

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

Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration¹⁾

Von **E. Husemann**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

1. Einleitung

Das Glykogen ist das einzige bisher bekannte hochmolekulare Polysaccharid, dessen Makromoleküle Kugelgestalt besitzen. Seine Konstitution wurde von Staudinger und Husemann²⁾ durch Kombination von osmotischen und viscosimetrischen Messungen und Endgruppenbestimmungen³⁾ aufgeklärt, nachdem durch frühere Untersuchungen⁴⁾ seine Zusammensetzung aus Glucose und die in der Hauptsache α -glucosidische Bindungsart der Grundmoleküle nachgewiesen worden war. Eine direkte Bestätigung des Strukturvorschlages gelang durch Sichtbarmachung der Moleküle von Glykogen und Jodbenzoylglykogen⁵⁾ im Übermikroskop von Ruska und v. Borries⁶⁾.

¹⁾ 267. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 266. Mitt. vorst.

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

³⁾ W. N. Haworth u. E. G. V. Percival, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2277.

⁴⁾ Z. Gatin-Gruzewska, Pflügers Archiv **102**, 569 (1904); W. N. Haworth, E. L. Hirst u. J. I. Webb, J. chem. Soc. (London) **1929**, 2479.

⁵⁾ E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] **156**, 1 (1940); Naturwiss. **28**, 534 (1940).

⁶⁾ E. Ruska, Z. Physik **87**, 580 (1934); B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 99 (1938); Naturwiss. **27**, 577 (1938).

Abgesehen von ihrer physiologischen Bedeutung als tierisches Reservopolysaccharid besitzen die Glykogene Bedeutung als Modellsubstanzen, insbesondere für physikalisch-chemische Messungen, wegen der sicher nachgewiesenen Kugelgestalt ihrer Makromoleküle, ihres zum Unterschied von Eiweißstoffen homöopolaren Charakters, sowie der Möglichkeit, durch Abbau eine polymerhomologe Reihe herzustellen.

Aus diesem Grund erscheint es wichtig, ihre Molekulargewichte auf eine einfache Art bestimmen zu können.

Viscositätsmessungen, durch die bei langgestreckten Makromolekülen unter Verwendung des Staudingerschen Viscositätsgesetzes¹⁾:

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

Molekulargewichte schnell und einfach bestimmt werden können, sind bei Kugelmolekülen nicht anwendbar; denn diese folgen dem Einsteinschen²⁾ Viscositätsgesetz:

$$(2) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,0025 \cdot s,$$

d. h. die Viscosität ist unabhängig von der Größe der gelösten Teilchen (vgl. Tab. 3).

Die Molekulargewichte der Glykogene können also nur durch osmotische Messungen oder durch Verwendung einer Ultrazentrifuge bestimmt werden.

Es war deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu versuchen, die Molekulargewichte von Glykogenen durch Fällungstitration — Zugabe von Nichtlösungsmittel (Fällungsmittel) zur Lösung der Substanz bis zum Auftreten einer Trübung — in einfacher Weise zu bestimmen. Ferner sollte durch Vergleich der Ergebnisse mit Messungen an langgestreckten makromolekularen Verbindungen³⁾ die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Molekülgestalt untersucht werden.

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer 1932, S. 41. $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$; c = Konz. in g/Liter; P = Polymerisationsgrad; K_m = experimentelle Konstante.

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289 (1906); 34, 591 (1911). s = spez. Gewicht der Substanz.

³⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, vorstehend.

