

## 206. Flockungsreaktionen zwischen polymeren Säuren und polymeren Basen

von H. Deuel, J. Solms und A. Denzler.

(24. VIII. 53.)

Bei Reaktionen zwischen polymeren Säuren und polymeren Basen<sup>1)</sup> in wässriger Lösung treten häufig Niederschlagsbildungen auf<sup>2)</sup>. Solche Flockungen sind bereits bei extremer Verdünnung zu beobachten und erfolgen meist nur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zwischen Polyanion und Polykation. Häufig, besonders bei den unspezifischen Protein-Protein-Koagulationen<sup>3)</sup>, sind bestimmte pH-Werte notwendig. Durch eine Veränderung des Äquivalentgewichtes der Polyelektrolyte wird der Flockungsbereich verschoben<sup>4)</sup>. Unter optimalen Bedingungen erhaltene Niederschläge zeigen, elektrophoretisch gemessen, keinen Ladungsüberschuss<sup>5)</sup>. Durch Zusatz von Neutralsalzen können die Niederschläge oft aufgelöst werden. Dabei gelten die *Schulze-Hardy'sche* Wertigkeitsregel und die lyotropen Ionenreihen<sup>6)</sup>. Eine Abklärung des Flockungsmechanismus ist bei den Proteinen wegen der komplizierten Konstitution und des dadurch bedingten unübersichtlichen elektrochemischen Verhaltens schwierig<sup>7)</sup>. — Neuere Untersuchungen an synthetischen polymeren Säuren und polymeren Basen zeigen deutlich, dass die Ausflockungen in vielen Fällen auf die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt

<sup>1)</sup> R. M. Fuoss, *Science* **108**, 545 (1948); W. Kuhn & B. Hargitay, *Exper.* **7**, 1 (1951); P. Doty & G. Ehrlich, *Ann. Review Phys. Chem.* **3**, 81 (1952); A. Katchalsky, *Endeavour* **12**, 90 (1953); Symposium on Macromolecules, Uppsala, August 1953.

<sup>2)</sup> A. Kossel, *Z. physiol. Ch.* **22**, 176 (1896); F. Miescher, *Die histochemischen und physiologischen Arbeiten*, Leipzig, 1897, Bd. 2; H. Steudel, *Z. physiol. Ch.* **72**, 305 (1911); **73**, 471 (1911); **83**, 72 (1913); **87**, 207 (1913); **90**, 291 (1914); T. B. Robertson, *J. Biol. Chem.* **13**, 499 (1912); B. Aarnio, *Intern. Mitt. Bodenkunde* **3**, 134 (1913); B. af Ugglas, *Bioch. Z.* **61**, 469 (1914); H. Steudel & E. Peiser, *Z. physiol. Ch.* **122**, 298 (1922); E. Hammarsten, *Bioch. Z.* **144**, 383 (1924); W. Pauli & E. Valko, *Elektrochemie der Kolloide*, Wien, 1929; H. G. Bungenberg de Jong, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 27, 798 (1932); F. Hazel & D. M. McQueen, *J. Phys. Chem.* **37**, 553 (1933); R. Willstätter & M. Rohdewald, *Z. physiol. Ch.* **225**, 103 (1934); M. A. Macheboeuf & M. Januszkiewicz, *Bl. Soc. Chim. Biol.* **19**, 694 (1937); W. Pauli & L. Hofmann, *Koll. Beih.* **42**, 34 (1935); St. J. v. Przylecki, *M.* **69**, 243 (1936); K. Meyer & E. M. Smyth, *J. Biol. Chem.* **119**, 501 (1937); F. Hazel, *J. Phys. Chem.* **42**, 409 (1938); S. Mattson, in G. W. Robinson, *Soils*, London, 1949, S. 47ff.; H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Amsterdam 1949, Bd. 1; B. Težak & S. Kratochvíl, *Symposium on Macromolecules*, Uppsala, August 1953; *The Physical Chemistry of Proteins*, Disc. Faraday Soc. **13** (1953).

<sup>3)</sup> M. A. Lissitzin & N. S. Alexandrowskaja, *Z. physiol. Ch.* **221**, 156 (1933); F. Haurowitz & F. Marx, *Koll. Z.* **77**, 65 (1936); A. Kleczkowski, *Biochem. J.* **40**, 677 (1946); J. L. Oncley, E. Ellenbogen, D. Gülin & F. R. N. Gurd, *J. Phys. Chem.* **56**, 85 (1952).

