

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über den makromolekularen Bau des Lichenins

249. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **H. Staudinger** und **B. Lantzsch**²⁾

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1940)

1. Vergleich von Lichenin mit Cellulose

Als Lichenin wird ein Polysaccharid bezeichnet, das aus Flechten, z. B. aus dem isländischen Moos, *Cetraria Islandica*, durch Extraktion mit heißem Wasser gewonnen werden kann; dasselbe besitzt nach P. Karrer³⁾ im Pflanzenreich eine weite Verbreitung. Die rohen Licheninpräparate enthalten Isolichenin als Verunreinigung, das ähnlich wie Stärke mit Jod-Jodkalium eine Blaufärbung liefert, während Lichenin sich in Lösung mit diesem Reagens nicht anfärbt. Dieses Isolichenin läßt sich nach Pringsheim⁴⁾ durch Umfällen aus heißem Wasser entfernen.

Karrer erhielt durch Acetolyse des Lichenins Cellobiose-octo-Acetate⁵⁾, allerdings in geringerer (6,4⁰/₀-iger) Ausbeute als bei der Acetolyse von Baumwolle, bei der sich dieses Spaltstück unter gleichen Bedingungen in 11⁰/₀-iger Ausbeute bildet⁶⁾. Bei der fermentativen Spaltung geht dagegen Lichenin fast

¹⁾ 248. Mitteilung: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 46, 137 (1940).

²⁾ Diss. B. Lantzsch, Freiburg/Br. 1939, D 25.

³⁾ P. Karrer, M. Staub, A. Weinhagen u. B. Joos, Helv. chim. Acta 7, 144 (1924).

⁴⁾ H. Pringsheim u. H. Braun, Liebigs Ann. Chem. 460, 42 (1928).

⁵⁾ P. Karrer, B. Joos u. M. Staub, Helv. chim. Acta 6, 802 (1923).

⁶⁾ Über die Ausbeute an Cellobioseacetat vgl. K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 767 (1921); u. K. Soff, 66, 19 (1933).

quantitativ in Cellobiose über¹⁾. Man hielt deshalb das Lichenin für eine Celluloseart und bezeichnete es als „Reservecellulose“. Seine Drehwerte, ebenso wie die seiner Derivate, sind allerdings von denen der Cellulose und den entsprechenden Derivaten verschieden; dies weist auf noch unbekannte Bauunterschiede zwischen Lichenin und Cellulose hin. Daß Lichenin und Cellulose nicht ganz gleich konstituiert sind, ersieht man daran, daß ersteres stets einen Gehalt an Methoxylgruppen enthält, der auch durch weitere Reinigung und durch chemische Umwandlung, z. B. durch Überführung in das Acetat, nicht entfernt werden kann. Dieser Methoxylgehalt entspricht einem Polysaccharid, das auf etwa 50 Glucosereste eine Methoxylgruppe trägt²⁾.

Trotz dieses relativ geringen Bauunterschiedes zeigt Lichenin andere Löslichkeitsverhältnisse als die Cellulose. Es ist in heißem Wasser, in verd. Natronlauge und vor allem in Formamid leicht löslich. Cellulose löst sich in heißem Wasser und in Formamid nicht auf. In Natronlauge lösen sich nur stark abgebaute Fasercellulosen von einem Polymerisationsgrad unter 200³⁾. Noch höher molekulare Cellulosen sind nur nach dem Umfällen in Natronlauge löslich⁴⁾. Lichenin zeigt also eine ähnliche Löslichkeit wie die Stärke; letztere ist zum Unterschied von Lichenin in Schweizers Reagens unlöslich (vgl. Tab. 1).

Früher hat man diese großen Unterschiede in der Löslichkeit auf Verschiedenheiten der kolloiden Struktur der Polysaccharide zurückgeführt. So sagt z. B. P. Karrer darüber folgendes⁵⁾:

¹⁾ H. Pringsheim u. W. Kusenack, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **137**, 265 (1924); W. Graßmann u. H. Rubenbauer, Münchner med. Wschr. **78**, 1818 (1931).

²⁾ In der Annahme, daß Lichenin den gleichen Gehalt an Methoxylgruppen besitzt wie an Carboxylgruppen, stimmt der oben gefundene Methoxylgruppengehalt mit den Angaben von E. Schmidt überein, der auf 50 Glucosereste eine Carboxylgruppe findet. Vgl. E. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937); Naturwiss. **22**, 172 (1934).

³⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937).

⁴⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 6 (1939).

⁵⁾ P. Karrer, „Polymere Kohlenhydrate“, Leipzig 1925, Akademische Verlagsgesellschaft, S. 104.

Tabelle 1

Vergleich der Löslichkeit von Lichenin, Cellulose und Stärke
in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Lichenin DP: 300—500	Cellulose nativ DP: 500—1000	Cellulose umgefällt DP: 500—1000	Stärke DP: 500—1000
Heißes Wasser	löslich	unlöslich	unlöslich	löslich
Formamid	„	„	„	„
Natronlauge	„	„	löslich	„
Schweizers Reagens .	„	löslich	„	unlöslich

„So hergestellte Reservecellulosepräparate sehen ähnlich wie umgefällte Cellulose aus. Daß sie ihre Kolloidlöslichkeit in Wasser erhalten haben, ist darauf zurückzuführen, daß der hohe Dispersitätsgrad bei dem vorsichtigen Trocknungsverfahren erhalten geblieben, das Poren- und Wabengewebe nicht eingedrückt worden ist, so daß dem Wasser beim Lösungsprozeß der Zutritt zu den kleinsten Licheninteilchen möglich bleibt.“

Derartige Erklärungen kommen heute nicht mehr in Betracht. Die Unterschiede in der Löslichkeit können nicht auf solche unbekanntenen Unterschiede der kolloiden Struktur zurückgeführt werden, sondern sie müssen mit Unterschieden in Größe und Bau der Makromoleküle zusammenhängen.

2. Über den makromolekularen Bau des Lichenins

Schon in einer früheren Arbeit wurde der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen in Lösungen des Lichenins von H. Staudinger und H. Eilers¹⁾ durch Viscositätsmessungen bewiesen, und zwar wurde auf einen solchen daraus geschlossen, daß die η_{sp}/c -Werte von polymerhomologen Licheninen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, in Schweizers Reagens und Natronlauge annähernd die gleichen sind (vgl. Tab. 2).

Besäßen die Kolloidteilchen des Lichenins micellaren Bau, so wäre ein derart gleichmäßiges Verhalten von größeren und kleineren Micellen nicht zu erwarten.

¹⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 848 (1936).

Tabelle 2
Viscositätsmessungen an Lichenin

Präparate	η_{sp}/c in ln-NaOH	η_{sp}/c in Schweizer Reagens
1. Nach Karrer hergestellt	0,086	0,083
2. Nach Karrer hergestellt, nach Pringsheim gereinigt	0,068	0,060
3. Nach Karrer hergestellt, nach Pringsheim gereinigt, dann 14 Tage dialysiert	0,132	0,141
4. Nach Karrer hergestellt, ohne vorherige Entfernung des Isolichenins, nach Pringsheim gereinigt	0,063	0,064

Bei der Bedeutung dieser Frage wurde der Beweis für den makromolekularen Bau nicht auf den eben genannten beschränkt, sondern er wurde auch noch durch polymeranaloge Umwandlungen geliefert. Nach der gleichen Methode wurde auch der makromolekulare Bau der Cellulose¹⁾, der Stärke²⁾ und des Glykogens³⁾ bewiesen. Nach den bei diesen Polysacchariden erprobten Bedingungen führten wir zwei polymerhomologe Lichenine in polymeranaloge Lichenintriacetate über; weiter wurden diese Lichenine durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäure, also unter den Bedingungen, unter denen Cellulose in polymeranaloge Nitrate⁴⁾ übergeführt wird, ebenfalls in polymeranaloge Licheninnitrate verwandelt. Der Polymerisationsgrad der Ausgangsprodukte und der polymeranalogen Ester wurde dabei durch osmotische Messungen ermittelt. Wie die folgende Tab. 3 zeigt, ist der Polymerisationsgrad der Lichenine und der daraus gewonnenen Ester der gleiche⁵⁾.