2. Herstellung einer polymerhomologen Reihe von Glykogenen

Um die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht untersuchen zu können, wurde aus dem Glykogen „reinst“ von Merck durch Abbau mit 2 n-Salzsäure eine polymerhomologe Reihe hergestellt. Man ging dabei folgendermaßen vor: Je 10 g Glykogen wurden in 2 n-Salzsäure in der Kälte unter Schütteln gelöst und dann unter dauerndem Umschwenken in einem zum Sieden erhitzten Wasserbad verschieden lange belassen. Nach Ablauf der Zeit wurde 30 Sekunden unter fließendem Wasser gekühlt und in das etwa 20-fache Volumen Methanol unter Rühren eingegossen. Die ausgefallenen Substanzen wurden filtriert, mit Methanol und Äther bis zum Verschwinden der Chloridreaktion gewaschen und im Vakuum bei 30° getrocknet. Die so hergestellten Substanzen sind sehr uneinheitlich und zu den Untersuchungen ungeeignet. Sie wurden deshalb in drei oder vier Fraktionen geteilt. Man stellte zu diesem Zweck 3—5% ige Lösungen in 0,1 n-CaCl₂-Lösung her, brachte in einen Thermostaten von 25° und versetzte mit Methanol bis zur bleibenden Trübung. Nach einigen Stunden dekantierte man von der abgesetzten 1. Fraktion, die verworfen wurde, ab, und fällte durch Methanolzusatz die Hauptmenge aus. Die so erhaltene Fraktion II, die nach dem Auflösen in Wasser und Ausfällen in Methanol etwa 1/3 der Ausgangssubstanz betrug, wurde zu den Messungen verwendet, gelegentlich auch noch die Fraktion III. In der Tab. 1 sind die Herstellungsbedingungen der nach fallender Molekülgröße durchnumerierten Glykogene zusammengestellt.

Tabelle 1
Herstellungsbedingungen der Glykogene

Nr. des Präparates	Herstellungsbedingungen	Nr. der Fraktion
I	unabgebaut	Ia
II	bei 100° in 2 n-HCl abgebaut	II
III		II
IV		III
V		II
VI		III
VII		II
VIII		II
IX		II
X		II

3. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte sämtlicher Glykogene wurden durch osmotische Messungen in 0,1 n-CaCl₂-Lösung unter Verwendung der von G. V. Schulz¹⁾ konstruierten Osmometer bestimmt.

Tabelle 2
Osmotische Messungen an Glykogenen in 0,1 n-CaCl₂-Lösung

Nr. des Präparates	<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p/c</i> · 10 ³	<i>M</i>	<i>P</i>
I	30	0,53	0,018	aus lim <i>p/c</i>	9500
	50	1,00	0,020	= 0,016 · 10 ⁻³	
	70	0,58	0,021	1 530 000	
II	30	0,82	0,027	aus <i>p/c</i> -Mittel	5700
	50	1,32	0,026	= 0,0265 · 10 ⁻³ 930 000	
III	5	0,26	0,052	aus <i>p/c</i> -Mittel	2780
	10	0,58	0,058	= 0,055 · 10 ⁻³	
	20	1,10	0,055	450 000	
IV	5	0,47	0,094	aus <i>p/c</i> -Mittel	1630
	10	0,90	0,090	= 0,093 · 10 ⁻³	
	20	1,90	0,095	265 000	
V	5	0,60	0,120	aus <i>p/c</i> -Mittel	1240
	10	1,22	0,122	= 0,12 · 10 ⁻³	
	20	2,37	0,118	200 000	
VI	5	0,88	0,175	aus <i>p/c</i> -Mittel	850
	10	1,88	0,188	= 0,182 · 10 ⁻³	
	20	3,64	0,182	135 000	
VII	5	1,12	0,224	aus <i>p/c</i> -Mittel	680
	10	2,15	0,215	= 0,225 · 10 ⁻³	
	20	4,70	0,235	110 000	
VIII	2,5	1,15	0,46	aus <i>p/c</i> -Mittel	320
	5	2,35	0,47	= 0,47 · 10 ⁻³	
	10	4,80	0,48	52 000	
IX	2,5	1,65	0,66	aus <i>p/c</i> -Mittel	228
	5	3,52	0,71	= 0,67 · 10 ⁻³	
	10	6,93	0,69	37 000	
X	5	6,10	1,22	aus <i>p/c</i> -Mittel	125
	10	12,0	1,20	= 1,20 · 10 ⁻³	
	20	23,5	1,18	20 300	

Wie bereits früher²⁾ festgestellt, gehorchen die Lösungen dem van't Hoff'schen Gesetz:

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

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

$$(3) \quad M = \frac{R T c}{p}$$

M = Molekulargewicht, T = abs. Temperatur, R = Gaskonstante, c = Konz. in g/Liter und p = osmotischer Druck in Atm.

