

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

Über makromolekulare Verbindungen

256. Mitteilung¹⁾:

Über das Glykogenxanthogenat

Von **H. Staudinger** und **F. Zapf**²⁾

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1940)

1. Spezifische Viscosität der Lösungen von sphäro- makromolekularen und linearmakromolekularen Verbindungen

Es lassen sich folgende zwei Gruppen von organischen Verbindungen in bezug auf die spezifische Viscosität ihrer verdünnten Lösungen unterscheiden³⁾. Bei der einen Gruppe, den sphäromakromolekularen Stoffen, ist die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen die gleiche, unabhängig davon, ob viele Moleküle von niederem Molekulargewicht oder wenige Moleküle von hohem Molekulargewicht gelöst sind. Für diese Stoffe mit kugelförmigen Molekülen gilt das von Einstein⁴⁾ für Sphärokolloide aufgestellte Gesetz, das abgekürzt folgendermaßen geschrieben werden kann⁵⁾: $\eta_{sp} = K \cdot \varphi$. Dabei ist φ der Volumenanteil der dispersen Phase, K eine Konstante, die für kugelförmige, nicht solvatisierte Teilchen die Größe 0,0025 hat, wenn φ in ccm pro Liter Lösungsmittel angegeben wird.

¹⁾ 255. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 156, 261 (1940).

²⁾ Diss. F. Zapf, Freiburg i. Br. 1940, D 25.

³⁾ H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 43.

⁴⁾ Einstein, Ann. Phys. 19, 289 (1906).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1691 (1935).

Diese Konstante K ändert sich mit der Solvatation der Moleküle und nimmt um so höhere Beträge an, je stärker die Moleküle solvatisiert sind¹⁾. Gibt man die Konzentration der Lösung (c) in g/Liter an, so geht die Formel über in:

$$(1) \quad \eta_{sp} = K \cdot \frac{c}{s}$$

Dabei ist s das spezifische Gewicht des gelösten Stoffes.

Die Gültigkeit dieser Beziehung für Lösungen niedermolekularer Stoffe mit annähernd kugelförmigen Molekülen wurde am Beispiel der Pentaacetylglucose (Molekulargewicht 390) und der Pentabenzoylglucose (Molekulargewicht 700) bewiesen. Gleichkonzentrierte Lösungen beider Stoffe sind gleich viscos obwohl in der Lösung der ersteren 1,8-mal mehr Moleküle gelöst sind als in der der letzteren²⁾. Das beste Beispiel für die Gültigkeit dieses Gesetzes liefert das Glykogen: denn gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener polymerhomologer Glykogene mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad 5000, 1750 und 400, ebenso die der entsprechenden Glykogenacetate, sind gleich viscos, obwohl die Zahl der gelösten Moleküle eine ganz verschiedene ist.

Bei einer Gruppe von Verbindungen, nämlich bei solchen mit langgestreckten unverzweigten Fadenmolekülen, gilt dagegen folgendes Viscositätsgesetz³⁾:

$$(2) \quad \eta_{sp} = K_{\text{äq}} \cdot n \cdot c$$

$K_{\text{äq}}$ ist eine Konstante, die für jede polymerhomologe Reihe experimentell bestimmt werden muß. Bei Stoffen mit Fadenmolekülen ist also die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen abhängig von der Länge der Fadenmoleküle, somit also abhängig vom Molekulargewicht und der Anzahl der gelösten Moleküle. Eine Lösung, die wenige lange Fadenmoleküle gelöst enthält, ist danach nicht gleich viscos wie eine solche, in der kürzere zahlreiche Fadenmoleküle gleichen Baues gelöst

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 151.

²⁾ H. Staudinger u. A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2140 (1937).

