Zeitschrift: Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse

Herausgeber: Schweizerische Botanische Gesellschaft

Band: 56 (1946)

Artikel: Über die Strömungsdoppelbrechung von Pektinstoffen in wässriger Lösung

Autor: Pilnik, Walter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-39758

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die Strömungsdoppelbrechung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung.

Von *Walter Pilnik.*

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.
Vorstand: Prof. Dr. Hans Pallmann.

Eingegangen am 7. März 1946.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 209
I. Allgemeines über Strömungsdoppelbrechung 210
1. Die Grundlagen der SD 210
2. Historischer Überblick 213
II. Die Pektinstoffe 226
1. Allgemeines über Pektin 226
2. Charakterisierung des Pektins 226
a) Das Molekulargewicht 226
b) Der Veresterungsgrad 227
c) Fraktionierung 227
III. Methoden und Material 227
1. Apparatives und Methodik 227
A. Die Strömungsdoppelbrechung 227
a) Der Strömungstopf 227
b) Antrieb und Geschwindigkeitsmessung 228
c) Temperaturkonstanz 228
d) Geschwindigkeitsgradient 228
e) Turbulenz 228
f) Optik 229
g) Doppelbrechung 229
h) Meßmethodik 229
i) Apparateneichung 230
k) Vorzeichen 231
l) Die Fehlergrenze 231
B. Die Viskosität 232
2. Material 232
A. Pektin 232
a) Reinigung 232
b) ClO_2-Behandlung 233
c) Elektrodialyse 233
d) Ultrazentrifugieren 233
e) Bestimmung von Konzentration und Äq. G. 233
f) Herstellung von Na-Pektat 234
g) Fraktionierung 234
B. Caruba 234

Seite
IV. Eigene Messungen 234
1. Das strömungsoptische Verhalten des Pektins; Einfluß der Konzentration 234
2. Einfluß des Reinheitsgrades 239
3. Einfluß von Dispergierungsmitteln 241
4. Einfluß der Kettenlänge 242
a) Der enzymatische Abbau beim Caruba 243
b) Der enzymatische Abbau eines Pektins 244
c) Der enzymatische Abbau eines hochgelierenden Pektins 246
d) Der hydrolytische Abbau eines hochgelierenden Pektins 248
5. Einfluß des Veresterungsgrades und der Neutralsalzzugabe 250
a) Verseifung eines Pektins zu Pektat mit und ohne Kochsalzzusatz 251
b) Zusatz steigender Kochsalzmenge zu fraktioniertem Pektin, Na-Pektinat und -Pektat 256
c) Die zeitliche Veränderung der SD und der Viskosität beim Verseifen 261
V. Zusammenfassung 263
Literaturverzeichnis (Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die entsprechende Nummer des Literaturverzeichnisses) 267

Einleitung.

Während bei den niedermolekularen Verbindungen die Kenntnis der Konstitution meist jeden gewünschten Aufschluß über den betreffenden Stoff liefert und das Molekulargewicht und andere gewünschte physikalische Konstanten mit einfachen Mitteln erhaltbar sind, stellt sich das Problem bei Verbindungen hochpolymerer Natur ganz anders. Diese bilden kolloide Lösungen, und die Kenntnis der chemischen Konstitution allein gestattet keine hinreichenden Schlüsse auf das Lösungsverhalten. Auch versagen viele für angströmdisperse Stoffe übliche physikalisch-chemische Methoden.

So haben sich ganz spezielle Methoden zur Untersuchung des speziellen Dispersionszustandes, der Teilchengröße und -gestalt, des Aggregationsverhaltens usw. für Kolloide herausgebildet. Solche sind z. B.: die Ultramikroskopie, die Röntgenographie, die Elektronenmikroskopie, Viskosimetrie, Messung der Diffusionskoeffizienten, Spezialmethoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, Messung von Sedimentationsgleichgewicht und -geschwindigkeit, Ultrafiltration, Beobachtungen am Tyndall-Licht und polarisationsoptische Messungen. Unter diesen letzten hat die Strömungsdoppelbrechung bei der Untersuchung von Kolloiden in den letzten zwanzig Jahren einen großen Aufschwung genommen. Die Messung der Strömungsdoppelbrechung gestattet hauptsächlich Aussagen über Form, Größe, Dehnbarkeit und Aggregationsverhalten der kolloiddispersen Teilchen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Strömungsdoppelbrechung zur Untersuchung des Lösungsverhaltens von Pektinstoffen gewählt; es sollte auch versucht werden, die so gemessenen Größen zur Charakterisierung industrieller Pektine zu verwerten.

I. Allgemeines über Strömungsdoppelbrechung.

1. Die Grundlagen der Strömungsdoppelbrechung.

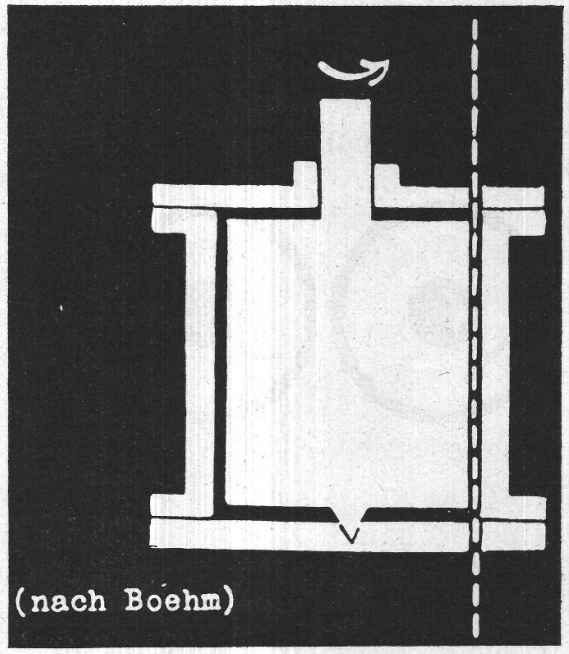
Unter Strömungsdoppelbrechung[1] versteht man die akzidentelle Doppelbrechung, die sich beim Fließen von Flüssigkeiten oder Lösungen zeigt. Hier wird auf die SD molekularer Flüssigkeiten nicht eingegangen, sondern es werden nur die Effekte an kolloiden Systemen besprochen. Dazu kann z. B. das Strömen durch eine Kapillare benützt werden. Obwohl man diese Anordnung häufig antrifft, zeigt sie große Nachteile: Bei der Beobachtung senkrecht zur Fließrichtung werden Schichten verschiedener Geschwindigkeitsgradienten[2] durchstrahlt, was eine Auswertung der Resultate außerordentlich erschwert. Dagegen findet man sehr einfache hydrodynamische Verhältnisse bei einer schon in den ersten Versuchen verwendeten Anordnung:

Diese besteht im wesentlichen aus zwei konzentrischen Zylindern, von denen der eine fest ist und der andere rotiert, so daß in der den Zwischenraum füllenden Flüssigkeit bei genügend engem Spalt ein lineares Geschwindigkeitsgefälle entsteht (155, 160). Die Umdrehungsgeschwindigkeit, als G unabhängig von Apparatekonstanten ausgedrückt, kann mittels eines Übersetzungssystems von einem Synchronmotor aus beliebig variiert werden, wobei allerdings nur eine laminare Flüssigkeitsbewegung übersichtliche Verhältnisse zuläßt. Vorteilhaft läßt man daher zur Herausschiebung der Turbulenzgrenze den äußern Zylinder rotieren (160). Parallel den Zylinderachsen betrachtet man in orthoskopischem Strahlengang bei monochromatischem Licht (Figur 1) zwischen gekreuzten Nicols die auftretende Doppelbrechung, die das Bild eines optisch-einachsigen Kristalles mit dem Schnitt parallel der optischen Achse zeigt.

Diese entsteht, wie heute wohl allgemein angenommen wird, durch ein Richten anisodiametrischer Teilchen, sei es, daß diese selbst doppelbrechend sind und also in geordnetem Zustand ein anisotropes Medium bilden, sei es, daß durch die Richtung ein Wienerscher Mischkörper entsteht oder eine solche Formdoppelbrechung sich der Eigendoppelbrechung der Teilchen überlagert. Dies ist natürlich eine grob vereinfachte Darstellung, die besonders bei hochpolymeren Makromolekülen nicht ohne weiteres zutrifft. Stellt man sich mit W. Kuhn (71, 66, 68, 69) diese z. B. als Knäuel vor, so muß man unter dem Einfluß der scherenden Kräfte noch mit Erscheinungen wie Dehnung, Aufrollen, Streckung unter eventueller Kettenparallellagerung rechnen. Diese üben sicher ihren Einfluß auf das optische und mechanische Verhalten aus. Immerhin gibt es besonders unter den lyophoben Kolloiden auch Systeme, die als mehr oder weniger starre Stäbchen angesehen werden

[1] in Zukunft SD.
[2] in Zukunft G.

können (z. B. V_2O_5). Bleibt man einfachheitshalber bei diesem Bild, so ist ein solches Teilchen in der Strömungstrommel zwei entgegengesetzten Einflüssen unterworfen. Sobald seine Enden in zwei verschieden schnelle Flüssigkeitsschichten gelangen, erfährt es ein Drehmoment, das neben der Vorwärtsbewegung eine komplizierte Rotationsbewegung zur Folge hat. Diese wurde wohl erstmals von G. B. Jeffery (56) beschrieben und dann von 1933 an in den verschiedenen theoretischen Arbeiten öfters neu abgeleitet. Die Rotation hat eine minimale Geschwindigkeit,



Figur 1.
Schematische Darstellung der Zylinder-Apparatur zur Messung der Strömungsdoppelbrechung.

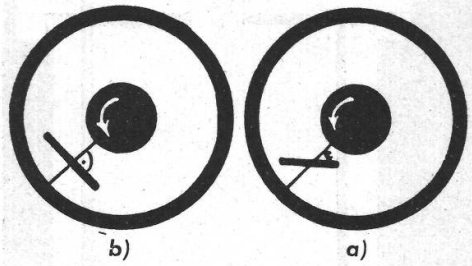
wenn das Teilchen parallel den Stromlinien liegt, um immer schneller zu werden und ein Maximum zu erreichen, sobald es die Lage senkrecht dazu erreicht (zwei dimensionale Betrachtungen in der Ebene senkrecht zu den Zylinderachsen). Auch in verschiedenen Modellversuchen wurde diese Bewegung demonstriert, z. B. von G. J. Taylor (161), von F. Eirich, H. Margaretha, M. Bunzel (28) und von J. R. Robinson (124). Durch einen einfachen makroskopischen Versuch mit z. B. paraffinierten Fadenstücklein in Glyzerin lassen sich die Verhältnisse ohne weiteres überblicken. Diese Bewegung, die statistisch einer Orientierung parallel den Stromlinien gleichkommt, wird aber gestört durch die Brownsche Bewegung. Je nach dem Verhältnis dieser orientierenden und desorientierenden Einflüsse zueinander bildet sich in einer bestimmten Richtung eine bevorzugte Orientierungsdichte, die statistisch als Maximum einer Häufigkeitsfunktion aufzufassen ist. Solche Gleichgewichtsfunktionen wurden ausführlich abgeleitet von W. Kuhn (63), P. Boeder (11), W. Haller (47), A. Peterlin und H. A. Stuart (108). Unter der Annahme, daß optische und geometrische Anisotropie parallel gehen, hat man also mit dem Auslösch-

winkel direkt den Orientierungswinkel[1] bestimmt, der als Winkel zwischen der längeren Teilchenachse und dem Apparatenradius definiert sei. Nach übereinstimmenden Berechnungen genannter Autoren verschiebt sich der OW von 45 Grad bei minimaler Orientierung zu 90 Grad (Teilchen parallel Stromlinien) bei absolutem Überwiegen der Scherkräfte. (Siehe Figur 2 und Figur 3.)

Bei der SD werden folgende Größen bestimmt:

Der *Orientierungswinkel,* der bei gegebenem G vom Achsenverhältnis des Teilchens, seinem Gewicht und der Viskosität des Lösungsmittels abhängt. Der spezielle Einfluß der verschiedenen Teilchengrößen (Polydispersität) wird an gegebener Stelle genauer besprochen.

Die *Stärke der Doppelbrechung,* d. h. der mit einem üblichen Kompensatorsystem gemessene Gangunterschied, bezogen auf die Schicht-



Figur 2.
Schematische Darstellung des Orientierungswinkels:
a) 45° bei minimaler Orientierung,
b) 90° bei maximaler Orientierung.

dicke, kann als Maß für die Intensität der Orientierung angesehen werden. Sie hängt also bei konstanter Konzentration in erster Linie von allen Faktoren ab, die diese beeinflussen. Natürlich spielt die Stärke der Eigendoppelbrechung der Teilchen eine Rolle, im Falle der Bildung eines Mischkörpers auch der Unterschied in den Brechungsindices, die Wellenlänge des Lichtes (optische Dispersion) und eventuelle spannungsoptische Erscheinungen bei gedehnten Systemen.