Die Messungen sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Die Molekulargewichte sind aus den gemittelten p/c -Werten berechnet.

4. Viscositätsmessungen

Um zu prüfen, ob die Molekülgestalt bei allen Produkten die gleiche ist, ob also wirklich eine polymerhomologe Reihe vorliegt, wurden 1⁰/₀-ige Lösungen der Glykogene bei 20° im Ostwald-Viscosimeter gemessen (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen in 0,1-n-CaCl₂-Lösung. ($c = 10$ g pro Liter, 20° C)

Nr. des Präparates	Mol.-Gew. osmot.	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp} \cdot s^1}{c}$
I	1 530 000	1,078	0,0078	0,012
II	930 000	1,081	0,0081	0,012
III	450 000	1,085	0,0085	0,013
IV	265 000	1,081	0,0081	0,012
V	200 000	1,083	0,0083	0,012
VI	135 000	1,088	0,0088	0,013
VII	110 000	1,081	0,0081	0,012
VIII	52 000	1,086	0,0086	0,013
IX	37 000	1,082	0,0082	0,012
X	20 300	1,081	0,0081	0,012

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß die η_{sp}/c -Werte innerhalb der Fehlergrenze konstant sind. Da die Molekulargewichte sich wie 75:1 verhalten, wird das Einsteinsche Viscositätsgesetz(2) durch diese Messungen in einem großen Bereich bestätigt. Die Konstante ist 5-mal höher als der theoretische Wert 0,0025. Diese Abweichung ist einerseits bedingt durch die Solvation, durch die das Volumen der gelösten Substanz vergrößert wird, und andererseits durch den lockeren Bau der Moleküle²⁾. Daß die letzte Annahme zutrifft, geht u. a. daraus hervor, daß Jod-

¹⁾ s = spez. Gewicht der Glykogene 1,55.

²⁾ E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] 156, 1 (1940).

benzoylglykogene, bei denen die Hohlräume zum Teil ausgefüllt sind, η_{sp}/c -Werte von nur 0,008 besitzen¹⁾.

5. Fällungstitrationen

Die Möglichkeit, durch Fällungstitrationen Molekulargewichtsbestimmungen ausführen zu können, beruht darauf, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt²⁾. Es werden also zur Ausfällung der Substanz um so kleinere Fällungsmittelmengen benötigt, je höher das Molekulargewicht ist, wie Staudinger und Heuer³⁾ an Polystyrolen und G. V. Schulz und B. Jirgensons⁴⁾ an Nitrocellulosen, Stärkeacetaten und Polymethacrylestern zeigten.

Die Fällbarkeit wird bei den Titrationsen gemessen durch das Fällungsmittelvolumen, das man zur Lösung der Substanz hinzufügen muß, um eine schwache Trübung hervorzurufen.

Bei der Untersuchung der Glykogene ging man folgendermaßen vor: Man stellte jeweils 1%-ige Lösungen der Glykogene in destilliertem Wasser in 10 ccm-Meßkölbchen her, pipettierte je 5 ccm in ein mit Schliff versehenes Erlenmeyerkölbchen und versetzte unter Umschwenken mit Methanol (Merck) bis zur beginnenden Trübung. Da die Löslichkeit sehr temperaturabhängig ist, wurden die Kölbchen in einem Thermostaten auf 25° gebracht und unter Einhaltung der Temperatur bis zum Trübungspunkt titriert. Um die Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit zu bestimmen, füllte man die Meßkölbchen jeweils nach Entnahme der 5 ccm mit destilliertem Wasser mit der gleichen Pipette auf, mischte durch und titrierte erneut 5 ccm der nun 0,5 %-igen Lösung. Man erhielt so Konzentrationsreihen von 1% — 0,0313%.

Zwei Glykogene wurden bei 35° titriert, um die Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4 und 5 und den Abb. 1 und 3 zusammengestellt.

¹⁾ E. Husemann u. H. Ruska, Naturwiss. 28, 534 (1940).

²⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926).

³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

⁴⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 105 (1940).

Tabelle 4

Fällungstitrationen von Glykogenen bei 25° C
 (Lösungsmittel = Dest. Wasser, Fällungsmittel = Methanol „Merck“)

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lsg.	c _{Anfang}	η^*	c _{Trübung}
III	2730	2,84	10	0,363	6,38
		2,98	5,0	0,374	3,13
		3,12	2,5	0,383	1,54
		3,22	1,25	0,392	0,76
		3,33	0,625	0,400	0,376
		3,51	0,313	0,412	0,184
IV	1630	2,97	10,0	0,373	6,28
		3,10	5,0	0,383	3,09
		3,25	2,5	0,394	1,51
		3,38	1,25	0,403	0,764
		3,53	0,625	0,413	0,367
		3,65	0,313	0,422	0,181
V	1240	3,05	10,0	0,379	6,20
		3,20	5,0	0,390	3,05
		3,33	2,5	0,400	1,50
		3,45	1,25	0,408	0,74
		3,63	0,625	0,421	0,363
		3,86	0,313	0,436	0,178
VI	850	3,31	10,0	0,398	6,02
		3,39	5,0	0,405	2,98
		3,58	2,5	0,417	1,46
		3,73	1,25	0,428	0,698
		3,95	0,625	0,441	0,350
		4,20	0,313	0,457	0,171
VII	680	3,39	10,0	0,398	5,96
		3,52	5,0	0,412	2,93
		3,73	2,5	0,427	1,43
		3,94	1,25	0,441	0,70
		4,18	0,625	0,455	0,341
		4,29	0,313	0,471	0,168
VIII	320	3,95	10,0	0,441	5,59
		4,16	5,0	0,454	2,73
		4,38	2,5	0,467	1,33
		4,80	1,25	0,490	0,638
		4,95	0,625	0,498	0,318
		5,30	0,313	0,515	0,152
IX	228	4,20	10,0	0,457	5,44
		4,47	5,0	0,472	2,64
		4,72	2,5	0,485	1,29
		5,08	1,25	0,503	0,65
		5,45	0,625	0,521	0,298
		5,78	0,313	0,536	0,144

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lsg.	c_{Anfang}	γ^*	$c_{\text{Trübung}}$
X	125	5,47	10,0	0,522	4,77
		5,70	5,0	0,533	2,33
		5,98	2,5	0,547	1,14
		6,42	1,25	0,562	0,547
		6,90	0,625	0,580	0,263
		7,35	0,313	0,595	0,127

Die Buchstaben der Tabelle haben folgende Bedeutung: c_{Anfang} = Konz. des Glykogens vor der Titration; $c_{\text{Trübung}}$ = Konz. am Trübungspunkt in g/Liter; γ^* = Quotient aus der Methanolvmenge am Trübungspunkt und dem Gesamtvolumen.

Tabelle 5
Fällungtitrationen von Glykogenen bei 35°

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	ccm Methanol auf 5 ccm Lösung	c_{Anfang}	γ^*	$c_{\text{Trübung}}$	$\frac{\gamma^* 35^\circ}{\gamma^* 25^\circ}$
III	2780	3,80	10,0	0,431	5,68	1,18
		3,90	5,0	0,438	2,81	1,17
		4,01	2,5	0,445	1,39	1,16
		4,13	1,25	0,453	0,684	1,16
		4,27	0,625	0,461	0,338	1,15
		4,45	0,313	0,471	0,166	1,14
IX	228	5,25	10,0	0,511	4,88	1,12
		5,42	5,0	0,520	2,40	1,10
		5,65	2,5	0,530	1,17	1,09
		5,92	1,25	0,542	0,570	1,08
		6,40	0,625	0,561	0,275	1,08
		6,86	0,313	0,578	0,132	1,08

Die Titrationen sind sehr gut reproduzierbar, die Schwankung beträgt höchstens $\pm 1\%$ der Fällungsmittelmenge. Durch graphische Interpolation innerhalb einer Konzentrationsreihe (vgl. Abb. 3) läßt sich die Genauigkeit noch steigern. Der Substanzverbrauch ist sehr gering. Es werden zu einer Meßreihe nur 0,1 g benötigt.