³⁾ Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 60; ferner H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 52.

sind; sondern die spezifische Viscosität beider Lösungen steht im Verhältnis von $n:n'$, also der Kettengliederzahl beider Verbindungen. Voraussetzung ist dabei, daß die Viscositätsmessungen im Gebiet der Sollösungen vorgenommen werden, also unter Bedingungen, unter denen sowohl die langen wie die kurzen Fadenmoleküle frei beweglich sind¹⁾. Die Größe der K_{aq} -Konstante wechselt wie bei dem ersten Gesetz mit der Solvataion der gelösten Moleküle; deshalb können bei beiden Viscositätsgesetzen nur annähernd gleich gebaute Stoffe, also homologe oder polymerhomologe, miteinander verglichen werden. Diese Viscositätsgesetze gelten weiter nur für Lösungen homöopolarer Verbindungen in homöopolaren Lösungsmitteln.

Das Viscositätsverhalten von heteropolaren Stoffen mit Fadenmolekülen ist weit komplizierter als das von homöopolaren; denn es treten zwischen den langen Fadenionen Schwarmbildungen ein, die zu einer bedeutenden Viscositätserhöhung führen und zu polyionischen Viscositätserscheinungen Anlaß geben²⁾. Über die Viscosität der Lösungen von heteropolaren Vertretern der sphäromakromolekularen Stoffe ist dagegen bis heute nicht viel bekannt. Man weiß lediglich von den Proteinen, die als heteropolare Molekülkolloide aufgefaßt werden können, daß dort zwei Gruppen zu unterscheiden sind. Die eine gehört nach ihrem Viscositätsverhalten zu den Sphärokolloiden, die andere zu den Linearkolloiden³⁾. Der Aufbau der Proteine ist aber noch nicht genau bekannt und noch nicht übersichtlich. Man weiß nicht einmal, ob die Teilchen einer Proteinlösung Makromoleküle im chemischen Sinne sind, oder ob sie einen komplizierteren Aufbau besitzen⁴⁾. Darum verwandten wir als Beispiel zur Untersuchung eines heteropolaren sphäromakromolekularen Stoffes das Glykogenxanthogenat; denn der

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 131.

²⁾ Beitrag von E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A, 181, 249 (1938); 181, 283 (1938).

³⁾ Über die Einteilung der Proteine vgl. G. Böhm u. R. Signer, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1931); H. Staudinger, Naturwiss. 25, 673 (1937); Haurowitz, Biochemie III, S. 33, Verlag Steinkopff 1938.

⁴⁾ Vgl. H. Staudinger, J. prakt. Chem. (2) 156, 11 (1940).

makromolekulare Bau des Glykogens ist durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen¹⁾.

2. Herstellung der Glykogenxanthogenate

Die Glykogenxanthogenate wurden nach bekannter Vorschrift²⁾ hergestellt. Dazu wurden 5 g Glykogen³⁾ in 30 ccm 18%-iger Natronlauge gelöst und die Lösung während 5 Stunden mit 5 g Schwefelkohlenstoff in Stickstoffatmosphäre bei 20° geschüttelt. Es entstand dabei eine rotbraune niederviscose Lösung, aus der das gebildete Xanthogenat durch Ausfällen mit reinem Äthylalkohol in Stickstoffatmosphäre isoliert wurde. Die so erhaltenen schmierigen, braunen Klumpen wurden durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Äthylalkohol gereinigt. Nach dreimaligem Umfällen wurde das Glykogenxanthogenat in Form von schwach braunen Flocken erhalten, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther im Hochvakuum getrocknet wurden (Produkt I).

Ein schwächer xanthogeniertes Produkt wurde wie das erste hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Xanthogenierung statt 5 Stunden nur 1/2 Stunde dauerte. Dieses Xanthogenat war nach dem Reinigen hellgelb (Produkt II).