¹⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 84 (1934); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

⁴⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

⁵⁾ Wir machten wiederholt darauf aufmerksam, daß man bei derartigen Messungen nicht die gleiche Genauigkeit wie bei niedermolekularen Substanzen erwarten darf, da die Durchführung derartiger Versuche bei makromolekularen Stoffen viel größere experimentelle Schwierigkeiten bereitet als bei niedermolekularen.

Tabelle 3

Polymeranaloge Umsetzungen bei Lichenin
Überführung von Lichenin in Licheninacetat und -nitrat.
Osmotisch bestimmte Durchschnitts-Polymerisationsgrade

Nr.	DP Lichenin in Formamid	DP Lichenintriacetat		DP Licheninnitrat in Aceton
		in Aceton	in Chloroform	
I	260	260	260	265
II	365	385	395	380

Es wurden ferner zwei Licheninacetate, deren Polymerisationsgrad durch viscosimetrische Messungen ermittelt wurde¹⁾, unter peinlichem Luftausschluß zu Licheninen verseift und der Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Lichenine osmotisch und viscosimetrisch ermittelt und so nachgewiesen, daß die Verseifung zu polymeranalogen Produkten geführt hat.

Tabelle 4

Polymeranaloge Umsetzungen bei Lichenin
Überführung von Lichenintriacetat in Lichenin

Nr.	DP Acetat viscosi- metrisch in Aceton	DP Lichenin osmo- tisch in Formamid	DP Lichenin erhalten
			aus Acetat in Schweizers Reagens und viscosi- metrisch gemessen
III	230	240	240
IV	340	310	330

Es wurde also hier wie bei der Stärke und dem Glykogen der Beweis für den makromolekularen Bau durch polymeranaloge Umsetzungen nach methodisch dem gleichen Verfahren erbracht wie bei niedermolekularen Verbindungen. Dabei besteht lediglich der Unterschied, daß beim Arbeiten mit makromolekularen Verbindungen der Polymerisationsgrad nach der osmotischen und bei niedermolekularen Verbindungen nach der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode ermittelt wird.

¹⁾ Diese beiden Acetate sind nicht identisch mit denen der Tab. 3. Sie wurden auf dieselbe Weise hergestellt, haben aber etwas geringere Durchschnittspolymerisationsgrade, wie aus viscosimetrischen Messungen hervorgeht.

Interessant ist, daß bei der Überführung des Lichenins in seine Acetate und der Rückverwandlung derselben in Lichenine durch Verseifung die Drehwerte des Ausgangs- und Endproduktes die gleichen geblieben sind. Ähnlich wie bei polymeranalogen Umsetzungen von niedermolekularen Stoffen, z. B. von Zucker, hat also das Kohlenstoffgerüst bei diesen chemischen Umsetzungen keine Änderung erfahren, ein weiterer Beweis für den molekularen Bau. Gleiche Erfahrungen wurden auch bei dem Glykogen¹⁾ und der Stärke²⁾ gemacht.

Tabelle 5

Vergleich von Drehwerten von Licheninen, die durch Verseifung der Acetate gewonnen wurden, mit denen der Ausgangslichenine

Lösungsmittel	Präparat	$[\alpha]_D^{20}$ Ausgangs- lichenin	$[\alpha]_D^{20}$ Lichenin aus Acetat
Formamid	I bzw. IIIR	- 3,7°	- 3,3°
	II bzw. IVR	+ 8,9	+ 8,9
2 n-NaOH	I bzw. IIIR	+ 10,4	+ 10,4
	II bzw. IVR	+ 13,6	+ 15,6

3. Über die Form der Makromoleküle des Lichenins

Nachdem der makromolekulare Bau des Lichenins bewiesen ist, kann der große Unterschied in der Löslichkeit zwischen Lichenin und Cellulose nicht auf kolloidchemischen Ursachen beruhen, wie z. B. Karrer angenommen hatte, sondern er muß auf Bauunterschiede in den Makromolekülen der beiden Polysaccharide zurückgeführt werden.

Es wurde die Annahme geäußert, daß Lichenin dasselbe Aufbauprinzip wie die Cellulose, aber eine wesentlich geringere Molekülgröße besitze³⁾. Diese Unterschiede in der Molekülgröße sind tatsächlich vorhanden. Die native Cellulose der Baumwolle und anderer Pflanzenfasern hat einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000. Die höchstmolekularen, aus isländischem

¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

³⁾ Vgl. Tollens Elsner, „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“, 4. Aufl., Verlag Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1935, S. 581.

Moos hergestellten Lichenine, besitzen einen solchen von 500. Die Lichenine stehen also in bezug auf ihre Molekülgröße in der Mitte zwischen den Cellulosen und den Xylanen, die einen Polymerisationsgrad von 150 besitzen¹⁾.

Cellulosen vom Polymerisationsgrad 300—500 sind, wie schon erwähnt, zum Unterschied von Lichenin in Formamid unlöslich. Native, abgebaute Fasercellulosen von diesem Polymerisationsgrad lösen sich nicht in Natronlauge, während Lichenin leicht löslich ist. Nach dem Umfällen ist allerdings eine Cellulose von diesem Polymerisationsgrad in Natronlauge löslich, aber langsamer als das Lichenin²⁾. Die verschiedene Löslichkeit von Lichenin und Cellulose beruht also nicht auf Unterschieden in den Molekulargewichten. Der geringe Methoxylgehalt des Lichenins kann ebenfalls nicht für die große Löslichkeit verantwortlich gemacht werden, denn erst wenn bei abgebauten Cellulosen auf 2—3 Glucosereste eine Methoxylgruppe substituiert ist, steigt die Löslichkeit in Natronlauge merklich an. In Formamid sind derartig schwach methylierte Cellulosen immer noch unlöslich. Methylcellulosen, die pro Glucoserest $1\frac{1}{2}$ bis 2 Methylgruppen tragen, lösen sich in Wasser leicht auf³⁾.

Die größere Löslichkeit der Licheninmoleküle muß also darauf zurückzuführen sein, daß sie nicht die gleiche, langgestreckte Gestalt wie die Cellulosemoleküle besitzen. Die Löslichkeit der Polysaccharide hängt ja außerordentlich von der Gestalt ihrer Fadenmoleküle ab. So ist die Stärke zum Unterschied von der Cellulose in Formamid und Wasser leicht löslich, da sie stark verzweigte Moleküle besitzt⁴⁾.

Über die Verzweigung von Molekülen, wie die der Stärke, kann man einmal durch chemische Untersuchungen Aufschluß erhalten, und weiter durch einen Vergleich von osmotischen und viscosimetrischen Messungen. Auf diese Weise ließen sich Angaben über die Gestalt der wichtigsten Polysaccharide,

¹⁾ E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 155, 13 (1940).

²⁾ Über die Löslichkeit von umgefällten Cellulosen in Alkalilauge vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle 21, 6 (1939).

³⁾ K. Sponsel, Kunststoffe 28, 320 (1938).

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebig's Ann. Chem. 527, 195 (1937).

der Cellulose¹⁾, der Stärke²⁾, des Glykogens³⁾, der Mannane⁴⁾ und der Holzpolyosen⁵⁾ machen. Berechnet man z. B. aus den durch Viscositätsmessungen sich ergebenden η_{sp}/c -Werten und den durch osmotische Bestimmungen ermittelten Molekulargewichten von verschiedenen Polysaccharidacetaten die K_m -Konstanten, so stehen diese bei den Celluloseacetaten in gesetzmäßigem Zusammenhang mit den bei Oligosaccharidacetaten erhaltenen K_m -Werten^{1a)}. Da letztere Produkte unverzweigte Fadenmoleküle haben, so ist dies auch bei den hochmolekularen Celluloseacetaten der Fall. Die starke Verzweigung der Stärkemoleküle geht daraus hervor, daß die K_m -Konstanten in der Stärkereihe 5- bis 6-mal kleiner sind als diejenigen der Cellulosereihe; sie kann auch durch chemische Endgruppenbestimmung bewiesen werden. Danach müßten die Stärkemoleküle 5- bis 6-mal kürzer sein als die Cellulosemoleküle vom gleichen Polymerisationsgrad.