<sup>4)</sup> F. Haurowitz, *Koll. Z.* **74**, 208 (1936); F. Haurowitz, P. Schwerin & S. Tunç, *Arch. Biochem.* **11**, 515 (1946).

<sup>5)</sup> E. Stenhagen & T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 743 (1933); L. G. Longworth, R. K. Cannon & D. A. MacInnes, *Am. Soc.* **62**, 2580 (1940); H. G. Bungenberg de Jong & W. A. L. Dekker, *Koll. Beih.* **43**, 143 (1936); L. G. Longworth & D. A. MacInnes, *C.* **1943**, II, 322.

<sup>6)</sup> H. G. Bungenberg de Jong & W. A. L. Dekker, *Koll. Beih.* **43**, 143, 213 (1936).

<sup>7)</sup> W. Pauli, *Helv.* **30**, 79 (1947).

geladenen Makromolekeln zurückgeführt werden können<sup>1</sup>). Bei solchen Reaktionen sind auch morphologische Verhältnisse von grosser Bedeutung.

Zur Veranschaulichung der verschiedenen Polyelektrolytreaktionen seien zunächst drei Ionen-Typen schematisch nach Aufladung, Grösse und Form unterschieden (Tab. 1). Die Punkt-Ionen entsprechen den Ionen, die die gewöhnlichen niedermolekularen Elektrolyte aufbauen. Die Faden- und Netz-Ionen, die zusammen als Polyionen bezeichnet werden können, sind für Polyelektrolyte charakteristisch. Selbstverständlich existieren zwischen diesen drei Typen alle Übergänge: Ionen zunehmender Aufladung und Länge, zunehmenden Verzweigungs- und Vernetzungsgrades.



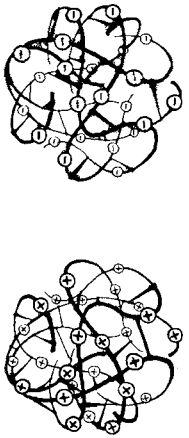
Durch Kombination dieser drei Typen von Ionen — es sollen hier nur Kationen und Anionen, nicht jedoch Zwitterionen berücksichtigt werden — entstehen sechs verschiedene Elektrolyt-Typen, wovon fünf Polyelektrolyte sind (vgl. Tab. 2, bei der in Spalte 2 zuerst die Kationen und dann die Anionen angegeben sind). Von den Elektrolyt-Typen 1 bis 3 existieren neben Salzen auch Säuren bzw. Basen, wenn es sich bei den Punkt-Gegenionen um  $H^+$  bzw.  $OH^-$  handelt. In dieser Untersuchung ist der Elektrolyt-Typ 4 von besonderem Interesse. Die Elektrolyte 5 und 6 sind aus morphologischen Gründen kaum aus den Polyionen in reiner Form herstellbar; sie sind stets noch reich an Punkt-Gegenionen.

Allein durch die Wirksamkeit von *Coulomb*-Kräften kann es zwischen zwei Elektrolyten zu Neukombinationen der Ionen kommen. In Tab. 3 sind die Reaktionstypen, die zwischen den Elektrolyt-Typen 1 bis 3 als Ausgangsstoffe möglich sind, zusammengestellt.

Bleibt bei Reaktionsgleichung 1 die Salzfällung und Salzlösung unberücksichtigt, so sind die beiden Seiten der Gleichung miteinander identisch. Über die Lage des Gleichgewichtes bei den Reaktionen 2, 3, 4, 6 und 7 lässt sich nichts Allgemeines aussagen. — Bei den Reaktionen 8 und 9 sind die Gleichgewichte aus sterischen Gründen, wegen der schweren Zugänglichkeit der Ladungsstellen der Netz-Ionen, stark nach links verschoben. Die Netz-Ionen fixieren also bevorzugt Punkt-Gegenionen. Der Reaktionstypus 5 ist hier von besonderem Interesse. Bei diesem Reaktionstypus ist das Gleichgewicht eher nach rechts verschoben, da sich die löslichen, entgegengesetzt geladenen Faden-Ionen wegen ihrer hohen Ladungsdichte nach dem *Coulombschen* Gesetz stark anziehen und wegen ihrer Form leicht in innigen Kontakt treten können. Dabei werden die niedervalenten Gegenionen, besonders wenn es sich um  $H^+$  und  $OH^-$  handelt, von polyvalenten Ionen verdrängt. Faden-Ionen zeigen daher Selektivität für entgegengesetzt geladene Faden-Ionen; bereits bei relativ grosser Distanz werden sie

<sup>1</sup>) *H. Staudinger & H. v. Becker*, B. **70**, 879 (1937); *R. M. Fuoss & H. Sadek*, Science **110**, 552 (1949); *H. Deuel & H. Neukom*, Nature **159**, 882 (1947); *H. Morawetz & W. L. Hughes*, J. Phys. Chem. **56**, 64 (1952).