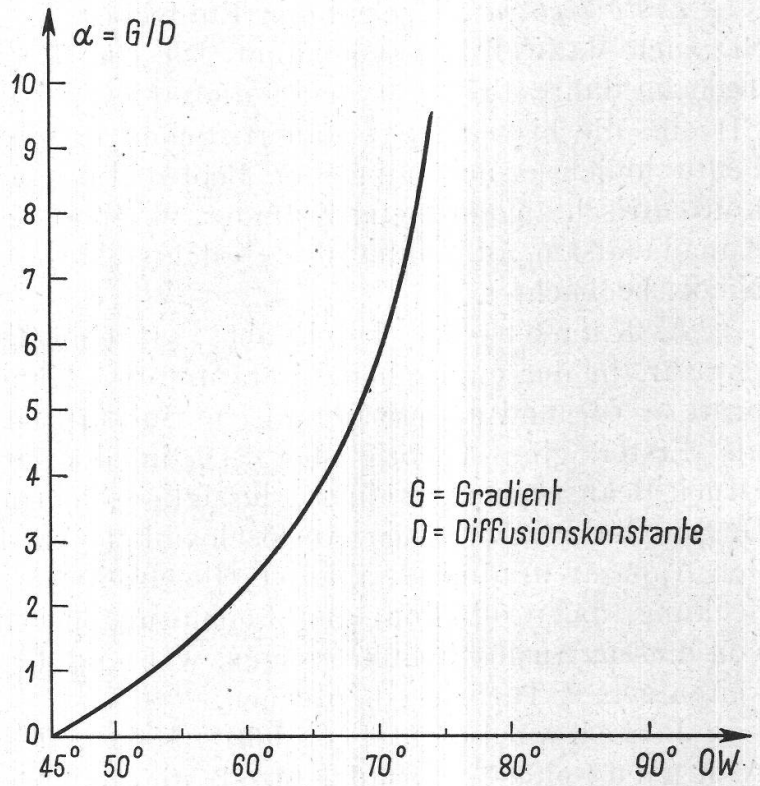
Das *Vorzeichen der Doppelbrechung* kann Aufschluß geben über die Art von Aggregationen und die Eigendoppelbrechung, da negative Doppelbrechung auf keinen Fall von einem Mischkörper herrühren kann (180). Als positive Doppelbrechung sei definiert: Die Schwingungsrichtung des Strahles mit dem größeren Brechungsindex ($n\gamma$) geht parallel der längeren Teilchenachse. Bei einem optisch negativen Teilchen geht dessen Längsachse also parallel der Schwingungsrichtung des Strahles mit dem kleineren Brechungsindex ($n\alpha$).

Liegt keine Doppelbrechung vor, auch nicht bei verschiedenem Brechungsindex von disperser Phase und Dispersionsmittel, so ist die Annahme kugeliger, nicht dehnbarer Teilchen erlaubt.

Absolute Bestimmungen von Teilchengrößen und -gewichten können z. B. mit Hilfe der in Figur 3 abgebildeten Boederschen Kurve berechnet werden. Die Diffusionskonstante kann daraus mittels einer einzigen Bestimmung des OW abgelesen werden, da G ja bekannt ist.

[1] in Zukunft OW.

Daraus lassen sich dann die gewünschten Maße errechnen. Auch zur Bestimmung von Teilchenkonstanten aus der Stärke der Doppelbrechung wurden von den Theoretikern Formeln abgeleitet. Diese quantitativen Beziehungen enthalten aber alle schwer bestimmbare Größen, wie z. B. die Eigenanisotropie des Teilchens oder dessen Quellungsvolumen. Auch gehen sie von Voraussetzungen aus, die praktisch meistens nicht reali-



Figur 3.
Anstieg des Orientierungswinkels mit zunehmendem Überwiegen der orientierenden (G) über die desorientierenden (D) Kräfte; nach *P. Boeder* (11).

siert sind, wie z. B. Monodispersität, ideale Verdünnung ohne gegenseitige Hinderung der Teilchen, oder absolute Indifferenz des Lösungsmittels gegenüber der gelösten Phase. Daher wurde in dieser Arbeit mit Absicht jede Berechnung von Teilchengrößen vermieden.

2. Historischer Überblick.

Der vorliegende Überblick soll keinesfalls eine erschöpfende Diskussion aller Theorien und Methoden der SD geben. Da man — trotz der großen theoretischen Arbeit auf diesem Gebiet — zur Diskussion erhaltener Resultate immer wieder auf die Erfahrung und Deutung anderer Forscher angewiesen ist, lag uns daran, einen möglichst vollständigen Überblick über die bisher experimentell und theoretisch bearbeiteten Gebiete zu geben. Die chronologische Darstellungsart wurde gewählt, um zu zeigen, wie aus den ersten Messungen an den verschiedensten Substanzen sich quantitatives Arbeiten unter Beschränkung auf bestimmte wohldefinierte Stoffgruppen ergab, was in der Folge auch die

Ableitung befriedigender Anschauungen gestattete. In einem dritten Abschnitt der Geschichte der SD wurden dann, in Kombination mit andern Methoden, spezielle Probleme der Biologie, Medizin und Botanik auf Grund der Erfahrungen und Theorien bearbeitet. Schließlich dienten die Messungen der SD auch als Ausgangspunkt und als Kontrolle für verschiedene Theorien über die Gestalt hochpolymerer Moleküle in Lösung.

Erste Epoche: Nach ihrem Entdecker J. C. Maxwell wird die SD auch Maxwell-Effekt genannt. Die Publikation seiner Versuche von 1866 im Jahre 1873 (80) leitet die erste Periode in der Geschichte der SD ein, die bis ca. 1911 dauert. Schon er verwendet (79, 80) die bis heute übliche Anordnung der Beobachtung durch den Spalt zweier konzentrisch angeordneter Zylinder, worin er bei Rotation des einen am Kanadabalsam Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen zwei gekreuzten Nicols beobachtet.

A. Kundt (72) beschreibt 1881 eine ähnliche, verbesserte Apparatur, in der englischen Literatur oft « Kundt-Cell » benannt. Darin prüft er Öle und andere organische Substanzen auf SD und entwickelt als Erster eine Theorie der SD, in der er auf Grund der Zug-Druck-Beanspruchung eines Flüssigkeitselementes bei Rotation nach G. Stokes (155) einen Auslöschwinkel von 45 Grad — bezogen auf den Apparatenradius — ableitet. Gleichzeitig macht er die wichtige Entdeckung, daß Collodion- und Leimlösungen bedeutende Abweichungen von diesem Auslöschwinkel zeigen, während die übrigen, reinen Flüssigkeiten seiner Theorie entsprechen.

J. Schwedoff (144) leitet 1889 auf gleicher Grundlage wie A. Kundt eine Theorie der SD ab, die ihn ebenfalls zum Postulat eines Auslöschwinkels von 45 Grad führt. 1892 erweitert er diese (145), um die « Anomalien » der Kundtschen Messungen zu deuten.

1889 bestätigt G. de Metz (84), daß das Verhältnis zwischen Doppelbrechung und Umdrehungszahl für Öle eine Materialkonstante ist. Eine optische Dispersion der Doppelbrechung existiert nach diesem Autor nicht.

In der Kundtschen Anordnung werden willkürlich herausgegriffene Substanzen (organische Lösungsmittel, Naturprodukte und Öle) von K. Umlauf (165) 1892 mit besonderer Beachtung des optischen Charakters untersucht.

In einer speziellen Apparatur mit nebeneinanderstehenden Zylindern glaubt G. J. Almy (1) 1897 an Wasser SD zu entdecken. B. V. Hill (53) mißt 1899 mit der gleichen Anordnung Gelatine; Salz- und Zuckerlösungen zeigen keinen Effekt.

L. Natanson (97) leitet 1901 in mathematischer Formulierung eine Theorie der SD ab, die ihn zu ähnlichen Resultaten wie seine Vorgänger führt. Auch er versucht diese 1904 (98) — immer auf Grundlage

einer elastischen Deformation bei Kontinuumsbetrachtung — zu erweitern, um den Messungen von Kundt gerecht zu werden. Auf mathematisch-theoretischer Grundlage wird diese Arbeit noch im selben Jahr von Zaremba (185) kritisch überprüft.

G. de Metz (85) gibt 1902 und 1906 (86) neben neuen eigenen Messungen bereits eine Zusammenfassung und Diskussion der bisherigen Resultate. M. C. Zakrewski (184) überprüft 1904 die Kundtschen Messungen.

An anorganischen Solen bemerken G. Quincke (119) 1902 und (120) 1904 und L. Tieri (164) 1911 SD, und zwar der erste beim Verrutschen des Deckgläschens auf einem Eisenhydroxydsol und der zweite beim Ausfließen eines solchen Soles in eine Schale.

Aus dem Jahre 1905 mögen zwei Arbeiten deshalb erwähnt sein, weil hier erstmals eine Kapillaranordnung benützt wird (Durchstrahlung senkrecht zur Fließrichtung); die Autoren sind: V. A. Bernatzky (7) und V. Biernacki (8).

R. Reiger (123) versucht 1910 erfolglos, die optische und die mechanische Remanenz bei hochkonzentrierter Kolophoniumlösung in Zusammenhang zu bringen.

Der Chronologie vorgreifend, muß hier eine weitere Deformationstheorie von A. Pontremoli (117) 1921 erwähnt werden, die der Autor durch Messung einer kolloiden Bravaisschen Eisenhydroxydlösung bestätigt wähnt.

Zweite Epoche: In der zweiten Periode der Geschichte der SD von 1915 bis 1930 überwiegen quantitative Messungen an bekannten kolloiddispersen Systemen, die zu einem Verlassen der Spannungstheorien (Kontinuumsbetrachtung) führen und zu Orientierungstheorien auf kinetischer Grundlage überleiten.

V_2O_5-Sole, die durch eine Kapillare strömen, werden 1915 von H. Dießelhorst, H. Freundlich und W. Leonhardt (24) untersucht.

In einer rechtwinklig abgebogenen Kapillare, die die konoskopische Betrachtung parallel der Strömungsrichtung gestattet, untersuchen 1915 die zwei Erstgenannten ebenfalls V_2O_5-Sole. Ähnliche Messungen macht 1916 H. Freundlich (32) allein. Dabei kann aus dem Achsenbild der positive optische Charakter bestätigt werden. Diesen qualitativen Feststellungen folgen mehr quantitative Messungen.

Bereits 1921 schreibt H. Zocher (186) auf Grund der strömungsoptischen Untersuchung des Alterns von V_2O_5-Solen: « Die Stärke der auftretenden Doppelbrechung wächst außer mit der Konzentration mit wachsenden Dimensionen und mit abnehmender Brownscher Molekularbewegung. »

Die Messungen, die an in geschwenkten Gläsern rotierenden Solen durchgeführt werden, umfassen noch Seifen, Tone, Farbstoffe, $Fe(OH)_3$,

PbJ, WO_3 und — erfolglos — Aerosole. Suspensionen von Asbest und Baumwollfasern zeigen ebenfalls SD; damit ist der erste Modellversuch durchgeführt.

H. Freundlich, F. Stapelfeldt, H. Zocher (34) beschreiben 1924 einen Apparat zur Messung des Kreuzwinkels des sog. Wirbelkreuzes : Das Sol zeigt in einem rotierenden Becherglas zwischen gekreuzten Nicols parallel der Rotationsachse betrachtet ein dunkles Kreuz. Unter Annahme der Orientierungstheorie wird dieses gebildet durch Teilchen, die so orientiert sind, daß ihre Schwingungsrichtungen mit denen der Nicols übereinstimmen. Der Kreuzwinkel als Winkel eines Kreuzarmes zur Polarisator-Schwingungsrichtung entspricht unserem Orientierungswinkel. Eine genauere Beschreibung der Methode und ihrer Optik gibt H. Zocher (187) 1925.

Die Abnahme der SD bei steigender Temperatur und ihre Zunahme beim Altern erfassen H. Freundlich, F. Stapelfeldt und G. Zocher (35) 1925 quantitativ mit der Kapillaranordnung. Im gleichen Jahre bestimmen sie (36) ebenfalls quantitativ die gleichen Funktionen mittels des Kreuzwinkels und erklären diese mit Zochers Bewegungstheorie.

Ähnliche Messungen macht F. Stapelfeldt (154) mit den gleichen Resultaten in seiner Dissertation im Jahre 1926. Er versucht aber noch, seine Effekte nach J. Schwedoff (144) zu erklären. Bemerkenswert ist, daß in seiner Apparatur (Kundt-Anordnung) zur Herausschiebung der Turbulenzgrenze der äußere Zylinder rotiert.

Einige qualitative Messungen publiziert W. König (60) 1926.

Das Ansteigen des Orientierungswinkels mit dem Altern bei V_2O_5-Solen konstatieren 1926 erneut H. Freundlich, H. Neukircher und H. Zocher (42) in einer Apparatur, bei der der innere Zylinder an einem Torsionsfaden aufgehängt ist und die so gleichzeitige Messung von SD und Couette-Viskosität gestattet. Allerdings ziehen sie zur Erklärung des hohen OW des gealterten V_2O_5-Soles eine « Deformation des Sol-Elementes » heran. Mit Kapillaranordnung studieren 1926 H. Freundlich und H. Dannenberg (40) den Einfluß von Arsensäure auf das Altern von V_2O_5-Sol.