Um die Gestalt der Licheninmoleküle zu bestimmen, wurden durch Viscositätsmessungen die η_{sp}/c -Werte von Lichenin, seinen Acetaten und Nitraten in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und weiter durch osmotische Messungen die Polymerisationsgrade der gleichen Produkte ermittelt. Aus diesen beiden Werten wurden dann die K_m -Konstanten des Lichenins und seiner Derivate nach dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle berechnet:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot P$$

Nach folgender Tab. 6 sind diese K_m -Konstanten um 20 bis 40 % niedriger als die von Cellulosen und deren entsprechenden Derivaten.

Dieser Unterschied der K_m -Konstanten weist darauf hin, daß die Moleküle des Lichenins und seiner Derivate kürzer sind als die von Cellulosen und ihrer entsprechenden Derivate

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 160. ^{1a)} Ebenda S. 159.

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

⁴⁾ E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 155, Heft 10—12 (1940).

⁵⁾ E. Huseman, J. prakt. Chem. [2] 155, 13 (1940).

Tabelle 6
Vergleich der K_m -Konstanten von Cellulose, Lichenin und Stärke
und ihrer Derivate

Substanz	Freies Kohlehydrat			Triacetat			Nitrat
	Schw. Reagens	Natron-lauge	Formamid	Aceton	Chloroform	m-Kresol	Aceton
$K_m \cdot 10^4$ bei Cellulose . .	5,0	5,5	unlös.	unlös.	5,3	6,3	11
$K_m \cdot 10^4$ bei Lichenin . .	3,2	3,4	5,7	5,5	4,5	4,6	6,0
$K_m \cdot 10^4$ bei Stärke . . .	unlös.	—	0,63	0,69	1,02	0,93	0,68
K_m bei Lichenin	0,64	0,62	—	—	0,85	0,73	0,55
K_m bei Cellulose							

gleichen Polymerisationsgrades. Die größere Löslichkeit des Lichenins im Vergleich zur Cellulose findet eine Erklärung durch die Tatsache, daß die Moleküle beider Polysaccharide Bauunterschiede aufweisen, da ihre K_m -Konstanten nicht die gleichen sind.

Diese Verkürzung der Fadenmoleküle kann mit einer mäanderförmigen Krümmung derselben in Zusammenhang stehen¹⁾. Eine solche wäre nur möglich, wenn die Fadenmoleküle des Lichenins nicht wie die der Cellulose nur aus Cellobioseresten aufgebaut sind. Die Licheninmoleküle können aber auch zum Unterschied von der Cellulose Seitenketten enthalten. Eine derartige Verzweigung müßte hier weit geringer sein als bei den Stärkemolekülen, da die K_m -Konstanten des Lichenins und seiner Derivate wesentlich höher als die der stark verzweigten Stärke und ihrer Derivate sind.

Eine weitere Aufklärung über den Bau der Licheninmoleküle kann sich durch die Bestimmung der charakteristischen Endgruppen ergeben. Falls das Lichenin ähnlich wie die Cellulose konstituiert ist, müßte man nach der Methode von Haworth

¹⁾ Wie sehr die Gestalt der Moleküle ihre Löslichkeit beeinflußt, erkennt man an einem Vergleich der Polyoxymethylene mit den Polyäthylenoxyden. Die ersteren Produkte sind in Wasser unlöslich, während die letzteren vom gleichen Polymerisationsgrad infolge der mäanderförmigen Gestalt ihrer Moleküle sich leicht lösen. (Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932, Beitrag von H. Lohmann, S. 287).

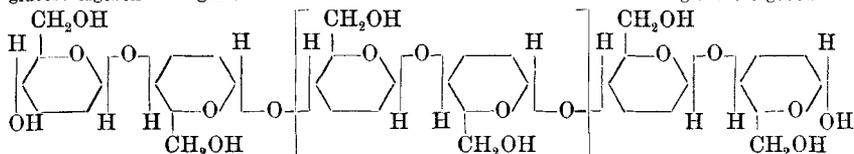
und Machemer¹⁾ an einem methylierten Lichenin nach seiner Spaltung durch Ermittlung des Tetramethylglucosegehaltes das Molekulargewicht auf chemischem Wege bestimmen können. Es könnte auch weiter durch Bestimmungen des aldehydischen Glucoserestes nach der Methode von Bergmann u. Machemer²⁾ ermittelt werden. Beide Methoden setzen voraus, daß dem Lichenin wie der Cellulose folgende Formel zukommt:

Hypothetische Formel der nativen Cellulose und des Lichenins

Sollte 2, 3, 4, 6-Tetramethylglucose ergeben

Ergibt 2, 3, 6-Trimethylglucose

Sollte 2, 3, 6-Trimethylglucose ergeben



Unbekannt, ob die Endgruppe derart konstituiert ist

Unbekannt, ob die Endgruppe derart konstituiert ist³⁾

Diese Voraussetzung ist bei beiden Polysacchariden noch unbewiesen; denn es ist unbekannt, ob die Natur nicht andere Gruppierungen bevorzugt, um solche Fadenmoleküle am Anfang und Ende abzuschließen⁴⁾. Lediglich die durch hydrolytischen Abbau gewonnenen Spaltstücke der Cellulose sind nach obiger Formel konstituiert; nur bei solch abgebauten Cellulosen kann man nach der Methode von Bergmann und Machemer, resp. Haworth und Machemer, eine Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege durchführen, falls nicht zu langkettige Produkte vorliegen, da in letzterem Fall die Methode zu unempfindlich wird.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Publikation von K.Hess und L.W.Lauridsen⁵⁾, die sich damit beschäftigt,

¹⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London) 1932, 2270.

²⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 316 (1930).

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant 36, 559 (1938).

⁴⁾ Z. B. ist es leicht möglich, daß die endständige Aldehydgruppe zu einer COOH-Gruppe oxydiert ist.

⁵⁾ K.Hess u. L.W.Lauridsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 115 (1940).

das Molekulargewicht des Lichenins nach der Endgruppenmethode zu ermitteln. K. Hess schließt sich in dieser Arbeit unserer Auffassung an, daß das Lichenin aus Makromolekülen aufgebaut ist, und daß durch die Fadenform seiner Moleküle in Lösung die Viscositätserscheinungen und die anormalen Strömungsverhältnisse, also die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, bedingt sind¹⁾. Die beiden Autoren versuchen durch Endgruppenbestimmungen nach der Methode von Haworth und Machamer das Molekulargewicht zu bestimmen unter Benutzung einer etwas abgeänderten Form²⁾, die nach ihren Angaben besonders günstige Resultate liefern soll, ein Ergebnis, das allerdings von anderen Autoren in Zweifel gestellt wird³⁾. Eine Auswertung ihrer Viscositätsmessungen ergibt einen ungefähren Durchschnittspolymerisationsgrad des Lichenins von 150, also den gleichen, den K. Hess durch die Endgruppenmethode findet. Ob danach das Lichenin unverzweigte, aber zum Unterschied von Cellulose stärker mäanderförmig gekrümmte Fadenmoleküle besitzt, müssen noch weitere Versuche entscheiden.

Versuchsteil

1. Darstellung der Licheninpräparate

Das Lichenin wurde nach der von Karrer⁴⁾ angegebenen Methode aus der Flechte *Cetraria Islandica* isoliert. Dazu

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß früher diese Viscositätserscheinungen von K. Hess in anderer Weise gedeutet wurden. Vgl. K. Hess, *Naturwiss.* 22, 469 (1934); K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. J. Sakurada, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 64, 408 (1931). Er vertrat in diesen Arbeiten die Auffassung, daß die auffallenden Viscositätserscheinungen in den Lösungen dieser Produkte durch eine Hüllsubstanz dieser Naturprodukte bedingt sind. Heute schließt er sich den Ergebnissen der makromolekularen Forschung an, ohne diese Änderung seiner Auffassung näher zu begründen.

²⁾ Endgruppenbestimmungen nach K. Hess u. F. Neumann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 70, 721 (1937).

³⁾ F. J. Averill u. S. Peat, *J. chem. Soc. (London)* 1938, 1244; E. L. Hirst u. G. T. Young, *J. chem. Soc. (London)* 1938, 1247; Vgl. dazu K. Hess u. D. Grigorescu, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 73, 499 (1940).