**Tabelle 1.**  
Ionen-Typen.

Bezeichnung	Sym- bol	Charakterisierung	Beispiele	Aufbau (schematisch)
Punkt-Ion	1	Niedervalentes, kleines Ion.	$H^+$ $Na^+$ $C_2H_5NH_3^+$ $OH^-$ $Cl^-$ Galakturonat <sup>-</sup>	
Faden-Ion	n	Polyvalentes, grosses, fadenförmiges Ion. Eine grosse Anzahl Ladungen befindet sich nebeneinander auf einer linearen Makromolekel. Im gelösten Zustand sind alle Ladungsstellen von aussen leicht zugänglich.	Polyäthyleniminkation: $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 \right]_n$ Polygalakturonatanion: $\left[ \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{COO}^- \right]_n$	
Netz-Ion	N	Polyvalentes, grosses, dreidimensional vernetztes Ion. Eine grosse Anzahl Ladungen befindet sich auf einer dreidimensionalen, engmaschigen Makromolekel. Selbst in gelöstem Zustand sind die meisten Ladungsstellen schwer und nur für Punkt-Ionen zugänglich.	Vernetztes Polyäthylen- iminkation Vernetztes Polygalak- turonatanion (Partikel von Ionen- austauscharzen)	

sich gegenseitig anziehen. Das gebildete Salz aus Faden-Kation und Faden-Anion wird meist unlöslich sein, da nur in den seltensten Fällen gerade ein einziges Polyanion durch ein einziges Polykation abgesättigt wird. Entgegengesetzt geladene Fadenmolekeln werden sich daher elektrostatisch zu unlöslichen Flocken verfilzen.

**Tabelle 2.**  
Elektrolyt-Typen.

Nr.	Symbol	Charakterisierung	
1	1-1	Aus Punkt-Kation und Punkt-Anion	niedermolekularer Elektrolyt
2	1-n bzw. n-1	Aus Faden-Ion und Punkt-Gegenion	Polyelektrolyt
3	1-N bzw. N-1	Aus Netz-Ion und Punkt-Gegenion	
4	n-n	Aus Faden-Kation und Faden-Anion meist unlösliches Salz	
5	n-N bzw. N-n	Aus Netz-Ion und Faden-Gegenion	
6	N-N	Aus Netz-Kation und Netz-Anion	

Diese Verhältnisse werden im folgenden an Flockungsreaktionen<sup>1)</sup> zwischen Pektinen (Polygalakturonsäure-methylester verschiedenen Veresterungsgrades) und Polyäthylenimin<sup>2)</sup> untersucht.

#### Ergebnisse.

Zu wässrigen Pektinlösungen werden steigende Mengen Polyäthylenimin zugegeben. Dabei ist in einem engen Konzentrationsbereich eine Flockung zu beobachten (Tab. 4). Ein Überschuss von Pektin oder Polyäthylenimin bewirkt Auflösung des Niederschlages. Am optimalen Flockungspunkt sind Polysäure und Polybase quantitativ ausgeflockt. Die überstehende Lösung ist dann klar und besitzt praktisch die Viskosität von Wasser. Die Niederschläge lassen sich hier sehr leicht durch Filtration abtrennen. Die zur Flockung von 1 g Pektin benötigte Menge an Polyäthylenimin fällt von 0,40 auf 0,24 g mit steigendem Veresterungsgrad der Carboxylgruppen des Pektins. Bei Veresterungsgraden über 80% steigt die nötige Menge an Polyäthylenimin wieder an<sup>3)</sup>. — Die bei optimaler Reaktion gebildeten Flocken sind elektronenmikroskopisch sichtbar und zeigen netzartige Struktur.

Mit steigendem pH der Mischung ist eine zunehmende Menge an Polyäthylenimin zur Ausflockung einer bestimmten Menge Pektin nötig (Tab. 5). Dies dürfte darauf beruhen, dass die verwendete Polybase ein schwächerer Elektrolyt als die Polysäure ist.