Analysen⁴⁾

Präparat	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für (C ₆ H ₉ O ₅) _x -O-CS ₂ Na (C ₆ H ₉ O ₅) _x -O-CS ₂ Na, NaOH	
Produkt I	24,7	17,6	9,0	17,7
„ II	12,6	10,0	4,6	9,0

Berechnet für C₆H₉O₅CS₂Na, NaOH S 21,3 Na 15,3 %

„ „ C₁₂H₁₉O₁₀CS₂Na, NaOH „ 13,8 „ 10,0 %

Nach den Analysen sind die Glykogenxanthogenate wie die Cellulosexanthogenate nicht rein, sondern es ist pro Xantho-

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

²⁾ Th. Lieser u. Aug. Hackl, Liebigs Ann. Chem. 511, 128 (1934).

³⁾ „reinst“ Merck.

⁴⁾ Die Mikroanalysen wurden von Dr. S. Kautz in der mikrochemischen Abteilung des hiesigen Institutes vorgenommen.

genatrest noch etwa 1 Mol Natriumhydroxyd gebunden¹⁾. Das Produkt I enthält entsprechend dem Schwefelgehalt etwas mehr als 1 Xanthogenatgruppe pro Glucoserest, das Produkt II etwa 1 Xanthogenatgruppe pro 2 Glucosereste.

Diese Xanthogenate enthalten trotz des Umfällens noch Natriumcarbonat bzw. Natriumthiocarbonat beigemischt; denn bestimmt man nach der Methode von H. Fink²⁾ den Xanthogenatgehalt beider Produkte durch Umsetzung mit Chloracetyl-diäthylamid, so ist er wesentlich geringer als der aus dem Schwefelgehalt ermittelte. So hat das Produkt I einen γ -Wert von 70, hat also nur 70 Xanthogenatgruppen auf 100 Glucosereste, während man nach dem Schwefelgehalt 100 Xanthogenatgruppen erwarten sollte. Das Produkt II hat nur einen γ -Wert von 33, während er nach dem Schwefelgehalt etwa 50 sein sollte³⁾.

Produkt	γ -Werte	
	% N	γ -Wert
I	3,30	70
II	2,06	33

3. Spaltung der Glykogenxanthogenate zu Glykogen

Eine direkte Molekulargewichtsbestimmung des Glykogenxanthogenates ist schwierig, da in seiner Lösung nicht Moleküle, sondern Ionen vorliegen. Um das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad kennen zu lernen, spalteten wir das Xanthogenat zu Glykogen und bestimmten das Molekulargewicht des letzteren auf osmotischem Wege; denn es ist anzunehmen, daß bei der Abspaltung der Xanthogenatreste in saurer Lösung kein starker Abbau des ursprünglichen Makromoleküls erfolgt; eher ist ein Abbau bei der Überführung des Glykogens in das Xanthogenat wegen der Empfindlichkeit desselben in alkalischer Lösung gegen Luftsauerstoff zu befürchten.

Zur Abspaltung der Xanthogenatgruppen wurde eine Lösung von ca 2 g des Xanthogenates in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 5 %-iger Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion

¹⁾ Die Cellulosexanthogenate enthalten pro Xanthogenatgruppe noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol Natriumhydroxyd gebunden [vgl. J. pr. Chem. [2] 156, 261 (1940)].

²⁾ H. Fink, Stahn u. Matthes, Z. angew. Chem. 47, 602, (1934).

³⁾ Es muß noch untersucht werden, ob bei der Bestimmung des γ -Wertes nicht Xanthogenatgruppen infolge ihrer Empfindlichkeit abgespalten werden.

versetzt. Nach 5-stündigem Stehen wurde die Lösung 48 Stunden gegen reines Wasser dialysiert, bis sie frei von SO_4 -Ionen war, dann wurde die stark verdünnte Lösung im Vakuum bei 37° eingedampft, und das Glykogen aus der konzentrierten Lösung mit Aceton ausgefällt. Nach dem Abzentrifugieren wurde es mehrmals mit gereinigtem Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach der Analyse hat das so erhaltene Produkt folgende Zusammensetzung:

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ Ber. C 44,42 H 6,22 Gef. C 44,30 H 6,29

Zur Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichtes des Glykogenxanthogenates wurde das Molekulargewicht des Ausgangsglykogens und des regenerierten Glykogens nach der osmotischen Methode in 0,1 n-Chlorcalciumlösung bestimmt. Nach der Tab. 1 hat das Ausgangsglykogen einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 2800, das regenerierte Glykogen nach Tab. 2 einen solchen von 2250. Für das Glykogenxanthogenat kann man deshalb einen Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 2300 annehmen, da, wie gesagt, der Abbau des Glykogens vor allem bei der Xanthogenierung und nicht bei der Spaltung des Xanthogenates erfolgt.

Tabelle 1

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Glykogen (Merck)
in 0,1 n- CaCl_2 -Lösung

c (g/Liter)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	DP
10	0,53	0,053	456 000 aus $p/c \cdot 10^3$ = 0,054	2800
20	1,14	0,057		
30	1,62	0,054		
40	2,15	0,054		

Tabelle 2

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an regeneriertem Glykogen
in 0,1 n- CaCl_2 -Lösung

c (g/Liter)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	DP
10	0,67	0,067	365 000 aus $p/c \cdot 10^3$ = 0,067	2250
20	1,39	0,070		
30	1,93	0,064		
40	2,84	0,068		

4. Viscositätsmessungen des Glykogenxanthogenates in verschiedenen konz. Lösungen

Die spezifische Viscosität der Glykogenxanthogenate nimmt im Gebiet von ungefähr 1—4⁰/₀-iger Lösung annähernd proportional der Konzentration zu. Die η_{sp}/c -Werte sind also in diesem Intervall konstant, und zwar gilt dies sowohl für eine wäßrige Lösung als auch für eine solche in 2 n-Natronlauge.

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an Lösungen des Glykogenxanthogenates I in verschiedener Konzentration bei 20°

Lösungsmittel	DP	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Wasser . . .	2300	10	0,066	0,0066
		20	0,130	0,0065
		30	0,206	0,0069
		40	0,288	0,0072
2n-NaOH . . .	2300	10	0,049	0,0049
		20	0,098	0,0049
		30	0,160	0,0053
		40	0,228	0,0057

Das heteropolare Sphärokolloid, das Glykogenxanthogenat, verhält sich also analog den homöopolaren Sphärokolloiden, dem Glykogen und dem Glykogenacetat, deren η_{sp}/c -Werte ebenfalls in einem größeren Konzentrationsgebiet konstant sind; vgl. Tab. 4 und 5¹⁾.

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Glykogen vom DP 1750 in verschiedenen Konzentrationen in Wasser bei 20°

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Wasser	5	0,040	0,0080
	10	0,080	0,0080
	20	0,168	0,0084
	30	0,260	0,0086
	40	0,363	0,0091
	100	1,421	0,0142

¹⁾ Nach Versuchen von H. Staudinger und E. Husemann, vgl. Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

Tabelle 5

Viscositätsmessungen an Glykogentriacetat vom DP 1700
in verschiedenen Konzentrationen in Chloroform bei 20°

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Chloroform . .	5	0,048	0,0096
	10	0,096	0,0096
	20	0,210	0,0105
	40	0,450	0,0112
	80	1,250	0,0156
	100	1,780	0,0178

Bei den Linearkolloiden zeigen dagegen die heteropolaren Vertreter ein ganz anderes Viscositätsverhalten als die homöopolaren. Bei den letzteren sind die η_{sp}/c -Werte nur in einem sehr geringen Konzentrationsgebiet, nämlich im Gebiet der Sollösungen konstant, um in den Gellösungen infolge der gegenseitigen Störung der Fadenmoleküle stark anzusteigen. In Lösungen der heteropolaren, linear makromolekularen Stoffe, wie z. B. von polyacrylsaurem Natrium¹⁾ und von Cellulosexanthogenaten²⁾, finden wir keine Konstanz der η_{sp}/c -Werte in dem Gebiet der Sollösungen; denn dort sind in sehr verd. Lösungen die η_{sp}/c -Werte infolge von Schwarmbildungen sehr hoch, um mit steigender Konzentration zuerst abzufallen und dann in höher konz. Lösungen im Gebiet der Gellösungen wieder anzusteigen¹⁾.