⁴⁾ P. Karrer u. B. Joos, *Biochem. Z.* 136, 537 (1923); P. Karrer, B. Joos u. M. Staub, *Helv. chim. Acta* 6, 800 (1923).

wurde diese mit Alkool und Äther extrahiert; durch Behandeln mit verd. Pottaschelösung in der Kälte wurden die Flechtensäuren entfernt, und dann wurde das Lichenin mit heißem Wasser extrahiert. Nach Pringsheim¹⁾ wurde dasselbe von Isolichenin befreit, und zwar wurde es in heißem Wasser gelöst und mehrmals aus heißem Wasser umgefällt, dann wurde das Lichenin abfiltriert. Die so erhaltenen Produkte zeigen keine Färbung mit Jod-Jodkalium, so daß die Anwesenheit von Isolichenin ausgeschlossen ist²⁾.

Das so gewonnene Lichenin ist kein einheitlicher Stoff, sondern besteht aus einem Gemisch von Polymerhomologen, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Beim Lösen in heißem Wasser fällt beim Abkühlen zuerst ein schwerer löslicher Teil vom Durchschnittspolymerisationsgrad 320 aus; durch längeres Stehen in der Kälte scheidet sich eine zweite Fraktion vom Durchschnittspolymerisationsgrad 260 aus. Das noch in der Lösung verbleibende niedermolekulare Lichenin wird durch Alkohol ausgefällt; es besitzt einen Polymerisationsgrad von 200.

Daß das Lichenin vom Polymerisationsgrad 260 ein Gemisch von Polymerhomologen ist, erkennt man daran, daß durch 14-tägiges Dialysieren durch eine geeignete weitporige Membran die niedermolekularen Anteile entfernt werden, und so ein Produkt vom Durchschnittspolymerisationsgrad 440 gewonnen wird. Um solch höhermolekulare Lichenine aus der Flechte direkt zu erhalten, extrahierten wir die gereinigte Flechte mit Natronlauge, bzw. Formamid, da diese das Lichenin weit besser lösen als heißes Wasser; dadurch können auch die höhermolekularen Anteile in Lösung gebracht werden. Um Nebenprodukte zu entfernen, behandelten wir die nach Karrer vorgereinigte Flechte mit Chlordioxyd³⁾, denn nach E. Schmidt⁴⁾ werden durch dieses Reagens die Polysaccharide nicht angegriffen, während andere Pflanzenstoffe mit Phenolcharakter

¹⁾ H. Pringsheim u. H. Braun, Liebigs Ann. Chem. **460**, 42 (1928).

²⁾ M. Hönig u. St. Schubert, Mh. Chem. **8**, 452 (1887); E. Salkowski, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **110**, 158 (1920).

³⁾ E. Schmidt, Naturwiss. **22**, 172 (1934).

⁴⁾ E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebaur, Cellulosechemie **12**, 201 (1931).

(Lignin) zerstört werden. Wir überzeugten uns dabei, daß durch 2-tägiges Behandeln mit 0,25 %-igem Chlordioxyd Lichenin nicht oder nicht nennenswert abgebaut wird; denn ein Lichenin vom Durchschnittspolymerisationsgrad 260 zeigt danach einen solchen von 250. Durch Extraktion mit Formamid in der Wärme kann man ein Lichenin extrahieren, das durch fraktioniertes Ausfällen in eine schwer lösliche Fraktion vom Polymerisationsgrad 450 und eine leichter lösliche vom Polymerisationsgrad 370 getrennt werden kann. Durch nochmalige Extraktion mit Formamid läßt sich aus der Flechte eine Fraktion vom Polymerisationsgrad 570 gewinnen. Behandelt man die mit Chlordioxyd aufgeschlossene Flechte mit Natronlauge unter Stickstoff, so erhält man durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure unter Zusatz von Alkohol ein Lichenin vom Polymerisationsgrad 360.

Zur endgültigen Entscheidung, ob das native Lichenin ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von Polymerhomologen ist, müßte allerdings die Aufarbeitung noch weiter verbessert werden, und es müßten frische Flechten unter völligem Luftausschluß verarbeitet werden, um jeden autoxydativen Abbau zu vermeiden. Bei dem Xylan wurde mittlerweile durch E. Husemann nachgewiesen, daß es ein einheitlicher Stoff vom Polymerisationsgrad 150 ist¹⁾. Bei der nativen Cellulose vom Polymerisationsgrad 3000 läßt sich dagegen heute noch nicht entscheiden, ob sie einheitlich ist oder ein polymerhomologes Gemisch darstellt²⁾. Eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Licheninpräparate bringt folgende Tab. 7.

Um das Zusammenbacken von Licheninpräparaten zu vermeiden, wurden diese in der von Karrer³⁾ angegebenen Weise zuerst mit Alkohol entwässert und dann der Alkohol durch Äther verdrängt. Die so gewonnenen Produkte sind in heißem Wasser leicht löslich. In Natronlauge und auch in Formamid lösen sie sich in der Kälte. Zur Analyse wurde das Lichenin

¹⁾ E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 155, 13, (1940).

²⁾ Die Fraktionierung solcher hochmolekularer Produkte ist wegen der Empfindlichkeit der makromolekularen Stoffe außerordentlich erschwert.

³⁾ P. Karrer, B. Joos u. M. Staub, Helv. chim. Acta 6, 800 (1923).

Tabelle 7

Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen Licheninpräparaten durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bzw. in Formamid

Herstellung des Präparates	$\frac{c}{\text{g/Liter}}$	η_r	η_{sp}/c	DP
Messungen in Schweizers Reagens. $K_m = 3,2 \cdot 10^{-4}$				
1. Nach Karrer hergestellt	1,620	1,135	0,834	260
2. Nach Karrer hergestellt, nach Pringsheim gereinigt	1,620	1,097	0,060	190
2a. Wie 2. hergestellt, dann 14 Tage dialysiert	1,620	1,228	0,141	440
3. Nach Karrer hergestellt, ohne vorherige Entfernung des Isolichenins, gereinigt nach Pringsheim	1,620	1,104	0,064	200
Messungen in Formamid. $K_m = 5,7 \cdot 10^{-4}$				
4a. Wie 2. hergestellt, aus Wasser fraktioniert. 1. Fraktion	0,752	1,137	0,182	320
4b. 2. Fraktion, im folgenden als Lichenin I bezeichnet	0,832	1,123	0,148	260
4c. 3. Fraktion	0,886	1,101	0,114	200
4d. Lichenin I mit ClO_2 behandelt	0,784	1,112	0,143	250
5. Flechte nach Karrer gereinigt, mit ClO_2 behandelt, mit NaOH extrahiert	0,896	1,185	0,207	360
6. Wie 5. behandelt, aber mit Wasser extrahiert	0,828	1,110	0,133	230
6a. Nochmals mit Wasser extrahiert.	0,812	1,176	0,217	380
7a. Wie 5. behandelt, aber mit Formamid extrahiert schwer lösliche Fraktion	0,592	1,154	0,260	460
7b. Leichter lösl. Fraktion, im folgenden als Lichenin II bezeichnet	0,736	1,154	0,210	370
7c. Flechte nochmals mit Formamid extrahiert	0,580	1,189	0,325	570

im Hochvakuum 2—4 Tage bei 35° auf Gewichtskonstanz getrocknet. Als relativ niedermolekulare Substanz läßt sich das Lichenin leichter als hochmolekulare Cellulose entwässern; es ist allerdings stark hygroskopisch. Sämtliche Licheninderivate enthalten einen geringen Methoxylgehalt von ungefähr 0,3 bis $0,5\%$ (vgl. Tab. 8).

Entsprechend früheren Beobachtungen sind Lösungen des Lichenins schwach optisch aktiv. Die beiden Licheninpräparate I und II zeigen nicht die gleichen Drehwerte. Es ist

danach fraglich, ob das Lichenin überhaupt ein polymer einheitlicher Stoff oder ein Gemisch von verschiedenartig gebauten Polysacchariden ist (vgl. Tab. 9).