Zwischen Polyäthylenimin und Galakturonsäure, dem monomeren Baustein des Pektins, tritt keine Flockung ein. Mischt man in geeignetem Verhältnis wässrige Lösungen von Galakturonsäure, Pektin und Polyäthylenimin, so kommt es zur Bildung eines Niederschlages (Tab. 6). Die Analyse zeigt, dass sich die gesamte Menge an Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin, jedoch nur ein Teil der Galakturonsäure im Niederschlag befinden.

<sup>1)</sup> *H. Neukom*, Diss. ETH., Zürich, 1949; *H. Deuel, J. Solms & H. Altermatt*, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **98**, 49 (1953).

<sup>2)</sup> *W. Kern*, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, München 1939, S. 54ff.

<sup>3)</sup> *H. Deuel, J. Solms & H. Altermatt*, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **98**, 49 (1953).

**Tabelle 3.**  
Reaktions-Typen.

Nr.	Reaktionsgleichung	Charakterisierung	Bemerkungen
1	$I_1 - I_1 + I_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + I_2 - I_1$	Ohne Poly-Ionen	Gewöhnliche doppelte Umsetzung
2	$I_1 - I_1 + I_2 - n_2 \rightleftharpoons I_2 - I_1 + I_1 - n_2$ $I_1 - I_1 + n_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + n_2 - I_1$	Ein Faden-Ion	Verteilung der Punkt-Ionen bei „Dialysemethode“ <sup>1)</sup>
3	$I_1 - I_1 + I_2 - N_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + I_1 - N_2$ $I_1 - I_1 + N_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + N_2 - I_1$	Ein Netz-Ion	Gewöhnlicher Ionenaustausch
4	$I_1 - n_1 + I_2 - n_2 \rightleftharpoons I_2 - n_1 + I_1 - n_2$ $n_1 - I_1 + n_2 - I_2 \rightleftharpoons n_1 - I_2 + n_2 - I_1$	Zwei Faden-Ionen gleichen Ladungssinnes	
5	$I_1 - n_1 + n_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + \frac{n_2 - n_1}{\nu}$	Zwei Faden-Ionen entgegengesetzten Ladungssinnes	Meist Bildung eines unlöslichen Niederschlages aus Faden-Kation und Faden-Anion
6	$I_1 - n_1 + I_2 - N_2 \rightleftharpoons I_2 + n_1 + I_1 - N_2$ $n_1 - I_1 + N_2 - I_2 \rightleftharpoons n_1 + I_2 + N_2 - I_2$	Ein Faden- und ein Netz-Ion gleichen Ladungssinnes	2)
7	$I_1 - N_1 + I_2 - N_2 \rightleftharpoons I_2 - N_1 + I_1 - N_2$ $N_1 - I_1 + N_2 - I_2 \rightleftharpoons N_1 - I_2 + N_2 - I_1$	Zwei Netz-Ionen gleichen Ladungssinnes	Kontaktaustausch <sup>3)</sup>
8	$I_1 - n_1 + N_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 + I_2 + N_2 - n_1$ $n_1 - I_1 + I_2 - N_2 \rightleftharpoons I_2 - I_1 + n_1 - N_2$	Ein Faden- und ein Netz-Ion entgegengesetzten Ladungssinnes	Höchstens oberflächliche Adsorption von Faden-an Netz-Ionen
9	$I_1 - N_1 + N_2 - I_2 \rightleftharpoons I_1 - I_2 + N_2 - N_1$	Zwei Netz-Ionen entgegengesetzten Ladungssinnes	Gemischttbett von Kationen- und Anionenaustauschern. Höchstens oberflächliches Haften zwischen den Netz-Ionen

1) I. M. Klotz, Modern Trends in Physiology and Biochemistry, New York 1952, S. 427ff.

2) H. Deuel, K. Hutschnecker & J. Solms, Z. El. Ch. 57, 172 (1953).

3) H. Jenny & R. Overstreet, J. Phys. Chem. 43, 1185 (1939).

Die polymere Base Polyäthylenimin hat also eine bedeutend grössere Affinität für die polymere als für die monomere Galakturonsäure. — Die aus Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin gebildeten Niederschläge werden durch Zusatz niedermolekularer Elektrolyte, wie z. B. Kochsalz, unter geeigneten Bedingungen wieder aufgelöst.

**Tabelle 4.**

Flockung zwischen Polygalakturonsäure verschiedenen Veresterungsgrades und Polyäthylenimin.

