol-Lösung ist 0.93×10^{-4} . Man kann nun annehmen, daß sie für Polyammoniumbromid in 2-n. Bromwasserstoffsäure etwa 1.5-mal größer ist, da die $K_{äqu}$ -Konstante des polyacrylsauren Natriums, eines heteropolaren Molekülkolloids, in 2-n. Natronlauge auch 1.5-mal größer ist als die der polymeranalogen Polyacrylsäure-ester in Benzol³²⁾. Hiernach wird die $K_{äqu}$ -Konstante $= 0.93 \times 10^{-4} \times 1.5 = 1.4 \times 10^{-4}$ und die K_m -Konstante, da das Grundmolekül des Polyammoniumbromids aus 4 Kettengliedern³³⁾ besteht, schätzungsweise 5.6×10^{-4} ³⁴⁾.

Berechnet man nun mittels dieser K_m -Konstante aus den durch Viscositäts-Messungen sich ergebenden η_{sp}/c_{gm} -Werten das Molekulargewicht, so kommt man zu folgendem vorläufigen Ergebnis:

Tabelle 4.

| | Konzentration in Grundmolen | η_{sp}/c_{gm} (20°) | Mol.- Gew. | Polym.- Grad |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|
| Dialysat I | 0.1823 | 0.863 | 1550 | 9 |
| Dialysat II | 0.1816 | 0.959 | 1700 | 10 |
| Rückstand | 0.1957 | 1.765 | 3150 | 19 |

Wie schon die früheren Autoren angeben und wie das ganze physikalische Verhalten der Salze zeigt, handelt es sich um relativ niedermolekulare Produkte hemikolloiden Charakters.

³²⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. **502**, 201 [1933].

³³⁾ Das N-Atom wird wie die 3 C-Atome als Kettenglied gezählt.

³⁴⁾ H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

III. Makromolekulare Salze aus Polyamin und Polysäure.

Bisher wurde nur das Verhalten der Lösungen von Polyanionen bzw. Polykationen mit anorganischem Kation bzw. Anion untersucht. Es handelt sich dabei um unvollkommene Modelle der Eiweißkörper, da bei diesen sowohl Anion wie Kation hochmolekular sind und sich wahrscheinlich anionische und kationische Gruppen im gleichen Makromolekül vorfinden.

Im Hinblick auf die Eiweißstoffe war es von Interesse, das Verhalten von Salzen aus einer hochmolekularen Polybase und einer hochmolekularen Polysäure kennenzulernen. Ein solches Salz wurde aus hemikolloidem polyacrylsauren Natrium, dessen Polymerisationsgrad schätzungsweise 50—60 war und dem vorstehend beschriebenen Polyammoniumbromid vom Polymerisationsgrad 20 hergestellt. Es wurde eine äquivalente Menge von Grundmolekülen gemischt. Dabei scheidet sich das entstehende Salz der hochmolekularen Base und der hochmolekularen Säure als flockige Fällung aus. Dieses ist in verd. Salzsäure und Natronlauge nicht löslich; gibt man aber 1.5-m. Kochsalzlösung zu, so genügen geringste Mengen H^+ - oder OH^- -Ionen, damit klare Lösung eintritt. Dieses Salz kann also mit einem Globulin, das ebenfalls nur in Neutralsalzlösungen löslich ist, verglichen werden. Diese makromolekularen Salze sollen noch eingehend weiter untersucht werden; vorläufig wurde nur die Änderung der Viscosität bei Zusatz von Natronlauge bzw. Salzsäure studiert. Wie Fig. 6 zeigt, nimmt die Ausflußzeit gleichkonzentrierter Lösungen des polyacrylsauren Polyammoniums in 1.5-m. Kochsalzlösung bei Zusatz von NaOH oder HCl beträchtlich zu.

Berechnet man aus diesen Messungen die relative Viscosität, bezogen auf Wasser bzw. Kochsalz-Lösung, so gewinnt man den Eindruck, daß die Viscosität der Lösung in saurem und alkalischem Gebiet ansteigt³⁵⁾. Berücksichtigt man aber, daß die spezif. Viscosität die Viscositäts-Erhöhung ist, die ein gelöster Stoff im Lösungsmittel hervorbringt, so muß man η_{rel} dieser Salzlösungen bei verschiedenem NaOH- und HCl-Zusatz derart berechnen, daß man die Ausflußzeit der Lösung des Polyammoniumsalzes der Polyacrylsäure in der Kochsalz-Lösung nach Zusatz von NaOH oder HCl durch die Ausflußzeit einer gleichkonzentrierten Kochsalz-Lösung mit gleichem Zusatz an Lauge oder Säure dividiert.