6. Diskussion der Ergebnisse

a) Verwendbarkeit der Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen

Wie aus den Daten der Tab. 4 und besonders übersichtlich aus der Abb. 1 hervorgeht, in der die Fällungsmittelmengen

bei 0,5%-igen Lösungen gegen den Log. des Molekulargewichtes aufgetragen sind, nehmen die Methanolmengen bei einer Verminderung des Molekulargewichtes von 450000 auf 20000 von 2,98 auf 5,7 ccm zu. In diesem Bereich lassen sich also Bestimmungen ausführen. Bei noch höhermolekularen

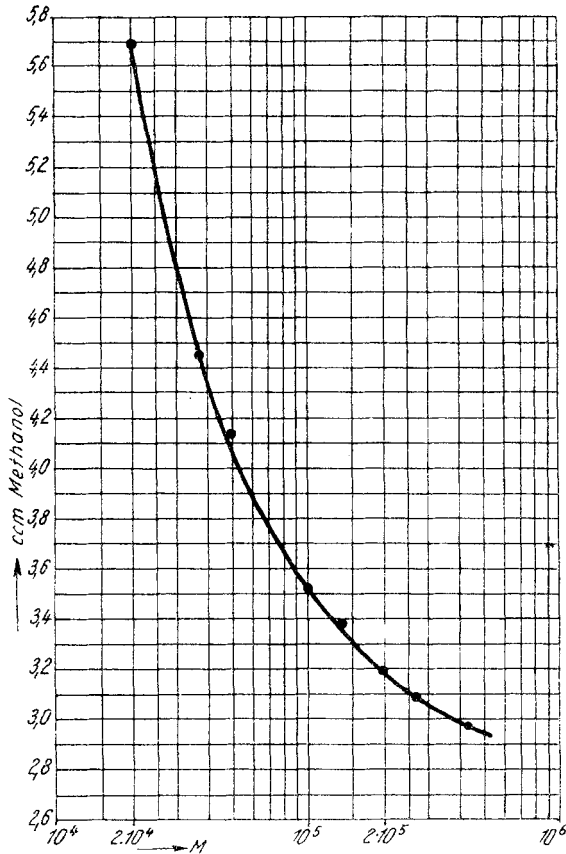


Abb. 1. Abhängigkeit der Fällungsmittelmengen vom Molekulargewicht

Glykogenen werden die Differenzen zu klein, außerdem besitzen die Lösungen eine Eigentrübung, durch die der Endpunkt unscharf wird. Die Genauigkeit der Bestimmung nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad ab; sie beträgt bei dem höchstmolekularen Produkt etwa $\pm 10\%$, während bei den stark abgebauten Produkten die Fehlergrenze niedriger liegt.

Die Polymolekularität der Substanzen wirkt sich störend auf die Messungen aus, da wegen der geringen Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit höhermolekulare Anteile selbst in kleiner Konzentration früher ausfallen und den Endpunkt unscharf werden lassen. Es können deshalb nur fraktionierte Substanzen zu den Fällungstitrationen verwendet werden.

Aus den Versuchen bei 35° geht hervor, daß durch Temperaturerhöhung die Löslichkeit des höhermolekularen Produktes stärker beeinflußt wird als die des niedermolekularen. (Vgl. Tab. 5 letzte Spalte.) Da hierdurch die Differenzen der Fällungsmittelmengen verkleinert werden, ist es günstig, die Messungen bei niederer Temperatur auszuführen.