5. Viscositätsmessungen von Glykogenxanthogenaten in Lösungen mit wechselndem Elektrolytgehalt

Die spezifische Viscosität des Glykogenxanthogenates I wurde in Wasser, in Natronlauge verschiedener Konzentration und endlich in verd. Natriumchloridlösung bestimmt. Die η_{sp}/c -Werte sind nach Tab. 6 in reinem Wasser etwas höher als in elektrolythaltigem.

¹⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 249 (1938); 181, 283 (1938).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. F. Zapf, J. prakt. Chem. [2] 156, 261 (1940).

Tabelle 6

Spezifische Viscosität gleich-konzentrierter Lösungen ($c=10$ g/Liter) des Glykogenxanthogenates I in verschiedenen Elektrolyten

Lösungsmittel	η_{sp}	η_{sp}/c
H ₂ O	0,066	0,0066
0,1 n-NaOH	0,059	0,0059
2 n-NaOH	0,049	0,0049
4 n-NaOH	0,048	0,0048
0,1 n-NaCl	0,048	0,0048

Die gleichen Beobachtungen wurden auch an dem Glykogenxanthogenat II gemacht.

Tabelle 7

Spezifische Viscosität der Lösungen von Glykogen-xanthogenat II in Wasser und 2 n-Natronlauge

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
H ₂ O	4,262	0,0358	0,0084
	4,578	0,0380	0,0083
2 n-NaOH . .	4,760	0,0338	0,0071
	4,662	0,0345	0,0074

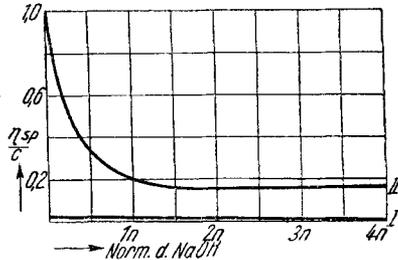
Die spezifische Viscosität der Lösungen von sphärokolloiden Glykogenxanthogenaten wird also durch Elektrolytzusatz viel weniger beeinflußt als diejenige der Lösungen von heteropolaren Linearkolloiden, wie z. B. von Cellulosexanthogenaten¹⁾ und polyacrylsaurem Natrium. Bei letzterer Gruppe nehmen die η_{sp}/c -Werte mit steigendem Elektrolytzusatz außerordentlich ab, um schließlich bei hohem Elektrolytzusatz konstant zu werden. Dieser Abfall der η_{sp}/c -Werte beruht darauf, daß die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen unterbunden wird. Ist diese Schwarmbildung durch genügenden Elektrolytzusatz völlig aufgehoben, dann verhalten sich die heteropolaren Linearkolloide wie homöopolare²⁾. In Lösungen der heteropolaren Sphärokolloide, wie dem Glykogenxanthogenat, erfolgt natürlich ebenfalls eine Schwarmbildung. Aber durch diese wird

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. F. Zapf, J. prakt. Chem. [2] 156, 261 (1940).

²⁾ Vgl. Beitrag E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 364; H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 63.

die Viscosität der Lösung kaum erhöht, da ja durch Schwarmbildung von kugelförmigen Teilchen nur größere Komplexe von annähernd kugelförmiger Gestalt entstehen¹⁾. Wird nun durch Elektrolytzusatz die Schwarmbildung hier aufgehoben, so sinkt die Viscosität nur unbedeutend.