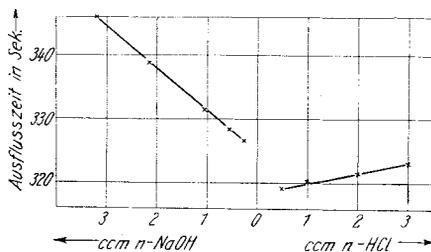


Fig. 6. Ausflußzeit gleichkonzentrierter Lösungen von polyacrylsaurem Polyammonium in 1.5-m. NaCl-Lösung (0.15-proz.), in 10 ccm die angegebenen Mengen Natronlauge oder Salzsäure enthaltend, bei 20°.

³⁵⁾ Das spezif. Gewicht dieser Lösungen wurde bei diesen vorläufigen Messungen nicht bestimmt, da die spezif. Gewichte von Lösung und Lösungsmittel bei diesen verdünnten Lösungen nur unbedeutend voneinander abweichen.

Es wurde deshalb die Ausflußzeit einer Kochsalz-Lösung mit wechselnden Mengen Natronlauge und Salzsäure bestimmt (Fig. 7).

Wenn man nun die relative Viscosität der Lösung des polyacrylsauren Polyammoniums in der Kochsalz-Lösung bei verschiedenem Zusatz an Natronlauge oder Salzsäure ermittelt, also die Ausflußzeit der Lösung durch die Ausflußzeit der NaCl-Lösung nach Zusatz gleicher Mengen Lauge oder Säure dividiert, so ändert sich die relative Viscosität und damit auch die spezif. Viscosität sowohl im alkalischen wie im sauren Gebiet bei Änderung der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionen-Konzentration nicht (Fig. 8).

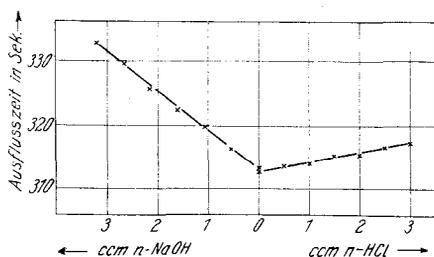


Fig. 7. Ausflußzeit einer 1.5-m. Kochsalz-Lösung, in 10 ccm die angegebenen Mengen Natronlauge oder Salzsäure enthaltend, bei 20°.

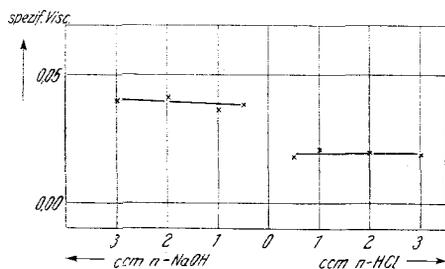


Fig. 8. Spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von polyacrylsaurem Polyammonium in 1.5-m. Kochsalz-Lösung in Abhängigkeit von der H⁺-Konzentration.

Dieses Ergebnis ist nach den früheren Versuchen zu erwarten, da ja die μ -Schwambildung unter den einzelnen fadenförmigen Ionen durch den hohen Kochsalz-Zusatz verhindert ist³⁶⁾. Im sauren Gebiet ist die spezif. Viscosität lediglich geringer als im alkalischen, was möglicherweise auf Unterschiede in der Ionen-Solvatation zurückzuführen ist.

Diese Versuche werden weitergeführt in der Hoffnung, weiteren Einblick in die Viscositätserscheinungen an Eiweiß-Lösungen zu erhalten.

³⁶⁾ In einer Reihe von früheren Messungen wurde nicht beachtet, daß die Viscosität des Lösungsmittels, in unserem Fall also der 1.5-m. Kochsalz-Lösung, schon durch geringe Zusätze von Elektrolyten verändert wird; bei der Berechnung der relativen Viscosität bezog man in den meisten Fällen auf Wasser.