Farbstoffe, besonders ihr Verhalten bei Elektrolytzusatz werden in der Berichtsepoche ebenfalls systematisch untersucht :

H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher (33) erklären 1923 das Auftreten von SD bei Kochsalzzusatz zu Benzopurpurin als Koagulation, da sie mit Stabilisatoren ausbleibt. In einer schon erwähnten Arbeit (40) werden diese Resultate 1926 bestätigt. Weiterhin stellen H. Freundlich und H. Dannenberg (39) ebenfalls 1926 fest, daß die Benzopurpurinteilchen eine negative Eigendoppelbrechung haben müssen, da die auftretende SD negativ ist.

H. Mottsmith und J. Langmuir (92) versuchen 1922 eine Erklärung für die Orientierungswinkel, die größer als 45 Grad sind, auf Grund der verschiedenen Bewegung der Flüssigkeit im Strömungstopf (Reibung am Boden und Deckel) zu geben. Demgegenüber vertritt Y. Björnstahl (9) in seiner Dissertation 1924 die reine Orientierungstheorie.

Im gleichen Jahr mißt E. Krueger (62) in einer liegenden Zylinderapparatur aus Glas verschiedene Öle bei verschiedenen Temperaturen. Nach seinen Anschauungen kann eine Flüssigkeit, die keinen Tyndall zeigt, auch keine SD aufweisen.

Messungen an Seifensolen führen 1925 H. Jores und H. Freundlich (37) durch und erklären dabei das Wechseln des optischen Charakters ins Negative mit dem Freiwerden von Fettsäure durch den Einfluß der Luftkohlensäure. Ähnlich wie Seifen verhalten sich die von S. Bergmann und H. Zocher 1926 (5) und 1927 (6) untersuchten gefärbten Salze von merkurisulfosalizylsaurem Natrium. Dabei gelingen auch Versuche dichroitischer Anfärbung. Die Resultate der beiden Forscher, insbesondere die Abnahme der Doppelbrechung bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle, erklärt 1930 A. Paris (107) mit Fließkoagulation.

Als total zur Orientierungstheorie bekehrt zeigen sich 1926 H. Freundlich, H. Neukircher und H. Zocher (41) in einer theoretischen Diskussion.

Effekte beim Neutralsalz-Zusatz zu Aluminiumoxydsolen beobachten 1936 W. Freundlich und L. Bircumshaw (38) und 1927 M. Aschenbrenner (3).

D. Vorländer und R. Walter (168) beschreiben 1925 eine Rotationsapparatur, in der sie viele Öle messen.

1926 erscheint das Buch «Das Polarisationsmikroskop» von H. Ambronn und A. Frey (2), in dem auch die SD ausführlich besprochen wird. Im Handbuch der Physik von H. Geiger und K. Scheel (48) findet sich 1929 ebenfalls eine genaue Besprechung mit Literaturverzeichnis. In einer Besprechung der Doppelbrechungserscheinungen diskutiert M. Wächtler (173) 1927 auch die SD.

Als Abschluß dieses Abschnittes ist eine Theorie der SD von C. V. Raman und K. S. Krishnan (121) zu erwähnen. Gestützt auf die Stokessche Zug-Druck-Verteilung vermag sie nach den ausführlichen Messungen an Kolloiden nicht zu befriedigen, da sie — ähnlich den ersten Theorien — im Postulat des 45-Grad-Orientierungswinkels ausmündet.

Dritte Epoche: Etwa um 1930 beginnt der dritte große Abschnitt in unserer historischen Übersicht. In diesem wird auf Grundlage der vorhergegangenen Messungen (hauptsächlich am V_2O_5) die SD benützt, um verschiedene Probleme näher zu beleuchten. Auch ist es nun möglich,

mit den quantitativen Resultaten der eben besprochenen Periode genauere Theorien aufzustellen. Um die einzelnen Forschungsgebiete nicht zu stark auseinander zu reißen, mußte auf das strenge Einhalten der chronologischen Besprechung der Arbeiten verzichtet werden.

In Fortsetzung seiner Versuche von 1925 mißt D. Vorländer mit U. Kirchner (169) 1931 in einer 100 cm langen Zylinderapparatur die verschiedensten organischen Verbindungen und Öle und studiert dabei die optische Dispersion der Doppelbrechung.

1932 geben D. Vorländer und J. Fischer (170) große Tabellen über die SD von aliphatischen und aromatischen Verbindungen.

1937 definiert D. Vorländer (171) als spezifische Doppelbrechung für molekulare Flüssigkeiten den Gangunterschied mal hundert bezogen auf 10 cm Schichtdicke, auf die Drehzahl und auf die Zähigkeit.

D. Vorländer und P. Specht (172) messen im gleichen Jahr eine Reihe organischer Substanzen und deren Mischungen.

A. L. von Muralt und J. T. Edsall (93) beschäftigen sich 1929 mit der SD von Muskelglobulin, um sich 1930 eingehenden Studien über das Myosin zuzuwenden (95, 96, 94). Dabei beschreiben sie (95) eine Apparatur, an der bei rotierendem äußerem Zylinder das Aufhängen des innern an einem Torsionsfaden die gleichzeitige Messung von Viskosität und SD erlaubt. Die Arbeit enthält eine ausführliche theoretische Diskussion der Effekte. Danach ist Myosin der anisotrope Bestandteil der Muskeln und kann eventuell als die alten Brückeschen Disdiaklasten von 1888 angesehen werden.

Auch H. Weber (178) beschäftigt sich 1934 mit den Muskeleiweißen, die bei einem pH $>$ 10,5 und bei verschiedenen Salzzusätzen ihre SD irreversibel verlieren. Auch er bestätigt 1939, daß der doppelbrechende Anteil das spinnbare Myosin ist (179).

J. W. Mehl (81) errechnet 1938 Teilchengrößen von Myosin. Im gleichen Jahr findet sich ein Artikel über SD und Myosin im Buch von C. L. A. Schmidt (137): "The chemistry of the Amino-Acids and Proteins." Sein Verfasser ist J. T. Edsall. In Ergänzung der Forschungen teilen J. T. Edsall und J. W. Mehl (26) 1940 mit, daß denaturierende Einflüsse auch die SD zum Verschwinden bringen. Im selben Jahr veröffentlicht J. W. Mehl (82) allein eine Arbeit über Muskeleiweiße. Den Einfluß von Adrenylpyrophosphat auf die optischen Eigenschaften des Myosins beschreiben 1941 J. Needham, Shih-Chang-Shen, D. M. Needham und A. S. C. Lawrence (100). Alle diese Messungen finden ihre ausführliche Besprechung in dem Buch von F. Verzàr (167) über die Theorie der Muskelkontraktion. Das Aggregierungsverhalten bei Myosin und Actomyosin studiert mit verschiedenen Dispersionsmitteln M. Mommaerts (90) 1944 in der Strömungstrommel.

R. Signer (146) begründet 1930 die wichtige Funktion der spezifischen Doppelbrechung für kolloide Lösungen auf Grund seiner Messunsungen an organischen Polymerisaten. Die Konstanz dieser Funktion (Doppelbrechung durch Gesamtviskosität mal G) in einer Verdünnungsreihe spricht für eine unveränderte kinetische Einheit. In der gleichen Arbeit findet er für Stärke in Formamid positive und für die negativ eigendoppelbrechende Acetylcellulose in Azeton ebenfalls positive SD.

Die Messung an Eiweißen von G. Boehm und R. Signer (12) 1931, die mit ausführlichen theoretischen Erwägungen und der Beschreibung einer verbesserten Kundt-Zelle verknüpft sind, führen zu einer neuen Systematik der Eiweiße:

Ovalbumin und Myogen zeigen keine SD, sind also kugelige Körper. Ovoglobulin zeigt schon bei kleinen Gradienten maximale OW und muß daher aus überlangen Fäden bestehen. Ebenfalls wird aus den Werten der OW für Gelatine auf kurze Stäbchen und für Myosin auf lange Fäden geschlossen.

Die gleichen Autoren finden 1932 (13), daß Fibrinogen länglich sein muß.

Eine Kapillarapparatur beschreiben 1931 P. A. Thießen und E. Triebel (163), in welcher sie Seifen untersuchen. P. A. Thießen (162) stellt im gleichen Jahr aus den strömungsoptischen Effekten ein Längenwachstum der Seifenmizellen fest. Im Jahre 1932 erscheinen verschiedene grundlegende Theorien:

P. Boeder (11) entwickelt seine im letzten Kapitel besprochene Orientierungstheorie, wobei der OW sich von 45° bei minimaler zu 90° bei maximaler Orientierung verschiebt.

W. Haller (47) behandelt das Problem dreidimensional und räumt dabei Deformationserscheinungen einen großen Platz ein. 1933 messen Wo. Ostwald und H. Erbring (104) kritische Flüssigkeitsgemische, die sie als deformationsanisotrop zur Kontrolle der Hallerschen Theorie empfehlen.

Ebenfalls aus dem Gleichgewicht zwischen Rotationsbewegung und Diffusion leitet W. Kuhn (63) seine Formeln ab. Auch er berücksichtigt mögliche Denhnungserscheinungen (64). 1933 baut er diese Theorien noch weiter aus 65) und gibt, ähnlich P. Boeder, Diagramme des OW in Funktion des Verhältnisses Gradient zu Diffusion an. Zur Bestimmung absoluter Teilchengrößen daraus dient eine ebenfalls von ihm stammende Formel der Diffusionskonstanten.

Für den Experimentator sind Messungen von R. Signer und H. Groß (147) aus dem gleichen Jahre von größtem Wert. Darin werden neben einer genauen Beschreibung der Apparatur (Kundt-Anordnung) die Resultate an Polystyrol und Nitrocellulosen im Zusammenhang mit obigen Theorien eingehend besprochen, wobei sich P. Boeders Theorie am besten bestätigt. Die Fraktionierung von Triacetyl-

cellulose zeigt, daß die von der Orientierungstheorie verlangten Kurven nur bei monodispersen Systemen entstehen.

1933 gelingt es W. N. Takahashi und T. E. Rawlins (157), Tabakmosaikvirus mit Hilfe der SD qualitativ nachzuweisen. Dieselben untersuchen 1937 den Einfluß des pH auf diesen Virus (158).

1938 nehmen M. A. Lauffer und W. M. Stanley (75) ebenfalls die Forschung an Tabakmosaikvirus auf und verbinden diese Arbeit mit einer ausführlichen Diskussion der Theorien der SD. Diese wird senkrecht zum Fluß in einer Kapillare mittels einer Photozelle aufgenommen. Noch im gleichen Jahr beweist M. A. Lauffer (74), daß dieses Protein entweder keine oder nur sehr schwache Eigendoppelbrechung aufweist, da bei Variation des Brechungsindexes des Lösungsmittels die SD verschwindet, wenn man in die Nähe des Brechungsindexes des Virus selbst kommt. Die SD von Tabakmosaikvirus entsteht also auf Grund der Bildung eines Wienerschen Mischkörpers.

J. W. Mehl (81) berechnet 1938 die Teilchengrößen dieses Virus.

Gemeinsam mit Kartoffel-X-Virus wird der Tabakmosaikvirus 1939 auch von Kausche, H. Guggisberg, A. Wißler (57) untersucht. Da beim Verdünnen die SD proportional der Konzentration variiert, währenddem die Orientierungswinkel konstant bleiben, kann man annehmen, daß dabei keine Änderung in der Teilchengröße vorkommt.

In drei weiter unten noch zu besprechenden Arbeiten wird Tabakmosaikvirus von J. R. Robinson (124) 1939 und von H. Guggisberg (46) und A. Wißler (183) 1940 als Modellsubstanz gemessen. Eine Arbeit von T. E. Rawlins (122) über die SD von Tabakmosaikvirus aus dem Jahre 1944 ist noch nicht erhältlich.

Ch. Sadron (127) und Alcock (128) benützen in den Jahren 1933 und 1935 die SD zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung in zweidimensionalen Geschwindigkeitsfeldern.

Stromaeiweiß muß nach Messungen von G. Boehm (14) 1935 mit einem OW von 90° sehr lange Fadengestalt haben und ist sonderbarerweise optisch negativ. Derselbe mißt 1936 auch Polypeptidketten (15) und schreibt 1937 den Fibrinmizellen ebenfalls Fadenform zu (16).

Die Proteinkoagulation verfolgt 1936 A. E. Mirsky (89). Im gleichen Jahr und im darauffolgenden findet H. Pfeiffer (110) und (111) am strömenden Plasma Anzeichen für lange Teilchen. Derselbe beobachtet 1938 (112) die negative SD von Myxomycetenplasmodien. 1940 mißt er an der photographischen Schwärzung die Stärke der negativen SD von Protoplasmatropfen (113).

Ch. Sadron (129, 130) entwickelt 1936 eine Theorie zur SD reiner Flüssigkeiten.

R. Signer (148 und 149) gibt 1936 ausführliche Messungen an Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedenem

Molekulargewicht mit eingehender Besprechung. Der jeder Theorie widersprechende weitere Anstieg der Stärke der Doppelbrechung nach der Sättigung der OW wird durch eine graduelle Streckung erklärt. Eine plötzlich eintretende Streckung an Polystyrol stellt er im gleichen Jahr gemeinsam mit Ch. Sadron (150) fest.