Der große Einfluß von Elektrolytzusatz auf die η_{sp}/c -Werte bei heteropolaren Sphärokolloiden und Linearkolloiden sei nochmals an folgender graphischen Darstellung gezeigt.



η_{sp}/c -Werte von Glykogenxanthogenat I und Cellulosexanthogenat II mit steigender Konzentration von Natronlauge

In wäßriger Lösung des Glykogens erfolgt natürlich infolge des Fehlens von ionogenen Gruppen überhaupt keine Schwarmbildung; deshalb wird hier durch Zusatz von Elektrolyt die Viscosität überhaupt nicht beeinflußt. So besitzt eine Glykogenlösung in Wasser, Natronlauge und in Chlorcalciumlösung den gleichen η_{sp}/c -Wert, wie folgende Tab. 8 zeigt.

Tabelle 8
Viscositätsmessungen an Glykogen (reinst Merck)

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
H ₂ O	10	0,081	0,0081
		0,080	0,0080
2n-NaOH . .	10	0,080	0,0080
		0,079	0,0079
0,1n-CaCl ₂ -Lsg.	10	0,080	0,0080
		0,080	0,0080

6. K_m -Konstanten für Sphärokolloide

Berechnet man aus den Viscositätsmessungen von Glykogen, Glykogenxanthogenaten und Glykogenacetaten unter Berück-

¹⁾ Vgl. v. Smoluchowski, Kolloid-Z. 18, 190 (1916).

sichtigung des spezifischen Gewichtes die Konstante K für Sphärkolloide nach Gleichung (1), so hat diese nach folgender Tab. 9 für diese ganz verschiedenartigen Produkte die gleiche Größenordnung. Sie ist für die heteropolaren Xanthogenate nur wenig geringer als für die homöopolaren Produkte.

Tabelle 9
 K_m -Werte für Glykogen und Glykogenderivate

Substanz	Lösungsmittel	Dichte s	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K$	$\frac{K_{gef.}}{K_{ber.}^1)}$
Glykogen ²⁾	Wasser	1,6	0,0080	0,0128	5,1
	2 n-NaOH		0,0080	0,0128	5,1
	0,1 n-CaCl ₂ -Lsg.		0,0080	0,0128	5,1
	Formamid		0,0086	0,0138	5,5
Glykogenacetat ²⁾	Chloroform . .	1,5	0,0096	0,0144	5,8
Glykogenxanthogenat	Wasser	1,5 ³⁾	0,0066	0,0099	4,0
	0,1 n-NaOH . .		0,0059	0,0088	3,5
	2 n-NaOH . . .		0,0049	0,0074	3,0
	0,1 n-NaCl . .		0,0048	0,0072	2,9

Dies ist überraschend; denn man sollte erwarten, daß gerade die heteropolaren Glykogenxanthogenate stark solvatisiert sind und deshalb hochviscose Lösungen liefern. Tatsächlich ist das nicht der Fall. So beobachtet man auch in der Cellulosereihe, daß Lösungen von homöopolaren Cellulosederivaten, wie Celluloseestern und -äthern, höher viscos sind als solche der Cellulose in Schweizers Reagens, in der die Cellulose heteropolar gelöst ist. Die Lösungen von Cellulosenitrat und Celluloseäthern haben eine K_m -Konstante von $10-11 \cdot 10^{-4}$, solche von Cellulose in Schweizers Reagens eine K_m -Konstante von $5 \cdot 10^{-4}$.⁴⁾ Dagegen sind die Lösungen der heteropolaren polyacrylsauren Natriumsalze in Natronlauge etwas höher viscos als gleichkonzentrierte Lösungen der homöopolaren polymeranalogen Polyacrylsäureester in Butylacetat⁵⁾.

¹⁾ $K_{ber.} = 0,0025$.

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

³⁾ Die Dichte des Glykogenxanthogenates konnte wegen des Salzgehaltes nicht bestimmt werden.