b) Fällungstitration und Molekülgestalt

Nach G. V. Schulz und B. Jirgensons¹⁾ erhält man gemäß der Gleichung:

$$(4) \quad \gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^m} \quad (m = 1 \text{ bzw. } \frac{2}{3})$$

eine Gerade mit der Neigung β , wenn man die Fällungsmittelkonzentrationen am Fällungspunkt (γ^*) gegen den reziproken Polymerisationsgrad oder eine Potenz desselben aufträgt. Der Wert von m hängt von der Molekülgestalt ab. Bei langgestreckten Molekülen, wie sie in den Nitrocellulosen vorhanden sind, ist $m = 1$, da hier alle Grundmoleküle gleichartig mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten können. Tritt eine gegenseitige Absättigung ein, so ist m kleiner als 1. In Übereinstimmung damit lassen sich die Meßergebnisse an den verzweigten Stärkeacetaten und Polystyrolen am besten mit $m = \frac{2}{3}$ in Einklang bringen; jedoch ist eine exakte Entscheidung zwischen den Exponenten nicht möglich. Bei Kugelmolekülen soll nach Brönsted²⁾ m den Wert $\frac{2}{3}$ annehmen, da hier nur die Oberfläche wirksam ist.

Die Gültigkeit dieser Beziehung läßt sich bei den Glykogenen nachprüfen. Trägt man die γ^* -Werte gemäß Gleichung (4) gegen den reziproken Polymerisationsgrad auf, so erhält man zum Unterschied von den bisher untersuchten Substanzen eine deutlich gekrümmte Kurve (I). Man erhält dagegen Geraden,

¹⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

²⁾ J. N. Brönsted, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 22, Sörensen-Festband 99 (1933).

wenn man γ^* gegen $1/P^{2/3}$ (Kurve II) bzw. gegen $1/\sqrt{P}$ aufträgt (Kurve III). Eine Entscheidung zwischen den beiden Exponenten ist nicht möglich, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze liegen. In der Tab. 6 sind die Werte, aus denen die Kurven erhalten wurden, zusammengestellt.

Tabelle 6

Die Einzelwerte für $\frac{1}{P}$, $\frac{1}{P^{2/3}}$ und $\frac{1}{\sqrt{P}}$ der Abb. 2.

P	$\frac{1}{P} \cdot 10^2$	$\frac{1}{P^{2/3}}$	$\frac{1}{\sqrt{P}} \cdot 10$	$\gamma^* (0,5\%)$
2780	0,0036	0,051	0,190	0,374
1630	0,061	0,072	0,247	0,383
1240	0,081	0,087	0,284	0,390
850	0,118	0,111	0,342	0,405
680	0,147	0,129	0,383	0,412
320	0,308	0,212	0,556	0,454
228	0,439	0,267	0,662	0,472
125	0,800	0,400	0,894	0,533

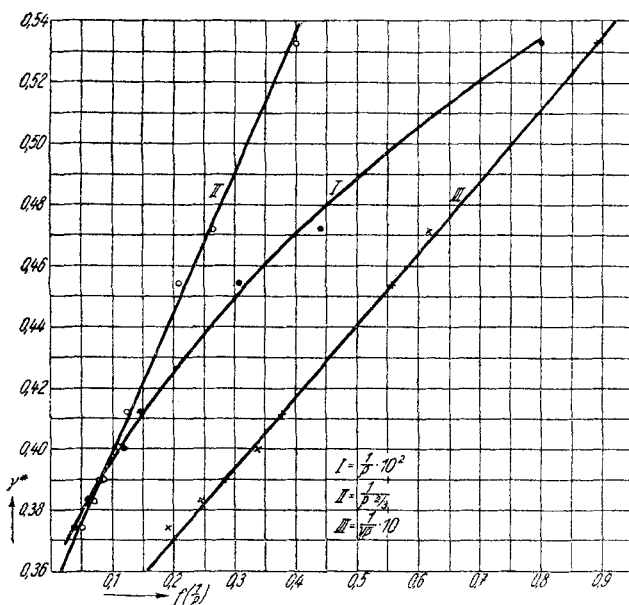


Abb. 2. Abhängigkeit der Fällbarkeit γ^* vom Molekulargewicht

Die Gleichung (4) läßt sich durch Auflösung nach P zu Molekulargewichtsbestimmungen verwenden, wenn die Kon-

stanten α und β bekannt sind. β ist die Neigung von Kurve II, α der Ordinatenabschnitt.

$$(5) \quad P = \left(\frac{\beta}{\gamma^* - \alpha} \right)^{3/2}$$

Die Übereinstimmung zwischen osmotisch bestimmten und nach Gleichung (5) berechneten Polymerisationsgraden ist sehr gut, wie die Tab. 7 zeigt. Die größte Abweichung beträgt -10% .