Durch Kombination von Kerr-Effekt mit der SD soll nach A. M. Taylor (159) 1936 zwischen der Orientierungs- und der Deformationstheorie entschieden werden können.

Farwell (29) beobachtet das Auftreten von SD 1937 an einem V_2O_5-Sol-Strahl.

J. Needham und J. R. Robinson (99) untersuchen 1937 die Eiweiße des Hühnereies.

Aus dem Jahre 1937 stammen auch drei Dissertationen, die die SD zum Gegenstand haben. Die Resultate von F. Opderbeck (103) über Acetylcellulose sind wegen des Fehlens jeglicher Angaben über den OW nicht recht zu verwerten. Q. T. Quimby (118) referiert ausführlich alle Theorien und beschreibt in allen Details seinen Rotationsapparat. Mit Hilfe der spezifischen Doppelbrechung kann er die Konzentrationsgrenze bestimmen, von der an beim Ester-Polymeren der Omega-Oxydecacarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff die gegenseitige Hinderung beginnt. Bei positivem Vorzeichen zeigt das strömungsoptische Verhalten Übereinstimmung mit der Orientierungstheorie von W. Kuhn und den Messungen von R. Signer (149) an niedermolekularem Polystyrol: Bei einem OW von 45° steigt die Doppelbrechung linear mit G an. A. J. de Rosset (125) bestimmt am positiv-doppelbrechenden Polymethylmethacrylat in Dioxan aus dem OW nach P. Boeder die Diffusionskonstante und daraus nach W. Kuhn die Länge der Teilchen zu 1500 Å mit dem Molekulargewicht von 50 000. Einige seiner Messungen an dieser Substanz finden ihre Veröffentlichung 1941 (126). Die SD von kolloiden Lösungen behandelt 1937 Ch. Sadron in einer theoretischen Abhandlung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses des Lösungsmittels und der Polydispersität (131) und im Vergleich zu molekularen Flüssigkeiten (132). Der Einfluß des Dispersitätsgrades wird 1938 von ihm formelmäßig erfaßt (133). Zusammen mit H. Mosimann (135) bestätigt er noch im gleichen Jahr durch Messungen an Acetylcellulose, daß bei Polydispersität tatsächlich der theoretische Kurvenverlauf eintritt (z. B. Abnahme des OW bei steigendem G). In einer weitern Veröffentlichung von Ch. Sadron, A. Bonnot, H. Mosimann (134) wird 1938 neben theoretischen Erläuterungen ebenfalls der Einfluß des Dispersitätsgrades am Beispiel von Albumin und Globulin betrachtet, teilweise unter Zusatz von Glyzerin zwecks Viskositätserhöhung. K. Heß, H. Kiesig und W. Philippoff (52) diskutieren 1938 die allgemeinen Grundlagen der SD und messen mittels Plattenschwärzung die

Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols durch strömende Na-Oleat- und sulfosalizylsaure Quecksilbersole.

Die Frage des Zusammenhanges zwischen SD und Strukturviskosität prüfen 1938 W. Buchheim und W. Philippoff (20) an Kollodiumwolle.

Friedelinwachs mißt 1938 M. Meyer (87) in ihrer Dissertation.

Im gleichen Jahr messen R. Signer, T. Caspersson und E. Hammerson (151) das Natriumsalz der Thymonucleinsäure. Es wird ihm ein Längen-Breiten-Verhältnis von 300 : 1 und ein Molekulargewicht von 500 000 bis 1 Million zugeschrieben. Mit demselben Thema beschäftigen sich 1940 J. P. Greenstein und W. V. Jenrette (45), wobei sie auch die reversiblen Effekte bei Salzzusatz studieren.

Neben einer ausführlichen Arbeit über polarisationsoptische Strukturanalyse, in der auch die SD berücksichtigt wird (140), veröffentlicht W. J. Schmidt 1938 auch sein erstes Sammelreferat über polarisationsoptische Messungen aus der Biologie (139). In der Monographie von G. Boehm (18) 1938 steht mit reichen Literaturangaben alles, was über Theorien und Methoden der SD wissenswert ist.

An Bentonitsolen mißt und berechnet J. Langmuir (73) ebenfalls 1938 Relaxationszeiten.

1938 kommt aus dem Signerschen Institut die erste Publikation von H. Nitschmann (101) über den Neutralsalz-Einfluß auf Natriumkaseinat-Lösung. Damit beschäftigt sich auch die Dissertation von H. Guggisberg (46) 1940 sowie eine weitere Publikation aus diesem Jahre von H. Nitschmann und H. Guggisberg (102), in der sich auch Teilchengrößenbestimmungen finden. Aus dem gleichen Institut stammt die Dissertation von W. Fivian (31) 1939, in der allerdings die SD nur theoretisch in einem Nebenkapitel diskutiert ist.

W. Buchheim, H. A. Stuart und H. Menz (21) messen 1939 in einer genau beschriebenen Zylinderapparatur verschiedene Benzolderivate. Die Temperaturabhängigkeit der SD des Benzols selbst bestimmen 1941 E. Winkler und W. Kast (182).

Die Zahl der bestehenden quantitativen Theorien wird durch einen Beitrag von A. Peterlin und H. A. Stuart (108) 1939 erhöht, die das Orientierungsproblem dreidimensional behandeln.

J. R. Robinson (124) zeigt 1939 an einem Modellversuch, wie man sich die Orientierung der Teilchen im Strömungsfeld vorzustellen hat. In einem kombinierten Couette-Viskositäts-SD-Apparat mißt er bei äußerem rotierenden Zylinder Tabakmosaikvirus und Sulfosalizylsäure. Interessante Betrachtungen werden über das gegenseitige Verhältnis von SD und Viskosität angestellt: Einflüsse (Temperatur, Orientierung) auf beide Größen wirken in entgegengesetztem Sinn. Es folgt ein theoretisches Kapitel über die Berechnung der « dissipation energy » beim Richten der Teilchen.

Ausführlich besprochene Methoden für eine bessere Optik bei den SD-Messungen gibt 1939 Y. Björnstahl (10).

Im gleichen Jahr erkennt G. Boehm (17) die positive SD von wässerigen Pektinlösungen als Formdoppelbrechung, da nach G. van Iterson (166) Pektin selbst eine negative Eigendoppelbrechung hat. Von einer zehnprozentigen Lösung an ist Glykogen in Formamid nach G. Boehm (19) 1940 negativ doppelbrechend.

In ihrer Dissertation macht J. T. Horn (55) 1940 eine Messung an Pektin.

Eine ausführliche Beschreibung der «Bestimmung der Form gelöster Makromoleküle mit Hilfe der SD» mit vielen eigenen Messungen an Gelatine, Cellulosederivaten und Tabakmosaikvirus findet sich 1940 in der Dissertation von A. Wißler (183). 1940 setzt auch W. J. Schmidt (141) sein Sammelreferat fort. A. Frey-Wyßling und E. Weber (43) machen 1941 darauf aufmerksam, daß die Apparatedoppelbrechung nicht unter allen Bedingungen einfach von der Gesamtdoppelbrechung abgezählt werden darf. Dieselben (44) bemerken 1942 Koagulationserscheinungen beim Strömen von Karnaubawachslösungen. Die Dissertation von E. Weber (176) aus demselben Jahr zeigt die Verwendung der SD bei der optischen Untersuchung von Pflanzenwachsen. Daselbst findet sich auch die genaue Darstellung einer Eichung der Signerschen Apparatur. A. S. C. Lawrence und J. R. Robinson (76) verweisen 1941 auf eine Apparatur, die es gestattet, gleichzeitig Viskosität und SD zu messen. Messungen damit bestätigen die Haupttheorien der SD.

D. Snellmann und Y. Björnstahl (152) veröffentlichen 1941 Messungen an Metallseifen, Antipolysacchariden, Paraazoxyphenetol, Hämozyanin und als molekulare Flüssigkeiten Alkohole und Benzolderivate. Die Arbeit gibt mit reichlichen Literaturangaben einen historischen Überblick, eine genaue Beschreibung und theoretische Behandlung von Apparatur und Optik. Schließlich wird auch eine komplette Theorie unter Berücksichtigung der Rotations-Diffusion und Polydispersität abgeleitet. Als Fortsetzung messen O. Snellmann und S. Säverborn (153) bei einigen Pektinen die SD. Davon zeigt Apfelpektin den typischen Kurvenverlauf des OW für polydisperse Systeme. Berechnete Molekulargewichte schwanken zwischen 100 000 und 150 000 bei Übereinstimmung der nitrierten und natürlichen Produkte.

W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger (30) untersuchen kolloides Nickelhydroxyd. Die SD-Messungen werden mit nephelometrischen und Viskositätsmessungen verbunden. Aufnahmen im Elektronenmikroskop bestätigen die Auswertungen der Resultate.

Aus dem Jahre 1942 stammt eine kurze Zusammenfassung über Theorien und Methoden der SD mit reichem Literaturverzeichnis von J. T. Edsall (27).

Zwei Dissertationen aus Bern, 1943, untersuchen mit Hilfe der SD die Proteine des Weizenklebers und die Reifungsvorgänge bei Cellulosexanthogenatlösungen. Die erste ist von F. Knapp (58) und die zweite von W. Meyer (88). Seine Teilchengrößen-Bestimmungen nach Sadron und Peterlin-Stuart geben zu kleine Werte gegenüber denen aus Viskositätsmessungen und röntgenometrischen Bestimmungen. Ebenfalls 1943 findet man bei H. Mosimann (91) Vergleiche von nach verschiedenen Methoden ermittelten Teilchengrößen bei Nitrocellulose.

W. und H. Kuhn (70) geben 1944 quantitative Beziehungen zwischen SD und der Wanderungsdoppelbrechung im elektrischen Feld.

Dieselben (67) leiten bei einer Betrachtung über das Aufrollen von Fadenmolekülen in strömender Lösung Formeln für Viskosität und SD ab. Zu ähnlichen Resultaten kommen 1944 J. Hermann (50, 51) und H. A. Kramers (61). Der erste betont die Notwendigkeit der Messung von absolut monodispersen Systemen zur Prüfung der Theorien.

In der Ausgabe des Kolloidchemischen Taschenbuches von 1944 stammt das kurze Kapitel über SD von H. Zocher (59). A. Peterlin und M. Samec (109) können 1944 in einer Kapillaranordnung an Stärkesubstanzen keine SD feststellen. Aus der Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur berechnen sie das Achsenverhältnis der Teilchen zu kleiner als 9. Im Gegensatz dazu schließt W. Pilnik 1945 (116) an relativ konzentrierten Stärkesolen auf Grund des negativen Vorzeichens auf den Assoziationstypus. Daneben bespricht er das strömungsoptische Verhalten von Pektin und Caruba.

W. Kuhn (71) publiziert 1945 in einer Zusammenfassung des statistischen Problems der Gestalt fadenförmiger Moleküle wiederum genaue Formeln für Stärke der SD und für OW. Dabei berücksichtigt er Dehnung, Entknäuelung und die Spezialfälle von nicht ganz und völlig durchspülten Knäueln. Als letzte Arbeit beim Abschluß dieses Berichtes präsentiert sich die Dissertation von O. Wälchli (175), worin dieser mit Hilfe von SD-Messungen bei der Einlagerung von Kongorot in Cellulose eine Anordnung parallel der Faserachse nachweist.

Nachtrag: Einige erst nach Abschluß dieser Übersicht zugänglich gewordene neuere Arbeiten seien noch kurz erwähnt.

E. A. Hauser und D. R. Dewey (188) benützen 1939 eine einprozentige Suspension von Bentonit in Wasser, um mit Hilfe der SD das Eintreten der Turbulenz festzustellen. Zum gleichen Zweck verwendet 1945 A. M. Binnie (189) Benzopurpurinsol.

M. Gerendas (190) beschreibt 1940 einen einfachen Kapillarapparat zur Untersuchung der SD. Darin kann 1945 J. Thaureaux (191) an Kollagenlösung SD feststellen.

In Fortsetzung einer noch nicht erhältlichen Arbeit bestimmen 1945 J. F. Forster und J. T. Edsall (192) die Länge des Zeinmoleküles

zu 300—400 Å. Diese Zahlen, die aus SD-Messungen berechnet wurden, stimmen gut überein mit Werten aus Viskosität und aus Sedimentations- und Diffusionskonstanten.

Ebenfalls 1945 teilt W. C. Price (193) mit, daß « Southern Bean »-Mosaikvirus nicht strömungsdoppelbrechend ist. Auch die Sedimentations- und die Diffusionskonstanten lassen nicht auf längliche Teilchen schließen. Diese Arbeiten bestätigen und verallgemeinern die Aussage von T. Svedberg (194) aus dem Jahre 1943, wonach bei Cellulose und bei Cellulosederivaten die quantitative Auswertung von Messungen im Strömungstopf und in der Ultrazentrifuge gut übereinstimmbare Resultate liefert.