Tabelle 8
Analyse von Lichenin¹⁾

Produkte	% C	% H	Asche	% -OCH ₃
Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₅ . . .	44,42	6,22	—	—
Ber. für (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₄₇ + C ₆ H ₉ O ₄ OCH ₃	44,50	6,25	—	0,40
Lichenin I	44,42	6,45	—	0,48
Lichenin II	44,30	6,10	0,18	0,36
Lichenin I mit ClO ₂ behandelt	—	—	—	0,52

Tabelle 9
Drehwerte von Lichenin

Lösungsmittel	[α] _D ²⁰ bei Lichenin I	[α] _D ²⁰ bei Lichenin II	[α] _D ²⁰ nach der Literatur
Formamid	— 3,7°	+ 8,9°	—
2n-NaOH	+ 10,4	+ 13,6	{ + 8,33° ²⁾ + 8,52° ³⁾
H ₃ PO ₄ 89 %-ig . . .	+ 26,6	+ 21,0	—

2. Licheninacetate

Licheninacetate wurden von P. Karrer, K. Hess und H. Pringsheim⁴⁾ nach der zur Gewinnung von Celluloseacetaten üblichen Methode durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen. Dabei erhält man stark abgebaute Produkte. M. Bergmann⁵⁾ und K. Hess⁶⁾ acetylierten mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin. Nach diesem Verfahren lassen sich nach Er-

¹⁾ Diese, wie die folgenden Analysen wurden im hiesigen mikrochem. Labor. von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

²⁾ K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. 455, 180 (1927).

³⁾ H. Pringsheim u. C. Lamm, Kolloid-Z. 54, 36 (1931).

⁴⁾ P. Karrer u. B. Joos, Biochem. Z. 136, 537 (1923); K. Hess u. G. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 448, 118 (1926); H. Pringsheim u. O. Routala, Liebigs Ann. Chem. 450, 255 (1926).

⁵⁾ M. Bergmann u. E. Knehe, Liebigs Ann. Chem. 452, 156 (1927).

⁶⁾ K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. 455, 198 (1927).

fahrungen bei Cellulose¹⁾, Stärke²⁾ und Glykogen³⁾ polymer-analoge Acetate gewinnen. Wir wandten deshalb dieses Verfahren auch beim Lichenin an. Behandelt man Lichenin direkt mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin, so erhält man schlecht lösliche Acetate. Darum wurde Lichenin (3 g) mit 80 %₀-igem wäßrigem Pyridin (8 ccm) einen Tag bei 50° vorgequollen und dann erst mit einem Gemisch von 20 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäureanhydrid durch 3-tägiges Stehen acetyliert. Durch Eintragen der entstandenen Lösung in Eiswasser wurde das Acetat ausgefällt und schließlich durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Eingießen in Äther gereinigt.

Tabelle 10
Analysen von Lichenintriacetat

Produkte	% C	% H	% -COCH ₃	Asche	% -OCH ₃
Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₈ .	49,98	5,60	45,09	—	—
Ber. für (C ₁₂ H ₁₆ O ₈) ₄₇ + C ₁₁ H ₁₆ O ₇	49,98	5,61	44,57	—	0,23
Acetat I	50,09	5,69	45,09	0,25	0,28
Acetat II	49,61	5,54	45,10	—	0,16

Die Drehwerte der Licheninacetate I und II sind wieder wie die der Ausgangslichenine verschieden.

Tabelle 11
Drehwerte von Lichenintriacetat

Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$ bei Acetat I	$[\alpha]_D^{20}$ bei Acetat II	$[\alpha]_D^{20}$ nach der Literatur
Aceton	-13,8°	0,0°	-14,0° ⁴⁾
Chloroform . . .	-38,0	0,0	-35 bis 39° ⁴⁾ -17,7 bis 23° ⁵⁾

¹⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1611 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

⁴⁾ K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. 455, 180 (1927).

⁵⁾ H. Pringsheim u. O. Routala, Liebigs Ann. Chem. 450, 269 (1926).

3. Überführung der Licheninacetate in polymeranaloge Lichenine

Bei der Verseifung der Licheninacetate zu polymeranalogen Licheninen wurde ähnlich wie bei der Überführung von Cellulose-, Stärke- und Glykogenacetaten zu polymeranalogen Polysacchariden verfahren. Sie wurden mit methylalkoholischer Natronlauge unter peinlichem Luftausschluß verseift, um einen autoxydativen Abbau des Polysaccharides zu vermeiden. Dazu mußten, wie in früheren Arbeiten ausgeführt, die verwandten Lösungsmittel, Methylalkohol und Wasser, durch Destillation im Stickstoffstrom von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit werden. 2 g Licheninacetat wurden unter diesen Bedingungen mit 100 ccm halbnormaler, methylalkoholischer Natronlauge versetzt und nach 4-stündigem Stehen mit 50 %-iger Essigsäure angesäuert; darauf wurde das Lichenin mit Methylalkohol ausgefällt. Nach dem Abzentrifugieren wurde dasselbe durch öfteres Waschen mit Methylalkohol von Natronlauge befreit, zur weiteren Reinigung in Formamid gelöst und aus dieser Lösung durch Eingießen in Methylalkohol ausgeschieden. Die Präparate wurden dann nach Karrer mit Alkohol und Äther entwässert und im Hochvakuum getrocknet. Nach nachstehenden Analysendaten sind die so erhaltenen Lichenine rein. Der Methoxylgehalt derselben ist der gleiche wie der der Ausgangslichenine (vgl. Tab. 12). Auch die Drehwerte dieses aus den Acetaten erhaltenen Lichenins sind die gleichen wie die der Ausgangslichenine (vgl. Tab. 5).

Tabelle 12

Analysen von Lichenin, durch Verseifung des Acetates hergestellt

Produkt	% C	% H	% -OCH ₃	Asche
Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₅ . . .	44,42	6,22	—	—
Ber. für (C ₈ H ₁₀ O ₅) ₄₇ + C ₈ H ₉ O ₄ OCH ₃ . . .	44,50	6,25	0,40	—
Lichenin aus Acetat III	44,57	6,36	0,42	0,14
„ „ „ IV	44,11	6,26	0,30	—

Wie schon ausgeführt (vgl. Tab. 4), haben die so erhaltenen Lichenine den gleichen Polymerisationsgrad wie ihre Acetate.

4. Überführung von Lichenin in polymeranaloge Nitrate

Ein Licheninnitrat mit 2,5 Nitratgruppen pro Glucoserest wurde von Reilly und Mitarbeitern¹⁾ aus Lichenin durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Diese Nitrate zeigen ähnliches Verhalten und ähnliche Löslichkeit wie Cellulosenitrate. Nach dieser Methode wurden auch von H. Staudinger u. H. Eilers²⁾ Nitrate hergestellt und durch Viscositätsmessungen charakterisiert. Diese Produkte sind stark abgebaut. Der Polymerisationsgrad ist nur $\frac{1}{3}$ von dem der Ausgangslichenine. Auch umgefällte Cellulosen liefern unter diesen Nitrierbedingungen abgebaute Nitrate; nur ist der Abbau hier nicht so stark wie beim Lichenin³⁾. Die fertig gebildeten Licheninnitrate sind dagegen wie die Cellulosenitrate gegen Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch recht beständig und werden auch bei längerer Einwirkung nicht abgebaut; denn die Spaltung der glucosidischen Bindungen verläuft allgemein bei Äthern und Estern der Polysaccharide langsamer als bei den freien Polysacchariden selbst⁴⁾. Deshalb erhält man bei 12-stündiger Einwirkung des obigen Nitriergemisches auf Lichenin Nitrate von gleichem Polymerisationsgrad wie bei 6-stündiger Reaktionsdauer.

Polymeranaloge Licheninnitrate kann man dagegen aus Lichenin nach derselben Methode erhalten, nach der Cellulose⁵⁾ in polymeranaloge Derivate übergeführt wurde, und zwar durch Behandeln mit einem Gemisch von wasserfreier Phosphorsäure und wasserfreier Salpetersäure. Dazu werden die im Hochvakuum getrockneten Lichenine unter Eiskühlung in ein Nitriergemisch eingetragen, das aus 6 Gewichtsteilchen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), 5 Gewichtsteilen krystallisierter Phosphorsäure und 4 Gewichtsteilen Phosphorpentoxyd besteht.