⁴⁾ H. Staudinger, Papierfabrikant 36, 373, 381, 473, 481 (1938).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

Die K_m -Konstanten für Glykogene sind ungefähr 3—5-mal so hoch wie die von Einstein berechnete, die den Wert von 0,0025 besitzt. Dieser Unterschied ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß die Makromoleküle des Glykogens nicht vollständig kugelförmig, sondern etwas langgestreckt sind; denn, wie oben erwähnt, besitzen Glykogene ebenso wie Glykogenacetate des verschiedensten Polymerisationsgrades annähernd die gleiche Konstante.

Tabelle 10

Viscositätsmessungen an gleichkonzentrierten Lösungen ($c = 10$ g/Liter) von polymerhomologen Glykogenen und Glykogenacetaten bei 20°

Substanz	Lösungsmittel	DP	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K$
Glykogen	0,1n-CaCl ₂ -Lösung	5000	0,080	0,0080	0,013
		1750	0,080	0,0080	0,013
		410	0,083	0,0083	0,013
	Formamid	5000	0,086	0,0086	0,014
		1750	0,086	0,0086	0,014
		410	0,083	0,0083	0,013
Glykogen-triacetat	Chloroform	5300	0,098	0,0098	0,015
		1680	0,096	0,0096	0,014
		390	0,110	0,0110	0,017

Diese Makromoleküle ganz verschiedener Größe müssen danach kugelförmige Gestalt aufweisen und können nicht etwa langgestreckt sein¹⁾; denn dann müßten mit zunehmendem Polymerisationsgrad die η_{sp}/c -Werte größer werden. Der viel höhere Wert der K_m -Konstanten für das Glykogen und seine Derivate als der errechnete kommt dadurch zustande, daß diese kugelförmigen Makromoleküle große Mengen von Lösungsmittel im Innern des Makromoleküls festhalten. Entsprechend dem früher gegebenen Modell für die Konstitution des Glykogens ist anzunehmen²⁾, daß in den kugelförmigen Molekülen die Glucoseketten zu einem sehr lockeren, weit verzweigten Gerüst angeordnet sind. Ein solches Gebilde kann Lösungsmittel nicht nur durch Solvatation binden, sondern auch

¹⁾ Die kugelförmige Gestalt ist auch durch direkte Beobachtung mit dem Übermikroskop bewiesen. Vgl. E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] 156, 1 (1940).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

im Inneren des Makromoleküls in den Zwischenräumen zwischen den Glucoseketten mechanisch festhalten. Man kann hier von einer „Immobilisierung“¹⁾ des Lösungsmittels sprechen.

Daß tatsächlich bei Sphärokolloiden mit kompakten Teilchen die gefundene Konstante mit der von Einstein berechneten übereinstimmt, wurde von Bancelin²⁾ an Gummiguttsuspensionen nachgewiesen. Auch beim natürlichen Kautschuk-Latex stimmt die gefundene Konstante mit der berechneten annähernd überein; ebenso ist dies beim synthetischen Polystyrol-Latex der Fall. Bei allen diesen Sphärokolloiden ist die solvatisierte Oberfläche im Vergleich zu den im Innern des Kolloidteilchens befindlichen nicht solvatisierten Molekülen gering, so daß die Solvataion des Kolloidteilchens hier keinen besonderen viscositätserhöhenden Einfluß ausübt und diese deshalb vernachlässigt werden kann.

Bei molekular gelösten Stoffen, seien es makromolekulare oder niedermolekulare, ist dies dagegen nicht der Fall. So ist schon bei einer Reihe von niedermolekularen Stoffen mit annähernd kugelförmigen Molekülen die gefundene K_m -Konstante 30—40 % höher als die berechnete, so z. B. bei Glucose, Pentacetylglucose und Pentabenzoylglucose. Diese Abweichungen werden hier entsprechend der schon von Einstein gemachten Annahme zum Teil mit der Solvataion dieser Moleküle zusammenhängen, zum Teil können sie auch darauf zurückzuführen sein, daß diese Moleküle nicht vollständig kugelförmige Gestalt besitzen.