S. Gard, O. Snellmann und H. Tyrén (195) zeigen 1945 ebenfalls, daß bei einem Nucleoprotein in Übereinstimmung mit anderen Messungen die SD-Methode die richtigen Längenwerte berechnen läßt, während die Auswertung des elektronenmikroskopischen Bildes total falsche Vorstellungen vermittelt.

In einer noch nicht erhältlichen Arbeit von Zvetkov und Frismann (196) 1945 sollen Knickpunkte in den SD-Gradient-Kurven bei Polyisobutylenen eine Theorie von Frenkel (197) aus dem gleichen Jahr über das Zerreißen von Makromolekülen im Strömungsfeld bestätigen. J. Rehner jr. (198) macht ebenfalls 1945 darauf aufmerksam, daß es sich um zufällige Übereinstimmungen handeln muß, da erstens in der von uns noch nicht eingesehenen Ableitung von Frenkel das Hookesche Gesetz falsch angewendet sei und zweitens der von Zvetkov und Frismann eingesetzte Polymerisationsgrad nach Staudinger nicht stimmen könne.

1946 setzen W. Kuhn und H. Kuhn (199) ihre bedeutenden theoretischen Betrachtungen über SD und Viskosität unter Einbezug der beschränkt freien Drehbarkeit von Fadenmolekülen fort.

Auch einige ältere Arbeiten seien hier noch nachträglich erwähnt.

Im Gegensatz zu späteren Befunden (88) kann O. Faust (200) 1927 an Cellulosexanthogenatlösungen keine SD entdecken.

1929 teilen R. Bradfield und H. Zocher (201) mit, daß im Gegensatz zu gewissen Tonen die SD eines Bentonits negativ ist. Durch Elektrodialyse gelingt es, ein positives optisches Vorzeichen zu erhalten. Im gleichen Jahr bestätigt A. v. Buzagh (202) diesen Befund. Auch wenn Alkalien und Erdalkalien durch gewöhnliches Auswaschen entfernt werden, gelingt es, die SD reversibel von negativen in positive Werte überzuführen.

Das Buch von H. Staudinger über «Organische Kolloidchemie» (203) enthält in der Ausgabe von 1941 ein kleines Kapitel über die SD. Auch W. Philippoff (204) widmet in seinem Werk über die « Viskosität der Kolloide » aus dem Jahre 1942 der SD eine ausführliche Behandlung unter Berücksichtigung sämtlicher Strömungstheorien.

II. Die Pektinstoffe.

1. Allgemeines über Pektin.

Nach neuesten Forschungen (143) kann man Pektin als teilweise mit Methylalkohol veresterte Polygalacturonsäure bezeichnen. Die wahrscheinlich α-glucosidische Bindung zwischen den einzelnen Galacturonsäureringen ist noch nicht ganz sichergestellt (77, 78). Als Zellwandsubstanz sind Pektinstoffe im Pflanzenreich weit verbreitet. Ihre Eigenschaft, bei geeigneten Zusätzen wasserreiche Gele zu bilden, ist die Hauptgrundlage der ausgedehnten wirtschaftlichen Verwertung.

Schon das Geliervermögen (54) spricht für Makromoleküle. Die vielen Viskositätsmessungen, besonders die ausgedehnten Untersuchungen von H. Deuel und F. Weber (23) sprechen für eine Fadenform dieser Makromoleküle. Dieser Befund wird weiter verstärkt durch die Tatsache der Spinnbarkeit von Pektinlösungen und von Röntgenaufnahmen der Fäden (166 und 205).

Die Ansichten über den hochpolymeren Bau des Pektins werden weiterhin durch Untersuchungen in der Ultrazentrifuge (156) und die polymerhomologen Umsetzungen in Nitro- und Acetylpektin (49) sowie durch Ultrafiltration (83) gestützt.

Messungen der SD sind bis jetzt nur spärlich und ohne systematisches Eingehen auf die Besonderheiten des Pektinmoleküles erfolgt (17, 55, 116 und 153).

Als Nomenklatur wird die in der amerikanischen Literatur übliche verwendet. Danach ist « Pektin » die Bezeichnung für die mehr oder weniger stark veresterte Polygalacturonsäure. Die Salze des Pektins heißen « Pektinate ». Unter « Pektinsäure » versteht man das total verseifte Produkt, dessen Salze als « Pektate » bezeichnet werden.

2. Charakterisierung des Pektins.

Zur vollständigen Kennzeichnung eines reinen Pektins gehört die Angabe des Molekulargewichtes (Polymerisationsgrades) und des Veresterungsgrades.

a) Das Molekulargewicht kann prinzipiell nach einer der vielen Methoden, die für Makromoleküle ausgearbeitet worden sind (siehe Einleitung), bestimmt werden. Schneider und H. Fritschi (142) haben es mit Hilfe von Viskositäts- und osmotischen Messungen zu Werten von 30 000 bis 200 000 berechnet. Auf Grund von SD-Messungen wurde von Snellmann und Säverborn (153) für Zitronenpektin ein Molekulargewicht von 136 000 und für Apfelpektin ein solches von 96 000 angegeben. Solange aber noch keine gut fraktionierten Produkte zur Messung vorliegen, ist auch keine exakte Bestimmung möglich. Immerhin zeigen die ausführlichen Viskositätsmessungen von H. Deuel

(22), daß diese Größe für die Kettenlänge charakteristisch ist. Wir haben deshalb in vorliegender Arbeit die Pektine immer mit Hilfe der Viskosität beschrieben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich nach folgenden Messungen um ein polydisperses System handelt: Fraktionierte Fällung (142), Ultrazentrifuge (136), Ultrafiltration (83). Daher gibt die Viskosität nur Mittelwerte.

b) Der Veresterungsgrad zeigt an, wieviel Prozente der Gesamt-Carboxylgruppen durch Methylalkohol verestert sind. Um in Übereinstimmung mit den Benennungen in der noch mehrfach zu erwähnenden Dissertation von H. Deuel (22) zu bleiben, wird der Veresterungsgrad immer als Äquivalentgewicht[1] angegeben. Diese Größe entspricht der Menge Pektin in Grammen, die ein Äquivalent freier Carboxylgruppen besitzt. Pektinsäure hat demnach ein Äq.G. von 176. Das der üblichen fabrikmäßig hergestellten Pektine schwankt um Werte zwischen 300 bis 1000. Theoretisch geht das Äq.G. bis zum Werte unendlich bei vollkommener Veresterung. Zur Bestimmung des Äq.G. hat H. Deuel eine besonders einfache Titrationsmethode beschrieben. Natürlich stellt auch das Äq.G. einen Durchschnittswert dar; die einzelnen Makromoleküle können verschieden stark verestert sein.

c) Fraktionierung: Eine gute Fraktionierung von Pektinen nach der Fällungsmethode bietet beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten, da sich die einzelnen Moleküle eines Präparates sowohl in bezug auf die Kettenlänge wie auf den Veresterungsgrad unterscheiden. Will man monodisperse Systeme erhalten, stört die ungleiche Empfindlichkeit verschieden stark veresterter Pektine auf das Fällungsmittel ganz beträchtlich. Eine Selektionierung auf Grund des Äq.G. wird anderseits fast verunmöglicht durch die Tatsache, daß auf Grund ihres höheren Polymerisationsgrades niederveresterte Pektine mit den hochmethylierten ausfallen. Eine Fraktionierung wurde deshalb nur einmal zur besseren Beobachtung der OW ausprobiert.

III. Methoden und Material.

1. Apparatives und Methodik.

A. Die Strömungsdoppelbrechung.

a) Der Strömungstopf (s. Schema Figur 1).

Es wurde das von R. Signer und H. Groß (147) in allen Einzelheiten beschriebene Modell verwendet. Trotz doppelter Vergoldung hat sich Messing nicht bewährt, da wegen des Kupfers die Pektinpräparate regelmäßig auskoagulieren. Daher wurde ein gleicher Topf von der Firma Haller, Bern, aus einem Chrom-Nickel-Stahl hergestellt, der diesen Nachteil nicht mehr aufweist. Die Fensterchen

[1] in Zukunft Äq. G.

können mit Zementit oder bei Verwendung organischer Lösungsmittel mit Wasserglas festgekittet werden.

Die Maße sind wie folgt:

Radius des Rotors Ri	24,735 mm
Innerer Radius des Stators Ra . . .	24,985 mm
Spaltbreite d	0,250 mm
Höhe des inneren Hohlraumes h . .	46,500 mm.

b) Antrieb und Geschwindigkeitsmessung. Mit Hilfe eines Synchronmotors und eines Übersetzungssystems können die gewünschten Umdrehungszahlen erreicht werden. Vom Motor wird die Tourenzahl über das Übersetzungssystem mittels einer endlosen Schnur auf den Rotor übertragen (Spannerrolle). Von dort geht eine ähnliche Verbindung an ein von der Firma N. Zivy (Basel) konstruiertes Tachometer, welches auf Umdrehungen pro Minute geeicht ist. Die maximale Umdrehungszahl beträgt 5000 Umdrehungen pro Minute.

c) Temperaturkonstanz. Diese wird erreicht mit Hilfe eines Ultrathermostaten, der pro Minute 40 Liter Wasser durch den Kühlmantel der Strömungstrommel pumpt. Dadurch kann die Temperatur auf $^1/_{10}{}^\circ$ genau konstant erhalten werden. Alle Messungen werden bei 20° C durchgeführt.

d) Der Geschwindigkeitsgradient läßt sich nach folgender Formel berechnen (129):

$$G = 2\,\pi \cdot Us \cdot Ri/d = 2\,\pi \cdot U_M \cdot Ri/60 \cdot d \qquad Us = \text{Umdrehungen/Sek.}$$
$$U_M = \text{Umdrehungen/Min.}$$

Durch Einsetzen der weiter oben angegebenen Werte erhält man den Faktor 10,35, mit welchem multipliziert die Umdrehungen pro Minute den von den Apparatendimensionen unabhängigen Geschwindigkeitsgradienten G ergeben (sec^{-1}). Die experimentelle Nachprüfung dieser vereinfachten Formel führte R. Signer (146) durch. Er nahm die SD als Funktion der Umdrehungszahl bei verschiedenen Innenzylindern auf. Nach Umrechnen auf den Gradienten fielen alle Werte auf eine Kurve.

e) Turbulenz. Nach G. J. Taylor (160) gibt es einen kritischen Wert von G, bei welchem Turbulenz eintritt. Die Formel lautet:

$$Us = \frac{\eta^{abs}}{\varsigma} \cdot \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{Ra + Ri}{2\,P\,Ri^2\,d^3}} \qquad \eta^{abs} = \text{Visk. in g cm}^{-1}\,\text{sec}^{-1}$$
$$\varsigma = \text{Dichte}$$
$$P = 0{,}0571\,(1 - 0{,}652 \cdot d/Ri) + 0{,}00056\,(1 - 0{,}652 \cdot d/Ri)^{-1}.$$

Bei Annahme einer Dichte von 1 und einer absoluten Viskosität von 0,03 Poise für eine ca. 0,2prozentige Pektinlösung, sollte nach der Formel bei G = 19 600 Turbulenz eintreten. Das ist auch der Wert, wo bereits starkes Schäumen weitere Messungen verunmöglichte. Allerdings

kann nach Wo. Ostwald (165) besonders bei Solen mit stäbchenförmigen Kolloiden schon vor dieser berechneten Geschwindigkeit Turbulenz auftreten.

f) Die Optik ist die übliche eines Reichertschen Polarisationsmikroskopes, auf dessen Drehtisch die Strömungstrommel aufgeschraubt werden kann.

Als Kompensation wird nach Sénarmont eine $\lambda/4$-Glimmerplatte eingeschoben, wobei ein Halbschattenkeil nach Macé de Lépinay die Empfindlichkeit der Ablesungen beträchtlich erhöht. Das monochromatische Licht für den orthoskopischen Strahlengang liefert eine Natrium-Dampflampe für die Wellenlänge von 5890 Å. Das $\lambda/4$-Glimmerplättchen ist eigentlich für eine Wellenlänge von 5500 Å berechnet. Dieser geringe Fehler wird aber in Kauf genommen, um einen Vergleich zu anderen, mit der gleichen Lichtquelle gemessenen Arbeiten zu haben.

g) Die Doppelbrechung berechnet sich dann nach Sénarmont mit der Formel:

$$n\gamma - n\alpha = \alpha \cdot \lambda/180 \cdot h,$$ wobei α = Analysatordrehung in Graden

λ = Wellenlänge des Lichtes

h = Schichthöhe.