¹⁾ J. Reilly, M. Hayes u. P. J. Drumm, Proc. Roy. Irish Acad. Sect. B. **40**, 102 (1931); C. **1931**, II, 3459.

²⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 848 (1936).

³⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

⁴⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 553 (1936); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1936).

⁵⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 549 (1936); Dissertat. Lund 1936; H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

Nach 6-stündigem Stehen wurde der Überschuß der Nitriersäure auf einem Jenaer Glasfilter abgesaugt und dann zur Entfernung der letzten Reste derselben mit Eiswasser gewaschen. Die Nitrate wurden dann einen Tag im fließenden Wasser belassen. Zur Reinigung wurden die Produkte in Aceton gelöst und aus dieser Lösung durch Eingießen in Wasser ausgefällt und schließlich zur Stabilisierung einen Tag mit Methylalkohol stehen gelassen. Die so gewonnenen Ester enthalten etwa 2,5 Nitratgruppen pro Glucoserest.

Tabelle 13
Analysen der Licheninnitrate

Berechnet für 2,5 Nitratgruppen pro Glucoserest	12,76 % N
Gefunden bei Nitrat I	12,77 % N
Gefunden bei Nitrat II	12,77 % N

Die folgende Tabelle enthält die Polymerisationsgrade der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Nitrate.

Tabelle 14
Überführung von Lichenin in Licheninnitrat

Ausgangssubstanz		DP $K_m = 3,2 \cdot 10^{-4}$	Nitrat			DP Nitrat DP Lichenin
Nr. aus Tab. 7	η_{sp}/c in Schweizers Reagens		Herstellung	η_{sp}/c in Aceton	DP $K_m = 6,0 \cdot 10^{-4}$	
3 ¹⁾	0,060	190	mit HNO ₃ + H ₂ SO ₄ 6 Stunden	0,038	63	0,33
			mit HNO ₃ + H ₂ SO ₄ 12 Stunden	0,038	63	0,33
2a ¹⁾	0,141	440	mit HNO ₃ + H ₂ SO ₄ 6 Stunden	0,048	80	0,18
4b	0,079	260	mit HNO ₃ + H ₃ PO ₄	0,158	260	1,00
7b	0,113	365	mit HNO ₃ + H ₃ PO ₄	0,228	380	1,04

5. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen

Von den Licheninen I und II, ebenso IIIR und IVR wurden osmotische Molekulargewichtsbestimmungen in Formamid, von

¹⁾ Versuche von H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 850 (1936).

den Licheninacetaten in Aceton und Chloroform und von den Licheninnitraten in Aceton vorgenommen, und dazu die von G. V. Schulz¹⁾ beschriebene Apparatur benutzt. In bezug auf die Änderung des osmotischen Druckes mit wachsender Konzentration verhält sich das Lichenin und seine Derivate wie die anderen Linearkolloide²⁾. Der osmotische Druck der Lösung nimmt nicht proportional der Konzentration zu, sondern steigt stärker an. Die Molekulargewichte solcher Produkte kann man einmal aus den \lim - p/c -Werten berechnen³⁾, die man durch graphische Extrapolation aus den p/c (c)-Kurven erhält. Nach A. Dobry⁴⁾ sind für ein Produkt in den verschiedenartigen Lösungsmitteln die \lim -Werte die gleichen, wenn auch der Anstieg der p/c -Werte mit wachsender Konzentration von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sich ändert, und dies ist auch bei den Licheninacetaten der Fall (vgl. Abb. 3). Zu genaueren Ergebnissen führt die Berechnung des Molekulargewichtes nach dem von G. V. Schulz⁵⁾ angegebenen Verfahren, nach dem man das Molekulargewicht nach folgender Formel berechnen kann:

$$M = \frac{RTc}{p(1-cs)}$$

Dabei bedeutet s das spezifische Covolumen, das zum osmotischen Druck in folgender Beziehung steht:

$$p = k \cdot s^{-\nu}$$

k und ν sind Konstanten. Wenn man s gegen p in logarithmischem Maßstab aufträgt, entsteht eine Gerade, wenn man bei der Berechnung von s das richtige Molekulargewicht eingesetzt hat. Andernfalls wird M variiert, bis die $s(p)$ -Kurve eine Gerade wird. Wenn diese $s(p)$ -Kurve für ein bestimmtes Lösungsmittel festgelegt ist, genügen wenige osmotische Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes von polymerhomologen Vertretern dieser Reihe.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2336 (1935).

³⁾ W. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

⁴⁾ A. Dobry, Kolloid-Z. 81, 190 (1937).

⁵⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

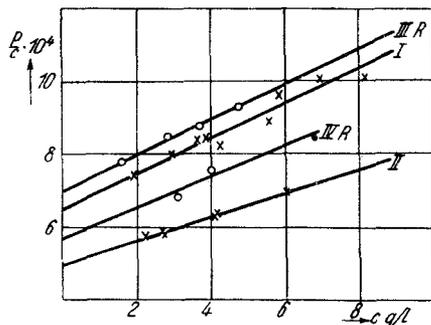


Abb. 1. p/c (c)-Kurven des osmotischen Druckes von Lichenin (I u. II) und von Lichenin, das durch Verseifung von Licheninacetat gewonnen wurde (III R u. IV R), in Formamid

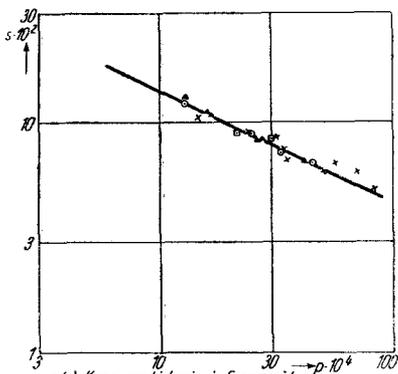


Abb. 2. s (ω)-Kurve von Lichenin in Formamid.
 x = Lichenin I, \blacktriangle = Lichenin II, \circ = Lichenin III R, \square = Lichenin IV R.

Tabelle 15

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Lichenin in Formamid

c g/Liter	$p \cdot 10^4$ Atm.	$\frac{p}{c} \cdot 10^4$	s aus Abb. 2	DM aus s -Werten	DP
Lichenin I					
1,944	14,33	7,36	0,114	43 000	
2,968	23,80	8,01	0,089	41 600	
3,680	31,05	8,44	0,078	41 000	
3,896	33,05	8,48	0,076	41 200	
4,240	35,00	8,25	0,074	43 500	
5,576	49,70	8,91	0,062	42 500	
5,832	56,15	9,62	0,058	46 000	
6,932	69,60	10,06	0,053	39 000	
8,164	82,20	10,08	0,049	40 500	
				42 000	

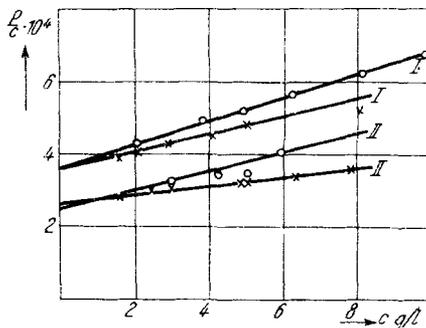
Tabelle 15 (Fortsetzung)

c g/Liter	$p \cdot 10^4$ Atm.	$\frac{p}{c} \cdot 10^4$	s aus Abb. 2	DM aus s -Werten	DP
Lichenin II					
2,230	12,88	5,77	0,120	57 000	
2,710	15,94	5,88	0,108	59 100	
2,768	16,27	5,87	0,107	59 600	
4,115	26,05	6,33	0,085	59 800	
4,188	26,80	6,40	0,084	59 400	
6,005	41,77	6,95	0,068	59 700	
				59 000	365