Betrachtet man endlich die sphärokolloiden Eiweißstoffe, wie das Ovalbumin und das Hämoglobin, so wird bei diesen eine K_m -Konstante gefunden, die annähernd mit der berechneten übereinstimmt. Bei diesen Eiweißstoffen ist also zum Unterschied von Glykogen und seinen Derivaten die Raumbeanspruchung³⁾ ungefähr 1.

Bei diesen sphärokolloiden Eiweißstoffen sollte man ein ähnliches Bauprinzip annehmen wie beim Glykogen; man könnte

¹⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 46, 255 (1928).

²⁾ Bancelin, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 152, 1332 (1911).

³⁾ W. Pauli u. E. Valko bezeichnen in „Der Kolloidchemie der Eiweißkörper“, Verlag Steinkopff 1933, S. 241, den Quotienten K (gefunden) zu K (berechnet) als „scheinbare Raumbeanspruchung“.

Tabelle 11

Vergleich der K_m -Werte von niedermolekularen Stoffen
mit Kugelmolekülen und von Sphärokolloiden

Substanz	Lösungs- mittel	Dichte s	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K_{gef.}$	$\frac{K_{gef.}}{K_{ber.}}$
Glucose ¹⁾	Wasser	1,6	0,0027	0,0043	1,7
Pentaacetyl-glucose ²⁾	Benzol	1,3	0,0023	0,0030	1,2
Pentabenzoyl-glucose ²⁾	Benzol	1,1	0,0031	0,0034	1,4
Ovalbumin ³⁾	Wasser	1,4	0,0019	0,0027	1,1
Kautschuk-Latex ⁴⁾	Serum	0,90	0,0027	0,0024	0,96
Balata-Latex ⁴⁾	Serum	0,91	0,0033	0,0030	1,2
Synth. Polystyrol-Latex ⁵⁾	Benzol	1,06	0,0026	0,0027	1,1

erwarten, daß hier stark verzweigte kugelförmige Makromoleküle vorliegen. In diesem Falle müßte die gefundene K_m -Konstante höher als die berechnete sein. Da die sphärokolloiden Eiweißstoffe die Raumbeanspruchung 1 haben, so müssen in diesen die Grundmoleküle zu einer ähnlichen kompakten Kugel angeordnet sein wie in einem Latextröpfchen, und zwar derart, daß nur die Oberfläche der Eiweißstoffe solvatisiert ist, nicht dagegen die im Innern des Kolloidteilchens befindlichen Gruppen. Das von D. M. Wrinch vorgeschlagene Cyclol-Modell⁶⁾ kann eine Deutung für dieses experimentelle Ergebnis liefern. Dieses Ergebnis über den Bau der sphärokolloiden Eiweißkörper macht es von neuem erforderlich, Methoden auszuarbeiten, um den inneren Aufbau dieser merkwürdigen sphärokolloiden Teilchen aufzuklären. Es ist nachzuweisen, ob die Kolloidteilchen dieser Gruppe von Proteinen mit den Makromolekülen identisch sind, ob also das physikalische Teilchengewicht auch wirklich ein chemisches Molekulargewicht darstellt⁷⁾.

¹⁾ Umgerechnet nach den Viscositätsmessungen von O. Pulvermacher, Z. anorg. allg. Chem. 113, 141 (1920).

²⁾ H. Staudinger u. A. E. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2140 (1937).

³⁾ Jacques Loeb, „Die Eiweißkörper“ Verlag Springer Berlin 1924 S. 214.

⁴⁾ Kl. Fischer, Dissertation 1938, Freiburg/Br.

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1691 (1935).

⁶⁾ D. M. Wrinch, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 160, 59 (1937).

⁷⁾ H. Staudinger, J. prakt. Chem. (2) 156, 11 (1940).