+++ starker, flockiger Niederschlag — kein Niederschlag  
 ++ flockiger Niederschlag \* optimale Flockung  
 + Trübung  $\eta_{sp}$  Viskosität der überstehenden Lösung

Polyäthylenimin, g pro g Pektin	Veresterungsgrad der Polygalakturonsäure in %							
	68,3		48,2		17,9		0,9	
	Nieder- schlag	$\eta_{sp}$	Nieder- schlag	$\eta_{sp}$	Nieder- schlag	$\eta_{sp}$	Nieder- schlag	$\eta_{sp}$
2,00	+	0,056	+	0,090	+	0,110	+	0,059
1,20					++	0,100	++	0,040
0,80					++	0,088	++	0,033
0,40	++	0,035	+++	0,069	+++	<b>0,088*</b>	+++	<b>0,033*</b>
0,32	+++	0,030	+++	<b>0,068*</b>	++	0,291	++	0,155
0,24	+++	<b>0,031*</b>	++	0,095	++	0,305		
0,16	++	0,132	++	0,301	++	0,575	+	0,488
0,08	+	1,950	+	0,825	+	0,898		
0,04	+	2,750	+	1,250	+	1,215	+	0,935
0,004	—	3,275	—	1,510	—	1,475	—	1,140
0	—	3,266	—	1,687	—	1,566	—	1,172

**Tabelle 5.**

Flockung zwischen Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin bei verschiedenem pH.

pH der Polygalakturonsäurelösung	Zur Flockung von Polygalakturonsäure benötigte Menge Polyäthylenimin, g
2	0,16
4	0,24
7	0,32

**Tabelle 6.**

Flockung zwischen Galakturonsäure, Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin.

	Zusammensetzung der Mischung, Milliäq.	Zusammensetzung des Niederschlages, Milliäq.	Prozentualer Anteil im Niederschlag
Galakturonsäure . .	2,4	1,0	42
Polygalakturonsäure	2,2	2,2	100
Polyäthylenimin . .	5,8	5,8	100

Auch in Pektingelen kann eine Wechselwirkung zwischen Polyäthylenimin und Pektin beobachtet werden. Die Reissfestigkeit von Pektin-Zucker-Säure-Gelen wird schon durch sehr geringe Zusätze an Polyäthylenimin stark herabgesetzt (Tab. 7).

**Tabelle 7.**

Einfluss von Polyäthylenimin auf die Festigkeit eines Pektin-Zucker-Säure-Gels.

Polyäthylenimin		Gelfestigkeit, cm Wassersäule
in % der Mischung	in % des Pektins	
0	0	83
0,00015	0,05	80
0,0015	0,5	48
0,003	1	40

Durch Polyäthylenimin werden ausser Pektin noch zahlreiche andere Polysäuren geflockt, z. B. Polyacrylsäure<sup>1)</sup>, Alginsäure, Agar-Agar, Karraghen und Tonmineralien<sup>2)</sup>. Interessanterweise können im schwach alkalischen Gebiet Agar-Agar- und Karraghen-Gele durch Polyäthylenimin verfestigt werden.

### Diskussion.

Die beschriebenen Flockungsreaktionen stellen ein Beispiel des Reaktionstyps 5 (Tab. 3) dar. Die gegenseitige Flockung der beiden Polyelektrolyte ist vorzugsweise elektrostatisch bedingt. Daher kann bei Zusatz von 1-1-Elektrolyten eine Auflösung erzielt werden; dies entspricht einer Verschiebung des Gleichgewichtes nach links beim Reaktionstyp 5. Es ist verständlich, dass für eine solche Auflösung die bekannten Ionenreihen der Kolloidchemie gelten, da durch stärker adsorbierte Gegenionen das Gleichgewicht mehr nach links verschoben wird.

Eine optimale Flockung wird eintreten, wenn auf den Polykationen die gleiche Gesamtladung wie auf den Polyanionen vorhanden ist, d. h. bei Reaktion zwischen starken polymeren Säuren und starken polymeren Basen am Äquivalenzpunkt. Da bei schwachen Polyelektrolyten die Aufladung pH-abhängig ist, werden hier der Flockungsbereich und das Flockungsoptimum pH-abhängig sein. Auch das Verhältnis von Polykation zu Polyanion im isoelektrischen Niederschlag ist pH-abhängig. Bei genügendem Überschuss der einen Komponente werden geladene lösliche Aggregate gebildet<sup>3)</sup>.