Durch Einsetzen ergibt sich:

$$\text{Analysatordrehung} \cdot 0{,}0704 = (n\gamma - n\alpha)\, 10^{+6}\, h$$

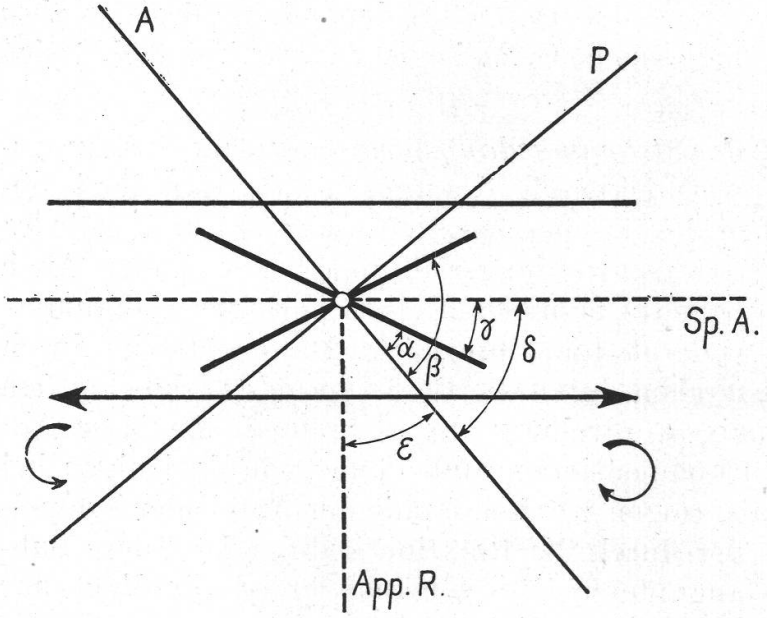
Man kann sich fragen, ob die optische Aktivität der Lösungen nicht einen Einfluß auf die so gemessene Doppelbrechung hat. Diese ist aber sehr klein und kann deshalb nach O. Wiener (180) vernachlässigt werden.

h) Die Meßmethodik der Strömungsdoppelbrechung. Der Strömungstopf ist auf dem drehbaren Objekttisch so aufgeschraubt, daß der beobachtete Spalt beim Drehen des Tisches parallel, senkrecht und in jeder Zwischenlage zur Polarisatorschwingungsrichtung liegen kann. Auch bei ruhender Flüssigkeit bemerkt man schon einen geringen Gangunterschied, die sogenannte Apparatedoppelbrechung. Diese entsteht durch die Anisotropie der Fensterchen durch die Reflexion des Lichtes an den Zylinderwänden. Die Analysatordrehung, die es braucht, um diese Apparatedoppelbrechung zu kompensieren, muß immer von derjenigen bei rotierender Flüssigkeit abgezogen werden, damit der Anteil der Doppelbrechung erhalten wird, der durch die Rotation bedingt ist. Diese Subtraktion verschiedener Gangunterschiede voneinander ist allerdings nur innerhalb gewisser Grenzen statthaft (43).

Man geht also so vor, daß man bei den verschiedenen G die Differenz der Analysatordrehwinkel bei Ruhe und Bewegung in Abhängigkeit verschiedener Tischwinkel aufträgt, und erhält dabei eine sin-Kurve (z. B. Figur 5). Der Schnittpunkt der sin-Kurve mit der Abszissenachse

entspricht der Auslöschstellung beim Kristall. Die maximale Elongation der sin-Kurve ergibt dann in Analysatorgraden die Doppelbrechung, da sie gerade um 45° gegenüber der Auslöschstellung entfernt ist (Diagonalstellung beim Kristall). Um den Orientierungswinkel aus der Auslöschstellung ableiten zu können, muß die Lage der Spaltachsen zu den Polarisationsebenen auf Grund der Gradeinteilung des Objekttisches bekannt sein. Das bedingt eine Eichung der Apparatur.

i) Die Apparateeichung ist in allen Einzelheiten bereits in der Dissertation von E. Weber (176) beschrieben worden. Sie beruht auf der Bestimmung des Winkels zwischen dem Apparatenradius und der Schwingungsebene des Analysators. Wie aus der Figur 4 hervorgeht, ist dies der Komplementärwinkel zum Winkel zwischen dieser und der Spaltachse. Die Richtung der Spaltachse hinwiederum ist leicht zu bestimmen. Aus Figur 4 geht sie deutlich hervor als Winkelhalbierende der Differenz der Auslöschwinkel bei Links- und bei Rechtsrotation. Der so ermittelte Winkel zwischen Spaltachse und Auslöschstellung plus die nötigen Tischdrehgrade (zur Auslöschung bei Rechtsrotation) gibt also den Winkel zwischen Spaltachse und Analysator. Damit ist die Eichung durchgeführt, wie sie hier an einem Beispiel gezeigt wird. Die Symbole gelten für Figur 4 und dienen zum besseren Verständnis. Die Zahlen beziehen sich auf ein durchgemessenes Beispiel an einer 0,33prozentigen Na-Pektatlösung.



Figur 4.
Schematische Darstellung der Lage der Teilchen bei Links- und Rechtsrotation in bezug auf Spaltachse, Apparatenradius und Schwingungsrichtungen der Nicols.

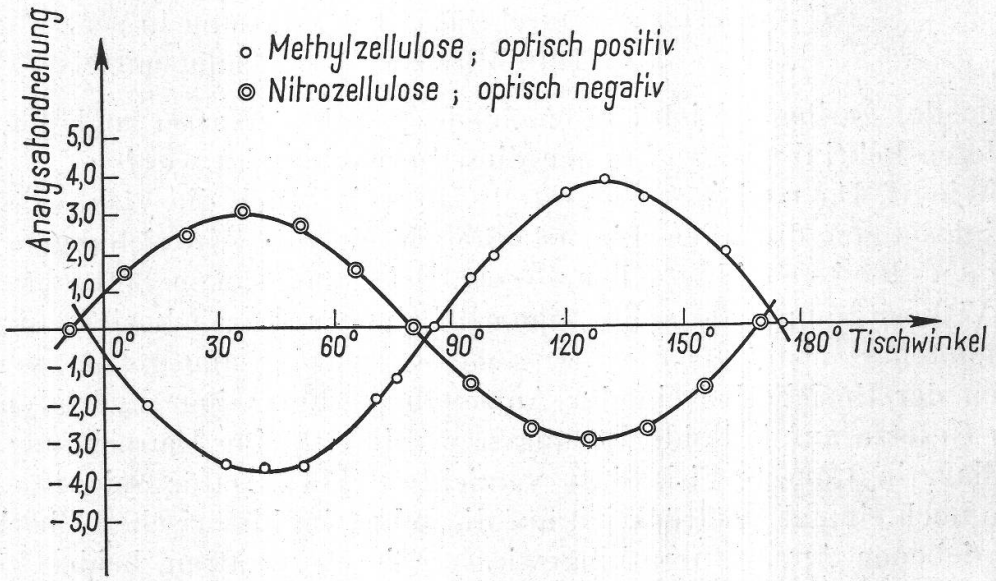
Auslöschwinkel Rechtsrotation	Auslöschwinkel Linksrotation	Winkelhalbierende der Differenz	Winkel zwischen Spaltachse und Analysator
2 Grad (α)	57 Grad (β)	27,5 Grad (γ)	29,5 Grad (δ)

Demzufolge ist der Winkel zwischen Apparatenradius und Schwingungsebene des Analysators 90 —29,5 = 60,5 Grad (ε).

Bei Rechtsrotation berechnet man also den Orientierungswinkel durch Addition des Tischwinkels bei Auslöschung (Schnittpunkt der sin-Kurve mit der Abszissenachse) zu 60,5° ($\alpha + \varepsilon$).

Bei den verschiedenen G variieren die so berechneten Eichungswinkel ein wenig; man muß deshalb einen Durchschnittswert aus mehreren Messungen berechnen.

k) Das Vorzeichen. Es kann natürlich nach den üblichen kristallographischen Methoden mittels eines Gipsplättchens oder der Richtung der Analysatordrehung bestimmt werden. Am bequemsten und zuverlässig ersieht man es aber aus der Verschiebung der sin-Kurve, die sich ergibt, je nachdem, ob $n\gamma$ (+) oder $n\alpha$ (—) parallel der Teilchenlängsachse läuft. Zur Illustration dienen zwei solche sin-Kurven in Figur 5. Die erste bezieht sich auf eine wäßrige, 0,37prozentige Lösung von Methylcellulose, die positiv doppelbrechend ist. Die zweite zeigt die Verhältnisse bei einer negativ doppelbrechenden 0,2prozentigen Lösung von Nitro-Cellulose in Azeton.



Figur 5.
Sin-Kurven bei positiver (Methylcellulose) und negativer (Nitrocellulose) Strömungsdoppelbrechung.

l) Die Fehlergrenze hängt hauptsächlich von der Empfindlichkeit und der Ermüdung des Auges ab. Im Laufe der vielen Messungen wurde festgestellt, daß alle Resultate innerhalb eines Fehlers von 0,3° Analysatordrehung reproduzierbar sind. Bei der Feststellung des Orientierungswinkels hängt natürlich der Fehler ganz davon ab, wie stark der zu kompensierende Gangunterschied ist, da man ja den Schnittpunkt der

sin-Kurve mit der Abszissenachse bestimmen muß. Demzufolge wird der Fehler auch bei zunehmendem G kleiner. Allgemein läßt sich etwa sagen, daß die Grenze für zuverlässig meßbare sin-Kurven, wo der Fehler des Durchstichpunktes nicht größer als 2 Grade sein soll, bei Kurven von 1,5° Analysatordrehung als maximale Elongation liegt. Das entspricht einer Doppelbrechung von $0{,}1056 \cdot 10^{-6}$.

B. Die Viskosität.

Zur Messung der Viskosität wird für sämtliche Untersuchungen ein Ostwald-Viskosimeter verwendet, das in einer von oben erwähntem Thermostaten mit Wasser von 20,0° C beschickten Glaswanne angebracht ist. Die Messungen werden mit je 5 ccm durchgeführt, wobei für diese Menge ein Wasserwert von 65,6 sec gilt. Bei dieser Durchflußzeit für Wasser erübrigt sich jede Korrektur.

Die Viskosität wird jeweilen vor und nach dem Strömen geprüft, um auch eine Kontrolle zu haben, ob während des Strömens keine Veränderung der Lösungen eingetreten ist.

Zur Charakterisierung der Viskosität wird ausschließlich die Größe ηsp angegeben. Sie ist so definiert:

$$\eta sp = \frac{\eta' - \eta o}{\eta o} \qquad \begin{array}{l} \eta' = \text{Durchflußzeit der Lösung in sec} \\ \eta o = \text{Durchflußzeit des Lösungsmittels.} \end{array}$$

Wegen der geringen Dichteunterschiede zwischen Wasser und den verwendeten Pektinlösungen können diese vernachlässigt werden.

Wie H. Deuel (22) festgestellt hat, zeigt auch die Viskosität von Pektinlösungen die allen Linearkolloiden eigenen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Bei gemeinsamen Betrachtungen von Viskosität und SD sollte eigentlich immer die Viskosität für den bestimmten G, bei dem die SD gemessen wurde, angegeben werden. Wegen der Unsicherheit in der Anwendung allgemeiner hydrodynamischer Gesetze auf kolloide Lösungen wurde auf eine Umrechnung von Kapillar- in Couette-Viskosität verzichtet (114). Dafür sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich auf die schon im historischen Überblick beschriebenen Apparaturen hingewiesen, die es gestatten, beide Größen gleichzeitig zu messen. Solche Apparate (76, 95, 42, 124) bieten große Möglichkeiten, da damit neben der SD gleichzeitig auch die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bestimmt werden können.

2. Material.

A. Pektin.

a) Reinigung. Die von der Firma Unipektin AG. in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Fabrikpektine werden nach folgendem Schema gereinigt: Ein mehrfaches Umfällen mit Alkohol-Salz-

säure (1 ccm konz. Salzsäure auf 100 ccm Alkohol) aus wäßriger Lösung soll die noch vorhandenen Hemicellulosen entfernen. Der Niederschlag wird dann auf der Nutsche mit Alkohol frei von Chlorionen gewaschen, mit Äther vom Alkohol befreit und im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

b) Chlordioxyd-Behandlung. Zur weiteren Säuberung und insbesondere zur Entfernung der die Lösung dunkel färbenden Gerbstoffe werden die Präparate noch in alkoholischer Suspension mit 1prozentigem Chlordioxyd behandelt. Dieses greift Pektin nicht an (106), baut aber die Gerbstoffe ab. Durch Alkoholwäsche läßt es sich quantitativ entfernen. Die so erhaltenen Produkte sind schneeweiß.

c) Elektrodialyse. Wo diese verwendet wird, findet das Modell von Brintzinger für 110 Volt Gleichstrom Anwendung. Der Ampère-Abfall wird mit Hilfe eines « Normameters » jede Stunde beobachtet. Nach vier Stunden Stromkonstanz wird die Dialyse jeweilen unterbrochen. Als Lösung lassen sich nur Pektine elektrodialysieren, Pektate fallen dabei als unlösliche Pektinsäure aus.

d) Ultrazentrifugieren. Eine hartnäckige Trübung, wahrscheinlich von Kieselgurteilchen herrührend, die durch die feinsten Filter läuft, läßt sich ohne weiteres in der Ultrazentrifuge bei 35 000 Umdrehungen pro Minute entfernen. Für ca. 1prozentige Lösungen ist eine Zentrifugierzeit von 6—8 Stunden notwendig.