Tabelle 7

Vergleich der osmotisch bestimmten und nach Gleichung (5) berechneten Polymerisationsgrade. ($\alpha = 0,350$, $\beta = 21,3$)

Nr. des Präparates	Polym.-Grad osmot.	γ^*	P nach Gleichung (5)	Abweichung in %
III	2780	0,374	2650	- 4,7
IV	1630	0,383	1650	+ 1,1
V	1240	0,390	1240	± 0
VI	850	0,405	780	- 8,3
VII	680	0,412	640	- 5,9
VIII	320	0,454	290	-10
IX	228	0,472	230	+ 0,9
X	125	0,533	124	- 0,8

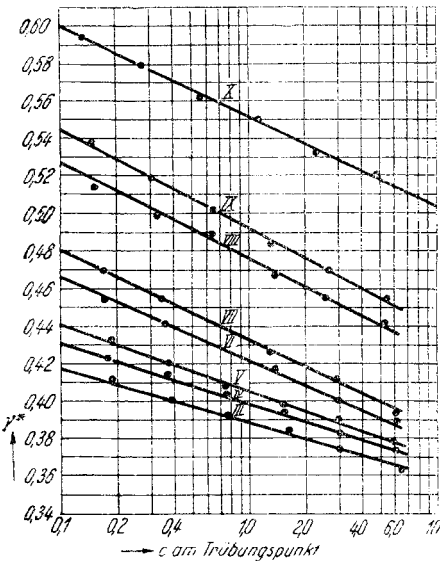


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit ist ebenfalls von der Molekülgestalt abhängig, wie G. V. Schulz und B. Jirgensons¹⁾ zeigten. Während bei Nitrocellulosen die Neigungen der Geraden, die man erhält, wenn man γ^* gegen $\log \cdot c_{\text{Trübung}}$ aufträgt, den Polymerisationsgraden proportional sind, ändern sie sich bei den verzweigten Stärkeacetaten und Polystyrolen in viel geringerem Maße. Bei den kugelförmigen Glykogenen sind die Geraden nahezu parallel, wie Abb. 3 zeigt.

¹⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, a. a. O.

Durch die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit erhält man also ebenfalls Aufschluß über die Gestalt der Moleküle. Bei der Bedeutung, die diese Größe für die Eigenschaften makromolekularer Verbindungen besitzt¹⁾, ist jede unabhängige Methode, durch die man sie bestimmen kann, von Wichtigkeit.

Zusammenfassung

An einer polymerhomologen Reihe hydrolytisch abgebauter Glykogene, deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt worden waren, wurden Fällungstitrationen — Zugabe von Fällungsmittel zur Lösung bis zum Trübungspunkt — in verschiedenen Konzentrationen und zum Teil bei 2 Temperaturen ausgeführt.

Es ergab sich, daß aus der Abhängigkeit der Fällbarkeit γ vom Polymerisationsgrad Molekulargewichte bis zu 500000 bestimmt werden können.

Die Fällbarkeit — Gehalt der Lösung an Fällungsmittel am Trübungspunkt — nimmt wegen der Kugelgestalt der Glykogenmoleküle linear mit $1/P^{2/3}$ zu, zum Unterschied von den langgestreckten Nitrocellulosen, bei denen eine Proportionalität mit $1/P$ besteht.

Innerhalb einer Konzentrationsreihe von 1 — 0,03% nimmt die Fällbarkeit um etwa 15% zu. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist bei Glykogenen nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad, während sie bei Nitrocellulosen dieser Größe umgekehrt proportional ist.

Da die Makromoleküle der Glykogene kugelförmig und die der Nitrocellulosen langgestreckt gebaut sind, ergibt sich, daß man aus dem unterschiedlichen Verhalten von Substanzen bei Fällungstitrationen Aufschluß über die Molekülgestalt bekommen kann.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 1940, S. 151.