Die erwartete Selektivität von Polykation für Polyanion und umgekehrt (Tab. 6) findet sich bestätigt. Es sei bemerkt, dass sich bei Verwendung einer vernetzten Polybase, z. B. eines Anionenaustauschers an Stelle von wasserlöslichem Polyäthylenimin, gerade umge-

<sup>1)</sup> W. Kern & E. Brenneisen, J. pr. **159**, 193, 219 (1941).

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Untersuchungen, Agr.-chem. Inst., ETH.

<sup>3)</sup> H.G. Bungenberg de Jong, in H. R. Kruyt, Colloid Science, Amsterdam 1949, Bd. 2.

kehrte Verhältnisse ergeben. So adsorbiert Amberlite IR-4 B aus einem Gemisch von Poly- und Monogalakturonsäure nur die letztere<sup>1)</sup>. Ähnlich wird Polyäthylenimin kaum von Kationenaustauschern aufgenommen.

Je höher das Äquivalentgewicht des einen Polyelektrolyten ist, eine desto geringere Menge des anderen Polyelektrolyten ist im allgemeinen zur Flockung nötig. Umgekehrt sind Polyelektrolyte gegenüber niedermolekularen Elektrolyten um so weniger koagulationsbereit, je höher ihr Äquivalentgewicht ist, wie auch an Pektinen gezeigt werden konnte<sup>2)</sup>. So wird Polygalakturonsäure hohen Veresterungsgrades durch mehr 1-1- und weniger n-1-Elektrolyt geflockt als unveresterte Polygalakturonsäure. Dies entspricht, wenn an Stelle der Kolloidkonzentration die Ladungsdichte auf der Makromolekel tritt, der *Burton-Bishop*'schen Regel<sup>3)</sup>. Allgemein wird natürlich die elektrostatische Anziehung mit steigender Ladungsdichte von Kation und Anion zunehmen.

Für das Löslichkeitsverhalten von Polyampholyten<sup>4)</sup>, z. B. Eiweissen, gelten ähnliche Gesetzmässigkeiten wie für Polysäuren und -basen. Die Auflösung von Globulinen durch Neutralsalzzusatz ist wohl elektrostatisch, durch Verschiebung des Ionengewichtes entsprechend der Reaktionsgleichung 5, zu verstehen. Die Unlöslichkeit von Polyampholyten wird sicher durch eine ungleichmässige Verteilung der positiven und negativen Ladungen begünstigt.

Viele in Natur und Technik vorkommende Aggregate dürften auf die beschriebenen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyten verschiedenen Ladungssinnes zurückzuführen sein<sup>5)</sup>.

Praktische Anwendungen von Polysäure-Polybase-Flockungen können bereits auf verschiedensten Gebieten festgestellt werden: Flockung von Pektin mit Aluminiumhydroxyd<sup>6)</sup>, Nachweis von Polysaccharidsäuren<sup>7)</sup> und Proteinen<sup>8)</sup>, Abtrennung von En-

<sup>1)</sup> *H. Deuel, J. Solms & L. Anyas-Weisz*, *Helv.* **33**, 2171 (1950).

<sup>2)</sup> *L. Anyas-Weisz & H. Deuel*, *Helv.* **33**, 559 (1950).

<sup>3)</sup> *E. F. Burton*, *The Physical Properties of Colloidal Solutions*, London 1938.

<sup>4)</sup> *H. Deuel & H. Neukom*, *Nature* **159**, 882 (1947); *T. Alfrey, H. Morawetz, E. B. Fitzgerald & R. M. Fuoss*, *Am. Soc.* **72**, 1864 (1950); *S. Akabori, H. Tani & J. Noguchi*, *Nature* **167**, 159 (1951); *H. L. Wagner & F. A. Long*, *J. Phys. Coll. Chem.* **55**, 1512 (1951); *T. Alfrey & H. Morawetz*, *Am. Soc.* **74**, 436 (1952); *T. Alfrey, R. M. Fuoss, H. Morawetz & H. Pinner*, *Am. Soc.* **74**, 438 (1952).