e) Bestimmung von Konzentration und Äq.G. An Stelle der umständlichen Bestimmung der Decarboxylier-Kohlensäure und des Methoxylgehaltes wird eine Titrationsmethode verwendet. Dafür muß das Pektinpräparat allerdings total säure- und alkalifrei sein. In der Lösung oder der Suspension im Alkohol werden zuerst mit n/10 Natronlauge die freien Carboxyle titriert. Dann wird mit einem Überschuß an Natronlauge unter Luftabschluß wegen der Kohlensäure bei Zimmertemperatur während mehreren Stunden verseift und der Verbrauch an Natronlauge durch Rücktitration mit n/10 Schwefelsäure bestimmt. Es seien x die zuerst verbrauchten Äquivalente an Lauge (entsprechend den freien Carboxylgruppen in Äquivalenten) und y die zur Verseifung verbrauchte Menge Natronlauge ebenfalls in Äquivalenten. Da diese der Anzahl veresterter Carboxylgruppen entspricht, berechnet sich die Menge Pektin in Gramm wie folgt:

$$(x \cdot 176 + y \cdot 190)\ \text{g}.$$

176 ist ja das Molekulargewicht eines Galacturonsäureanhydrid-Bausteines und 190 dasjenige seines Methylesters. Das Äq.G. berechnet sich dann nach der folgenden Formel:

$$\text{Äq.G.} = \frac{x \cdot 176 + y \cdot 190}{x}$$

Als Indikator wird auf Grund elektrometrischer Pektintitration Bromthymolblau ausgewählt.

f) Herstellung von Na-Pektat. Dazu wird Pektin heterogen in alkoholischer Natronlauge verseift und dann auf der Nutsche mit Alkohol auf NaOH-Freiheit ausgewaschen.

g) Fraktionierung. Um eventuelle Einflüsse auf den Orientierungswinkel besser beobachten zu können, wird in einem Fall das Präparat einer groben Fraktionierung unterworfen. Dazu wird das Pektin gelöst, mit Alkohol gefällt und der Niederschlag in 40prozentigem Alkohol tagelang geschüttelt. Damit sollen die niederstmolekularen Anteile herausgelöst werden. Nach Abzentrifugieren und gutem Absaugen des Niederschlages wird er in Wasser gelöst und aus der wäßrigen Lösung durch langsames Zutropfen von absolutem Alkohol der höchstmolekulare Anteil herausgefällt. Das in der Lösung verbliebene, nun einheitlichere Pektin wird nach Filtration erneut mit Alkohol gefällt und kann nun zu beliebiger Konzentration wieder gelöst werden.

B. Caruba (Johannisbrotkernmehl).

Um verschiedene Beobachtungen an Pektinen besser diskutieren zu können, werden auch Messungen an Caruba als Modellsubstanz unternommen. Es handelt sich dabei um eine Hemicellulose noch unabgeklärter Konstitution, welche aus vorwiegend Mannose- und Glucoseanhydrid-Bausteinen besteht. Sie ist wasserlöslich. Die außerordentlich hohen Viskositäten und auch das Verhalten in der Strömungstrommel (124) sprechen für eine Fadenform der Moleküle. Da Caruba außerdem keinen ionogenen Charakter hat, eignet es sich besonders als Gegenstück zu Pektin. Als Caruba-Hemicellulose wird der mit Alkohol-Salzsäure umgefällte und mit Alkohol gesäuberte wasserlösliche Teil des technischen Produktes « Vidogum A » (Vidigo AG., Zürich) verwendet.

IV. Eigene Messungen.

1. Das strömungsoptische Verhalten des Pektins; Einfluß der Konzentration.

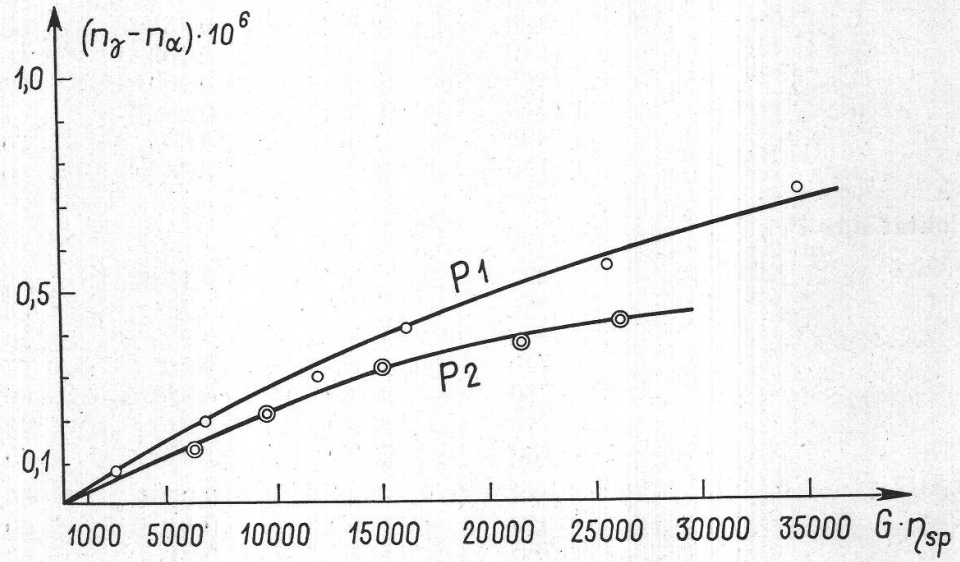
Um in das erwünschte Konzentrationsgebiet zu gelangen, in welchem sich die Teilchen möglichst wenig gegenseitig beeinflussen, werden Verdünnungsreihen hergestellt und durchgemessen. Diese sind allerdings nach unten durch die abnehmende Deutlichkeit des Effekts begrenzt. Das Verdünnen geschieht wegen der Kontraktion immer durch Auffüllen von Meßkölbchen.

Das Durchmessen einer Verdünnungsreihe gestattet auch zu prüfen, ob das Gesetz der spezifischen Doppelbrechung von R. Signer (146) zutrifft. Als spezifische Doppelbrechung gilt :

$$(n\gamma - n\alpha)\,sp = \frac{n\gamma - n\alpha}{G \cdot \eta sp}$$

Sie soll eine konzentrationsunabhängige Materialkonstante sein. Ihr Zutreffen bedeutet vor allem, daß in den gemessenen Bereichen immer dieselbe kinetische Einheit vorliegt und keinerlei Aggregierungen oder Desaggregierungen auftreten. In vielen Messungen hat R. Signer diese Relation bestätigt. Ihr Zutreffen für das undissoziierte Caruba wurde schon früher geprüft (116). Theoretisch vermag diese Relation nicht ganz zu befriedigen. Es wurde deshalb auch wiederholt darauf hingewiesen (118, 124), daß an Stelle von η_{sp}, η_0 stehen müßte, wobei aber sofort alle Signerschen Messungen dieser Funktion nicht mehr gehorchen würden.

Im folgenden wird je eine Verdünnung eines Pektins, eines Natriumpektates und eines solchen unter Kochsalzzusatz angegeben. Werden in der graphischen Auswertung der Resultate auf der Abszisse anstatt G, $G \cdot \eta_{sp}$ aufgetragen, so fallen für jede Konzentration die Werte auf die gleiche Kurve, wenn das Gesetz der spezifischen Doppelbrechung zutrifft. Deshalb ist in den Figuren 6, 7 und 8 gerade diese Darstellungsart zur Anwendung gekommen.



Figur 6 a.
Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von Gradient mal spezifische Viskosität für 2 verschiedene Konzentrationen desselben Pektins (Tabelle 1).

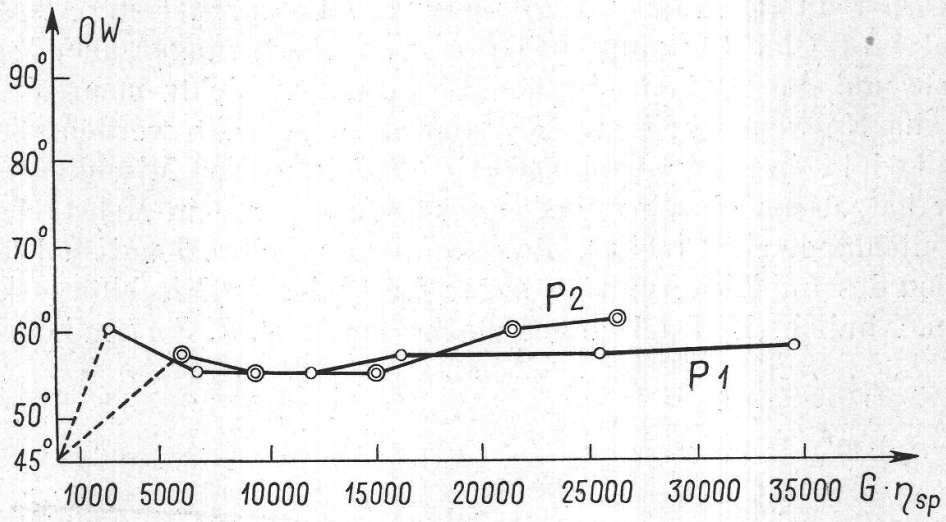
Tabelle 1.
Verdünnungsreihen bei Pektin und Natriumpektat mit und ohne NaCl-Zugabe.

Präp. Konz. %	ηsp	G	$G\eta sp$	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
Pektin Äq. G. 555					
P_1 0,279	2,40	984	2 360	0,070	60,5
		2 745	6 600	0,19	55,5
		4 970	11 920	0,295	55,5
		6 730	16 160	0,407	57,5
		10 680	25 600	0,547	57,5
		14 400	34 600	0,718	58,5
		20 700	49 700	0,915	58,5
P_2 0,1395	1,03	5 850	6 025	0,1266	57,5
		9 220	9 490	0,211	55,5
		14 500	14 930	0,316	55,5
		20 700	21 300	0,372	60,5
		25 400	26 190	0,421	61,5
Na-Pektat in 0,05 n NaCl.					
2 (a) 0,3317	0,384	983	378	0,2395	60,5
	—	1 710	656	0,408	62,5
	0,49	2 745	1 055	0,472	65,5
	nach der	5 020	1 930	0,644	65,5
	Messung	7 970	3 060	0,809	70,5
		12 420	4 770	0,880	70,5
		16 580	6 360	0,950	70,5
3 (a) 0,1658	0,1662	983	163	0,070	60,5
	—	1 760	292	0,155	60,5
	0,25	3 210	533	0,169	60,5
	nach der	6 725	1 118	0,260	65,5
	Messung	10 710	1 780	0,288	67,5
		14 400	2 390	0,338	70,5
		17 150	2 850	0,366	80,5
Na-Pektat aus Pektin.					
(1) 0,6625	1,084	393	427	0,1126	60,5
		621	674	0,151	60,5
		983	1 067	0,253	60,5
		1 710	1 885	0,365	57,5
		3 780	4 100	0,538	60,5
		7 870	8 540	0,845	63,5
		14 130	15 320	1,055	65,5
(2) 0,3317	0,52	983	511	0,0704	60,5
		2 020	1 050	0,1408	60,5
		3 780	1 965	0,2112	60,5
		5 800	3 016	0,2816	62,5
		7 870	4 090	0,3520	63,5
		10 670	5 550	0,3900	62,5
(3) 0,1658	0,27	2 030	548	0,0704	60,5
	—	5 840	1 577	0,1408	60,5
	0,49	9 160	2 480	0,1620	60,5
	nach der	14 400	3 890	0,2112	65,5
	Messung				

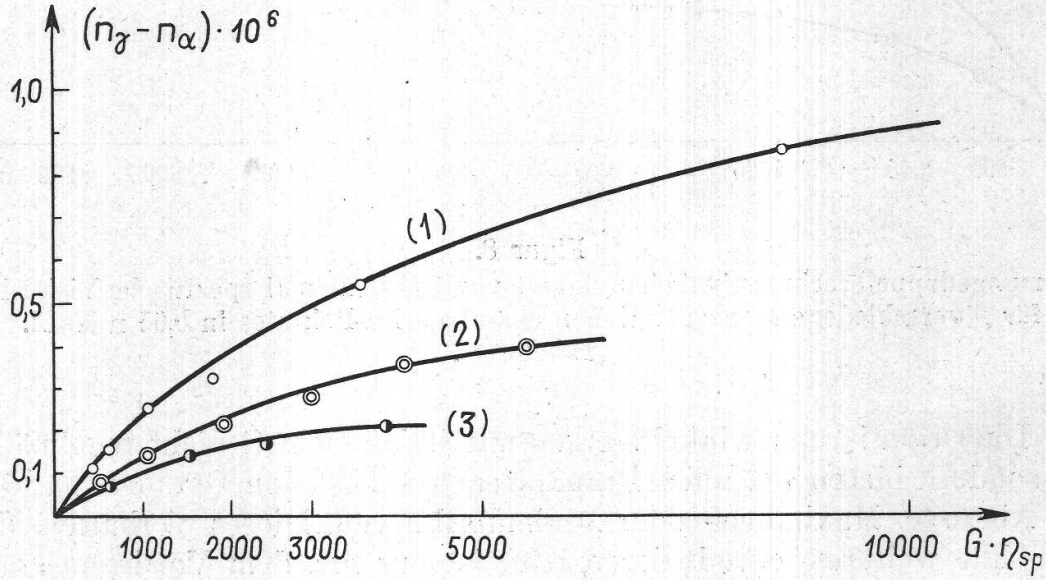
Pektinlösungen erweisen sich als positiv doppelbrechend.