Tabelle 16

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von aus den Acetaten
gewonnenen Licheninen in Formamid

c g/Liter	$p \cdot 10^4$ Atm.	$\frac{p}{c} \cdot 10^4$	s aus Abb. 2	DM aus s -Werten	DP
Lichenin III R					
1,624	12,75	7,85	0,120	39 000	
2,885	24,40	8,45	0,088	39 000	
3,740	32,85	8,79	0,076	39 200	
4,805	44,70	9,30	0,065	38 700	
				39 000	240
Lichenin IV R					
3,140	21,62	6,88	0,093	50 500	
4,030	30,41	7,55	0,079	49 800	
				50 000	310



p/c (c)-Kurven des osmotischen Druckes von Lichenintriacetat
in Aceton (\times) und in Chloroform (\circ)

Abb. 3

Tabelle 17

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Lichenintriacetaten

c g/Liter	$p \cdot 10^4$ Atm.	$\frac{p}{c} \cdot 10^4$	s aus Abb. 4 bzw. „ 5	DM aus s -Werten	DP
Acetat I in Aceton					
1,510	5,84	3,86	0,092	74 000	
2,010	8,00	3,98	0,083	74 300	
2,832	11,92	4,21	0,072	73 500	
4,028	17,95	4,45	0,063	74 000	
4,920	23,60	4,79	0,057	71 600	
8,000	41,67	5,21	0,047	75 900	
				74 000	260
Acetat I in Chloroform					
2,048	8,82	4,31	0,106	73 100	
3,856	18,93	4,91	0,081	73 000	
4,948	25,63	5,18	0,073	74 500	
6,280	35,71	5,69	0,065	73 500	
8,156	51,23	6,28	0,058	74 500	
9,880	67,66	6,85	0,053	75 100	
				74 000	260
Acetat II in Aceton					
1,550	4,35	2,81	0,102	104 600	
2,412	7,11	2,95	0,086	105 300	
2,928	8,56	2,92	0,081	105 900	
4,740	14,85	3,13	0,067	115 100	
4,895	15,60	3,18	0,066	114 000	
6,251	21,00	3,36	0,060	116 000	
7,720	27,90	3,61	0,054	116 500	
				111 000	385
Acetat II in Chloroform					
3,075	10,00	3,26	0,102	110 000	
4,330	15,00	3,46	0,088	114 500	
5,080	17,70	3,48	0,083	121 000	
5,975	24,00	4,02	0,075	111 000	
				114 000	395

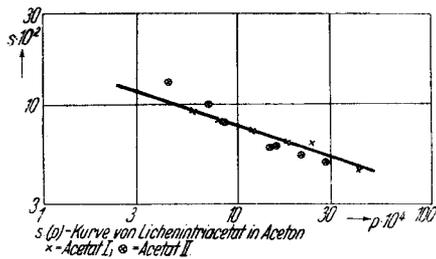


Abb. 4

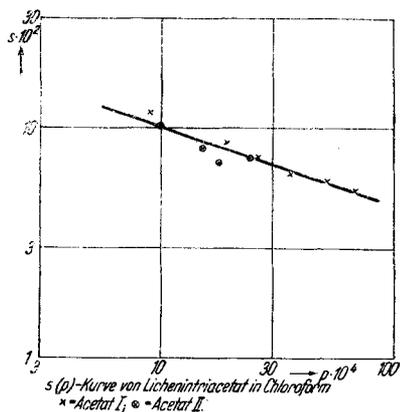
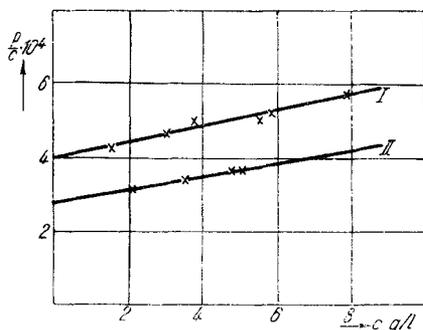


Abb. 5



p/c (c)-Kurven des osmot. Druckes
 von Licheninnitrat in Aceton
 Abb. 6

Tabelle 18

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Licheninnitrat
 in Aceton

c g/Liter	$p \cdot 10^4$ Atm.	$\frac{p}{c} \cdot 10^4$	s aus Abb. 7	DM aus s -Werten	DP
Nitrat I					
1,524	6,43	4,22	0,1247	72 100	
3,015	14,11	4,68	0,084	70 500	
3,788	18,63	4,92	0,073	69 400	
5,545	27,65	4,99	0,060	74 000	
5,816	30,66	5,27	0,057	71 900	
7,832	44,60	5,69	0,047	68 500	
				71 000	265
Nitrat II					
2,125	6,74	3,17	0,1215	104 900	
3,545	12,11	3,42	0,090	105 900	
4,800	17,54	3,65	0,075	105 500	
5,085	18,76	3,69	0,072	105 300	
				105 000	380

Die aus den $\lim p/c$ -Werten errechneten Molekulargewichte sind in allen Fällen niedriger als die aus den s -Werten ermittelten. Zur Berechnung der K_m -Konstanten wurden die aus den s -Werten ermittelten Molekulargewichte in allen Fällen benutzt.

Abb. 7
 $s(p)$ -Kurve von Lichenin-
 nitrat in Aceton
 × = Nitrat I; ⊗ = Nitrat II

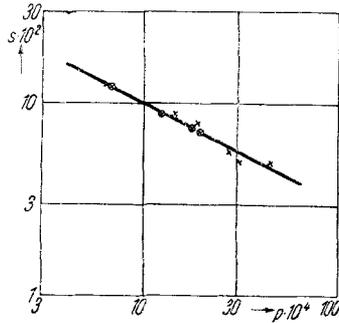


Tabelle 19

Vergleich der aus den $\lim p/c$ -Werten und der aus den s -Werten
 berechneten Molekulargewichte

Produkt	Lichenin				Acetat I		Acetat II		Nitrat	
	I	II	III R	IV R	Aceton	Chloro- form	Aceton	Chloro- form	I Aceton	II Aceton
Lösungs- mittel	Formamid				Aceton	Chloro- form	Aceton	Chloro- form	Aceton	Aceton
$\lim p/c$ $c \rightarrow 0$	6,5	5,0	7,0	5,7	3,6	3,6	2,6	2,5	4,0	2,8
DM aus $\lim p/c$ $c \rightarrow 0$	38000	49000	35000	43000	68000	68000	95000	99000	62000	88000
DM aus s -Werten	42000	59000	39000	50000	74000	74000	111000	114000	73000	105000

6. Viscositätsmessungen

Viscositätsmessungen an Lichenin, seinen Acetaten und Nitraten wurden im Gebiet der Sollösungen¹⁾ im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° vorgenommen²⁾, und daraus wurden die η_{sp}/c -Werte bestimmt. Dieselben sind für die Lichenine in Wasser, Natronlauge, Schweizers Reagens und Formamid nicht gleich, da die Solvatation der Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. (Vgl. Tab. 20 und 21.)

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 50.

²⁾ Im Gebiet der Sollösung können die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille-Gesetz vernachlässigt werden, da sie sehr gering sind, vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer 1932, S. 82, 93.

Tabelle 20

Viscositätsmessungen von Lichenin I und II in verschiedenen Lösungsmitteln

Nr. des Präparates	Lösungsmittel	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittelwert	DP osmot.	$K_m \cdot 10^4$
I	Formamid	0,832	1,123	0,148	0,148	260	5,7
		0,832	1,121	0,145			
		1,160	1,176	0,152			
I	2 n-NaOH	0,788	1,068	0,086	0,089	260	3,4
		0,804	1,072	0,089			
		0,864	1,080	0,093			
I	Schweizers Reagens	0,680	1,055	0,081	0,079	260	3,0
		0,704	1,055	0,078			
		0,748	1,058	0,077			
I	Wasser	0,848	1,151	0,178	0,178	260	6,8
II	Formamid	0,736	1,154	0,209	0,210	365	5,7
		0,792	1,158	0,200			
		0,812	1,179	0,220			
II	2 n-NaOH	0,944	1,126	0,134	0,132	365	3,6
		0,976	1,125	0,128			
		1,108	1,145	0,134			
II	Schweizers Reagens	0,952	1,108	0,113	0,113	365	3,1
		0,992	1,114	0,115			
		1,044	1,117	0,112			
II	Wasser	0,844	1,205	0,243	0,243	365	6,7