<sup>5)</sup> *J. B. Speakman & M. C. Hirst*, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 148 (1933); *E. Mylon, M. C. Winternitz & G. J. de Sütö-Nagy*, *J. Biol. Chem.* **143**, 21 (1942); *A. E. Mirsky*, *Adv. Enzymology* **3**, 1 (1943); *J. P. Greenstein*, *Adv. Protein Chem.* **1**, 209 (1944); *A. G. Ogston & J. E. Stanier*, *Biochem. J.* **46**, 364 (1950); **49**, 585 (1951); *P. Alexander*, *Koll. Z.* **122**, 8 (1951); *Biochim. Biophys. Acta* **10**, 595 (1953); *M. Pantlitschko & E. Kaiser*, *Bioch. Z.* **322**, 137 (1951); *A. de Vries, A. Schwager & E. Katchalsky*, *Biochem. J.* **49**, 10 (1951); *H. G. Bungenberg de Jong & W. J. Klaar*, *Koll. Z.* **128**, 164 (1952); *J. Ginsburg, A. de Vries & E. Katchalsky*, *Science* **116**, 15 (1952); *B. E. Conway & J. A. V. Butler*, *Symposium on Macromolecules*, Uppsala, August 1953; *E. Kaiser*, *Nature* **171**, 607 (1953).

<sup>6)</sup> *E. J. Jameson, F. N. Taylor & C. P. Wilson*, U. S. Patent 1497884 (1924); *C. P. Wilson*, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1065 (1925).

<sup>7)</sup> *M. H. Ewart & R. A. Chapman*, *Anal. Chem.* **24**, 1460 (1952); *H. Terayama*, *J. Polymer Sci.* **8**, 243 (1952).

<sup>8)</sup> *W. B. Robertson, M. W. Ropes & W. Bauer*, *J. Biol. Chem.* **133**, 261 (1940); *E. H. Kass & C. V. Seastone*, *Chem. Abstr.* **38**, 2070 (1944); *K. Schmith & V. Faber*, *Chem. Abstr.* **45**, 7623 (1951).



zymen<sup>1)</sup>, anderen Eiweissen<sup>2)</sup> und Viren<sup>3)</sup>, Enzyminaktivierung, Chemotherapie<sup>4)</sup>, Verfestigung von Papier und Textilfasern<sup>5)</sup> und Verbesserung der Bodenstruktur<sup>6)</sup>.

Die Polysäure-Polybase-Reaktion stellt eine wertvolle Ergänzung zu den Ionenaustauschreaktionen an Harzen dar. Stark vernetzte Ionenaustauschharze können aus morphologischen Gründen nur relativ kleine Gegenionen aufnehmen; unvernetzte, lösliche Polyelektrolyte können dagegen sehr grosse Polygegenionen bevorzugt elektrostatisch fixieren. Unsere Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Konstitution und Ionenselektivität von Ionenaustauschharzen, insbesondere in Abhängigkeit von ihrer Ladungsdichte<sup>7)</sup>, sollten auch auf lösliche Polyelektrolyte übertragbar sein. Es ist durchaus möglich, dass durch Synthese von Polyelektrolyten mit bestimmten Ladungsverteilungen auf den Makromolekeln<sup>8)</sup> spezifische Polysäure-Polybase-Flockungen erzielbar sind.

### Experimenteller Teil.

Für die Untersuchungen wurde gereinigtes Pektin (*Unipektin AG.*, Zürich) und Polyäthylenimin des Handels („Polymin P“ der *Badischen Anilin und Sodafabrik, GmbH.*, Ludwigshafen) verwendet.

Flockung zwischen Polygalakturonsäure verschiedenen Veresterungsgrades und Polyäthylenimin (Tab. 4): Je 10 cm<sup>3</sup> einer 0,5-proz. wässrigen Lösung von Pektin verschiedenen Veresterungsgrades wurden mit je 10 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung von Polyäthylenimin verschiedener Konzentration, die mit Weinsäure auf pH 4 eingestellt worden war, versetzt. Nach gutem Durchschütteln und einstündigem Stehenlassen wurden die gebildeten Niederschläge abzentrifugiert. Die überstehenden Lösungen wurden bei 20° in einem *Ostwald*-Viskosimeter viskosimetriert; sie wurden ausserdem mit Hilfe von *Nessler's* Reagenz auf Polyäthylenimin geprüft. Bei optimaler Flockung ist kein Polyelektrolyt in der überstehenden Lösung nachweisbar.

Flockung zwischen Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin bei verschiedenen pH (Tab. 5): Je 10 cm<sup>3</sup> einer 0,5-proz. wässrigen Lösung von Polygalakturonsäure (Veresterungsgrad von 68,3%) wurden bei verschiedenen pH-Werten (durch Zugabe von NaOH bzw. Weinsäure eingestellt) mit je 10 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung von Polyäthylenimin verschiedener Konzentration versetzt. Die Versuche wurden

<sup>1)</sup> *O. Warburg & W. Christian*, *Bioch. Z.* **303**, 40 (1939); *F. Kubowitz & P. Ott*, *ibid.* **314**, 94 (1943); *J. A. V. Butler*, *Nature* **156**, 781 (1945).

<sup>2)</sup> *E. J. Cohn et al.*, *Am. Soc.* **68**, 459 (1946); **72**, 465 (1950); *Th. Wieland, H. Goldmann, W. Kern, H. E. Schultze & H. D. Matheka*, *Makromol. Ch.* **10**, 136 (1953); *H. Morawetz & W. L. Hughes jr.*, *J. Chem. Phys.* **56**, 64 (1952).

<sup>3)</sup> *F. C. Bawden & N. W. Pirie*, *Proc. Roy. Soc. (London)* **123**, 274 (1937); *A. Kleczkowski*, *Biochem. J.* **38**, 160 (1944); *M. A. Lauffer & W. M. Stanley* in *J. Alexander*, *Colloid Chemistry* **5**, 785 (1944); *W. C. Burger & M. A. Stahmann*, *J. Biol. Chem.* **193**, 13 (1951).

<sup>4)</sup> *A. Katchalsky*, *Endeavour* **12**, 90 (1953).

<sup>5)</sup> *E. F. Izard*, *Chem. Abstr.* **37**, 4503 (1943); *P. P. Viktorov & I. M. Maiofis*, *Chem. Abstr.* **38**, 874 (1944); *H. Wilfinger*, *Papier* **2**, 265 (1948); *R. W. Kerr & H. Neukom*, *Stärke* **4**, 255 (1952).

<sup>6)</sup> *R. A. Ruehrwein & D. W. Ward*, *Soil Sci.* **73**, 485 (1952); *D. T. Mowry & R. M. Hedrick*, *U. S. Patent 2625471* (1953).

<sup>7)</sup> *H. Deuel, K. Hutschneker & J. Solms*, *Z. El. Ch.* **57**, 172 (1953).

<sup>8)</sup> *R. M. Fuoss & H. Sadek*, *Science* **110**, 552 (1949).

wie die vorhergehenden ausgeführt; es sind jedoch nur die Ergebnisse für eine optimale Flockung angegeben.

Flockung zwischen Galakturonsäure, Polygalakturonsäure und Polyäthylenimin (Tab. 6): 1 l einer wässrigen Lösung von Galakturonsäure und Pektin (Veresterungsgrad 75%) wurde mit 500 cm<sup>3</sup> einer 0,05-proz. Lösung von Polyäthylenimin versetzt. Es wurde gut durchgeschüttelt und der gebildete Niederschlag nach einer halben Std. abzentrifugiert. In der überstehenden klaren Lösung (pH 4,2, spezifische Viskosität 0,014) waren weder Pektin noch Polyäthylenimin nachweisbar.

Gelierversuche (Tab. 7): Je 0,3 g Pektin (Veresterungsgrad 68,3%) wurden mit 60 g Rohrzucker vermischt, in 40 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und mit 1 cm<sup>3</sup> 10-proz. Weinsäurelösung und 1 cm<sup>3</sup> Polyäthyleniminlösung verschiedener Konzentration versetzt. Darauf wurde auf 100 g eingekocht, mit Paraffinöl überschichtet und abkühlen gelassen. Nach 24 Std. wurde die Reissfestigkeit der gebildeten Gele (ausgedrückt in cm Wassersäule) mit Hilfe eines *Tarr-Baker-Geltesters* bestimmt<sup>1)</sup>.

Den Herren dipl. ing. agr. *W. Büchi* und dipl. ing. agr. *G. Zweifel* sind wir für Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen dankbar. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

### Zusammenfassung.

Die gegenseitige Flockung zwischen Polygalakturonsäure als polymerer Säure und Polyäthylenimin als polymerer Base wird unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Die Flockung kommt vor allem durch elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyionen zustande. Je höher die Ladungsdichte des Polygalakturonatanions ist, desto mehr Polykation ist meist für eine Koagulation notwendig. Die Polykationen des Polyäthylenimins haben eine grössere Affinität für das polymere als für das monomere Galakturonatanion.

Die Wechselwirkungen zwischen fadenförmigen Polykationen und Polyanionen werden im Vergleich zu verwandten Polyelektrolytreaktionen diskutiert. Je nach Aufladung, Grösse und Form der beteiligten Ionen (Punkt-, Faden- und Netz-Ionen) können schematisch neun verschiedene Reaktionstypen unterschieden werden.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

<sup>1)</sup> *B. Hottenroth*, Die Pektine und ihre Verwendung, München 1951.