Tabelle 21

Viscositätsmessungen von aus Acetaten regenerierten Licheninen in verschiedenen Lösungsmitteln

Nr. des Präparates	Lösungsmittel	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittelwert	DP osmot.	$K_m \cdot 10^4$
III R	Formamid	0,740	1,102	0,138	0,138	240	5,7
		0,804	1,111	0,138			
		0,912	1,126	0,138			
III R	2 n-NaOH	0,744	1,060	0,081	0,079	240	3,3
		0,816	1,063	0,077			
III R	Schweizers Reagens	0,792	1,065	0,082	0,079	240	3,3
		1,060	1,082	0,077			
III R	Wasser	0,740	1,117	0,158	0,158	240	6,6

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Nr. des Präparates	Lösungsmittel	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittelwert	DP osmot.	$K_m \cdot 10^4$
IVR	Formamid	0,740	1,134	0,181	0,180	310	5,8
		0,904	1,169	0,187			
		0,964	1,167	0,173			
IVR	2n-NaOH	0,750	1,077	0,103	0,104	310	3,4
		0,772	1,081	0,105			
IVR	Schweizers Reagens	0,712	1,075	0,105	0,104	310	3,4
		0,800	1,083	0,104			
IVR	Wasser	0,724	1,146	0,202	0,200	310	6,5
		0,804	1,159	0,198			

Es ist auffallend, daß die Viscosität und die η_{sp}/c -Werte in Natronlauge und Schweizers Reagens, in denen das Lichenin als Polyanion gelöst ist, wesentlich geringer sind als in Formamid und Wasser, in denen sich keine Ionen bilden. Auch die η_{sp}/c -Werte von Cellulose in Schweizers Reagens sind weit niedriger als die in Phosphorsäure¹⁾. Das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte bezogen auf Wasser = 100 ist bei den verschiedenen Licheninen innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche.

Tabelle 22

Vergleich der Viscositätsmessungen von Licheninen
in verschiedenen Lösungsmitteln

Präparat	η_{sp}/c				Verhältnis der η_{sp}/c -Werte bezogen auf Wasser = 100			
	Wasser	Formamid	2n-NaOH	Schweiz. Reagens	Wasser	Formamid	2n-NaOH	Schweiz. Reagens
I	0,178	0,148	0,089	0,079	100	83	50	44
II	0,243	0,210	0,132	0,113	100	86	54	46
III	0,158	0,138	0,079	0,079	100	87	50	50
IVR	0,200	0,180	0,104	0,104	100	90	52	52

Beim Erwärmen auf 60° nimmt die spezifische Viscosität wie bei allen Molekülkolloiden ab, um auch beim Abkühlen auf 20° auf den alten Wert anzusteigen. Die Temperaturabhängigkeit, d. h. das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte bei 60° zu denen bei 20° ist in allen Fällen annähernd das gleiche und dasselbe wie bei anderen Polysacchariden.

¹⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 549 (1936);
H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).

Tabelle 23
Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität von Lichenin
in Formamid und Wasser

Nr. des Präparates	Lösungsmittel	c g/Liter	η_{sp}			η_{sp} bei 60°
			20°	60°	auf 20° abgekühlt	η_{sp} bei 20°
I	Formamid	1,160	0,176	0,138	0,175	0,78
II	„	0,600	0,141	0,115	0,141	0,81
I	Wasser	0,824	0,120	0,094	0,120	0,78
		0,840	0,123	0,095	0,123	0,77
II	„	0,724	0,138	0,107	0,139	0,77
		0,736	0,139	0,108	0,139	0,78

Die η_{sp}/c -Werte von Licheninacetaten wurden in Aceton, Chloroform und m-Kresol bestimmt.

Tabelle 24
Viscositätsmessungen von Licheninacetaten in Aceton und Chloroform
und m-Kresol

Nr. des Präparates	Lösungsmittel	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittelwert	DP osmot.	$K_m \cdot 10^4$
I	Aceton	0,904	1,132	0,146	0,145	260	5,6
		0,916	1,132	0,144			
I	Chloroform	0,760	1,086	0,113	0,113	260	4,3
		0,828	1,093	0,112			
		1,276	1,147	0,115			
I	m-Kresol	0,720	1,084	0,117	0,116	260	4,5
		0,912	1,106	0,116			
		0,912	1,106	0,116			
II	Aceton	0,848	1,185	0,218	0,215	390	5,5
		0,856	1,183	0,214			
		0,860	1,184	0,214			
II	Chloroform	0,684	1,125	0,183	0,183	390	4,7
		0,684	1,126	0,184			
		0,744	1,135	0,181			
II	m-Kresol	0,748	1,141	0,188	0,188	390	4,8
		0,812	1,152	0,187			
		0,828	1,157	0,189			
III	Aceton	1,030	1,130	0,126	0,126	—	—
		0,900	1,114	0,127			
IV	Aceton	0,802	1,148	0,185	0,187	—	—
		0,812	1,153	0,188			

Die η_{sp}/c -Werte von Licheninnitraten wurden in Aceton bestimmt.

Tabelle 25

Viscositätsmessungen von Licheninnitraten in Aceton

Nr. des Präparates	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittelwert	DP	$K_m \cdot 10^4$
I	0,744	1,120	1,161	0,158	260	6,1
	1,076	1,166	1,154			
	1,180	1,187	1,158			
II	0,588	1,134	0,228	0,228	380	6,0
	0,632	1,144	0,228			
	0,712	1,163	0,229			

7. K_m -Konstanten von Lichenin

Aus den η_{sp}/c -Werten und den durch osmotische Messungen ermittelten Molekulargewichten bzw. aus den sich daraus ergebenden Polymerisationsgraden, wurden die K_m -Konstanten der Lichenine bestimmt. Sie haben, wie folgende Tab. 26 zeigt, für die Lichenine in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gleiche Größe, da die Solvation der Licheninmoleküle in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Dagegen haben sie für die verschiedenen polymerhomologen Lichenine in ein und demselben Lösungsmittel den gleichen Wert, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 26

Die K_m -Konstanten von Lichenin in verschiedenen Lösungsmitteln

Präparat Nr.	DP osmotisch in Formamid	$K_m \cdot 10^4$			
		Formamid	NaOH	Schweizers Reagens	Wasser
I	260	5,7	3,4	3,0	6,8
II	365	5,7	3,6	3,1	6,7
III R	240	5,7	3,3	3,3	6,6
IV R	310	5,8	3,4	3,4	6,5

Gleiches ist auch bei den Licheninacetaten (vgl. Tab. 27) und den Licheninnitraten (vgl. Tab. 25) der Fall.

Tabelle 27

Die K_m -Konstanten von Licheninriacetat in verschiedenen Lösungsmitteln

Präparat Nr.	DP osmotisch	$K_m \cdot 10^4$		
		Aceton	Chloroform	m-Kresol
I	260	5,6	4,3	4,5
II	390	5,5	4,7	4,8

8. Verseifung von Licheninacetaten in Schweizers Reagens

Wie früher nachgewiesen¹⁾, lassen sich Celluloseacetate in Schweizers Reagens zu Cellulosen verseifen, und man kann durch Viscositätsmessungen den Polymerisationsgrad der Cellulosen ermitteln. In gleicher Weise wurden auch die Acetate III und IV in Schweizers Reagens in Lichenine übergeführt und deren Polymerisationsgrad auf diese Art ermittelt. Man erhält so den gleichen Polymerisationsgrad wie durch direkte Messungen in Formamid.

Tabelle 28

Verseifung von Licheninacetat in Schweizers Reagens²⁾

Präparat Nr.	$\frac{c}{g/Liter}$ Acetat	$\frac{c}{g/Liter}$ Lichenin	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Lichenin	DP ($K_m = 3,2 \cdot 10^{-4}$)
III	1,288	0,724	1,057	0,079	240
	1,348	0,757	1,059	0,078	
IV	1,268	0,713	1,076	0,107	330
	1,280	0,720	1,077	0,107	

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

²⁾ Hierzu wurden 0,976 g Kupferhydroxyd, 0,2 g Kupfer (I)-chlorid und die oben angegebene Menge Acetat eingewogen und mit konz. Ammoniak auf 100 ccm aufgefüllt.