Aus der Tabelle und den Kurven ersehen wir :

Die positive Doppelbrechung ist schwach; da Pektin selbst negativ doppelbrechend ist, muß diese positive Strömungsdoppelbrechung von der Bildung eines W i e n e r schen Mischkörpers herrühren. Betrachtet man die Pektinmoleküle als starre Zylinder mit einem Durchmesser von

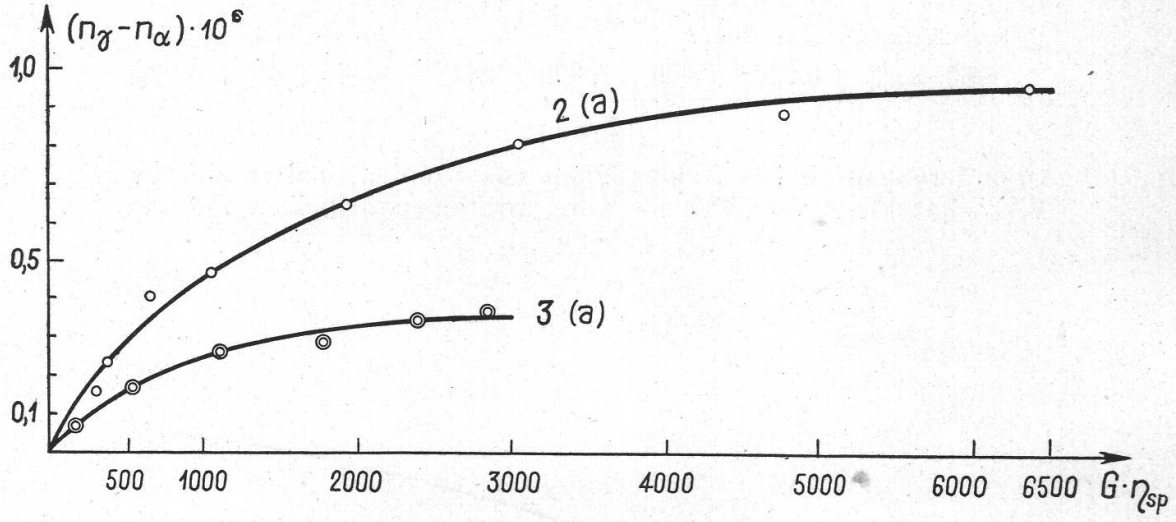


Figur 6 b.
Orientierungswinkel in Abhängigkeit von Gradient mal spezifische Viskosität für 2 verschiedene Konzentrationen desselben Pektins (Tabelle 1).



Figur 7.
Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von Gradient mal spezifsche Viskosität für 3 verschiedene Konzentrationen desselben Na-Pektates (Tabelle 1).

6 Å und einer Länge von etwa 4000 Å, so zeigt eine einfache Überlegung, daß unter Annahme vollständiger Parallellagerung in regelmäßiger Verteilung in einem Würfel bei den verwendeten Konzentrationen die Abstände der einzelnen Zylinder voneinander in der Größenordnung von 100 Å liegen. Es genügt also eine Drehung im Schwerpunkt um weniger als 3 Grad, um bereits eine Überlappung der einzelnen Teilchen herbeizuführen. Damit erübrigt sich die Frage, ob der Wienersche Mischkörper durch lockere Aggregierung oder durch festere Assoziate gebildet wird. Ohnehin kann auf Grund von Überlegungen über Molekülabstände und der Wienerschen Forderungen nichts mehr über eine eventuelle Notwendigkeit zur Assoziation ausgesagt werden, seitdem O. Wälchli in seiner Diplomarbeit (174) künstlich Mischkörper hergestellt hat, deren einzelne Phasenabstände sogar dem Mehrfachen der Lichtwellenlänge entsprechen, die ebenfalls doppelbrechend sind und bei Variation des Imbibitionsmittels sogar die typischen Mischkörperkurven ergeben. Ähnliche Beobachtungen machte auch W. J. Schmidt (138).



Figur 8.
Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von Gradient mal spezifische Viskosität für 2 verschiedene Konzentrationen desselben Na-Pektates in 0,05 n NaCl. (Tabelle 1).

Die Orientierungswinkel steigen mit steigendem G nicht regelmäßig an, sondern bieten bei allen Präparaten das Bild von Geraden parallel der Abszisse, Maximums- oder Minimumskurven. Dieses Verhalten, das sich ohne weiteres reproduzieren läßt, ist nur mit dem Vorliegen stark polydisperser Systeme zu erklären. Ähnliche Kurven sind von C. Sadron (133) berechnet und in der Literatur häufig beschrieben worden (30, 46, 88, 135, 134, 147). Eine Abnahme des OW kann z. B. so erklärt werden, daß sich die längsten Fraktionen schon bei kleinem G richten,

während andere, kleine Teilchen, die in der Mehrzahl vorliegen, erst bei höherem G gerichtet werden und so die Orientierungsdichte auf einen niedereren Wert herabdrücken.

Die Stärke der Doppelbrechung als Funktion von G steigt als Sättigungskurve an. Dieses Verhalten sowie das Abweichen der OW von 45° sprechen für eine längliche bis fadenförmige Gestalt der Makromoleküle. Die auffallenden höheren Werte der OW bei Na-Pektat mit NaCl-Zusatz sind in einem späteren Kapitel im Zusammenhang mit systematischen Messungen eingehend diskutiert.

Die « spezifische Doppelbrechung » kann auf Pektin nicht angewendet werden; jede Verdünnung zeigt ihre eigene Kurve der SD in Funktion von $G\eta sp$. Es war auch zu erwarten, daß das ionogene Pektin als schwache Säure, mit einer von der Konzentration abhängigen Dissoziation, sich bei der Verdünnung verändern würde. Bereits bei der Viskosität machen sich ja schon Abweichungen wegen der elektrischen Aufladung der Moleküle bemerkbar. Dies ist aber nicht der einzige Grund. Auch die Präparate in Figur 8 zeigen das gleiche Verhalten, obwohl durch den Neutralsalzzusatz der Dissoziationsfaktor weitgehend aufgehoben ist (siehe weiter unten). Aus diesem Grunde läßt sich auf reversible Assoziation in den untersuchten Konzentrationsbereichen schließen.

Vergleicht man die gemessenen OW von durchschnittlich 60° mit denen des Caruba, die über 80° liegen, und berücksichtigt man die durchschnittlich fünfmal höhere Viskosität von Carubasolen gegenüber gleichkonzentrierten Pektinlösungen, so drängt sich die Annahme auf, daß die Pektinteilchen bedeutend kürzer sind als die des Caruba.

Der Anstieg der Viskositäten nach dem Strömen bei den Pektatpräparaten erklärt sich durch die größere Elektrolytempfindlichkeit derselben. Leider konnte mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht festgestellt werden, in welchem Zeitpunkt die Viskositätserhöhung stattfand.

2. Einfluß des Reinheitsgrades.

Die relativ niederen OW verglichen mit Caruba, scheinen in Widerspruch zu stehen mit dem guten Geliervermögen der Pektinpräparate, welches auf lange, fadenförmige Moleküle schließen läßt. Es stellt sich daher die Frage, ob nicht Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur durch Salz- bzw. Komplexbildung der vollen Dispergierung des Pektins entgegenwirken.

Ein hochgelierendes Produkt wird daher verschiedenen Prozessen unterworfen: Die Elektrodialyse soll der Entfernung von Fremdionen dienen. Nach drei Tagen Dialyse war der Aschengehalt von 0,71 % auf 0,337 % herabgesunken. Die spezifische Leitfähigkeit sank von $7{,}92 \cdot 10^{-4}$ auf $3{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Durch die Behandlung mit Chlordioxyd und nachfolgender Elektrodialyse, wobei auch alles ClO_2 weggeht, sollen dazu noch mögliche organische Brückenbildner entfernt werden.

Ursprüngliche Lösung	PW 357	= 1,86
Dialysierte Lösung	PDi 357	= 2,62
Lösung behandelt mit ClO_2 und dialysiert	$PClO_2$ 357	= 2,47

Diese angegebenen Viskositäten gelten für die Konzentration von 0,1381 %. Das Äq.G. beträgt 390.

Der Anstieg der Viskosität der gereinigten Produkte erklärt sich durch das Herausdiffundieren von (mehrwertigen) Kationen, die bei diesem tiefen Äq.G. einen großen Einfluß haben. Das Verhalten der drei Präparate in der Strömungstrommel ersieht man aus folgender Tabelle 2; sie ist in Figur 9 teilweise graphisch ausgewertet.

Tabelle 2.
Einfluß der Reinigung auf das strömungsoptische Verhalten von Pektinsolen.

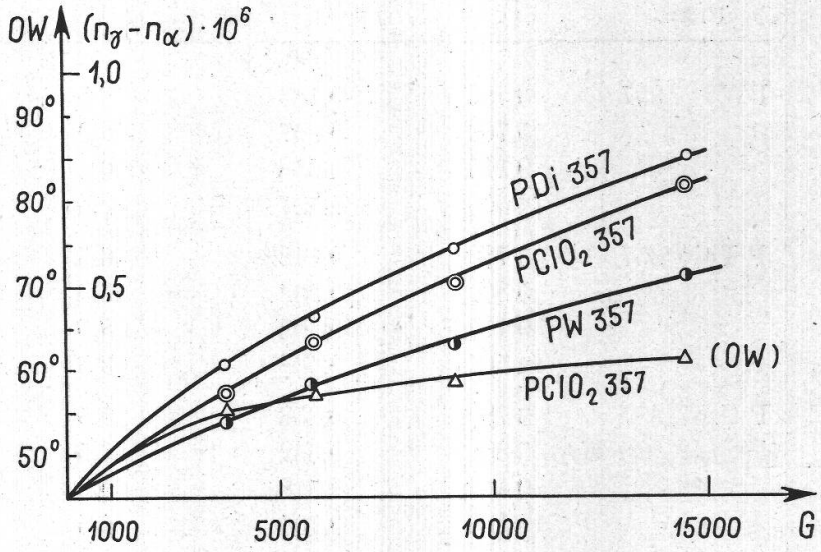
Lösung	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
PW 357	3 752	0,183	56,0
	5 700	0,276	58,0
	9 100	0,358	56,5
	14 500	0,527	62,5
PDi 357	3 780	0,32	55,5
	5 800	0,429	58,5
	9 120	0,598	58,0
	14 500	0,810	60,5
$PClO_2$ 357	3 780	0,253	55,5
	5 800	0,366	57,5
	9 120	0,513	58,5
	14 500	0,730	61,5

Der Anstieg der OW mit G zeigt überraschende Regelmäßigkeit. Da es sich um ein unter milden Bedingungen im Labor hergestelltes Präparat handelt, muß man annehmen, daß es in bezug auf die Moleküllänge einheitlicher ist. Damit ist aber nicht erklärt, warum die OW im allgemeinen nicht gestiegen sind, obwohl, wie später noch ausführlicher dargelegt wird, Geliervermögen und Viskosität bedeutend höher als bei den üblichen Fabrikpektinen liegen.

Die SD-Kurven zeigen als Sättigungskurven das gewohnte Bild für längere Teilchen. Ihr Anstieg geht proportional der Viskosität.

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß die zusätzliche Reinigung mit Chlordioxyd keinen Einfluß auf Viskosität und SD hat. Diese

Größen steigen aber nach der Reinigung mittels Elektrodialyse bedeutend an. Gleichzeitig sinken Aschegehalt und Leitfähigkeit. Man muß also diesen Effekt der Entfernung von (mehrwertigen) Kationen zuschreiben, während die Entfernung mit ClO_2 oxydierbarer Verbindungen (Gerbstoffe, Ligninreste) keine ähnliche Wirkung zeigt.



Figur 9. Strömungsdoppelbrechung als Funktion des Gradienten für Pektin (PW 357), elektrodialysiertes Pektin (PDi 357) und mit ClO_2 behandeltes und elektrodialysiertes Pektin ($PClO_2$ 357) bei konstanter Konzentration. Orientierungswinkel als Funktion d. Gradienten für die Lösung $PClO_2$ 357 (Tabelle 2).

3. Der Einfluß von Dispergierungsmitteln.

Messungen an Stärke (146), Eiweißen (90) und Seifen (115) zeigen einen deutlichen Einfluß geeigneter Dispergierungsmittel. Die Güte der Dispergierungsmittel kann an der Viskosität der Lösungen geprüft werden, die sich ja mit einer Änderung des Lösungszustandes ebenfalls verändern müßte. Die SD-Methode kann dann über die Art der Veränderungen Aufschluß geben. Es werden die Effekte folgender Zusätze zu einer Pektinlösung geprüft.

Methylharnstoff vermag die wasserunlösliche Pektinsäure zu lösen. In Pektinlösungen bewirkt er deutliche Trübungen und bei höheren Konzentrationen (0,5 m) Ausflocken des Pektins.

Formaldehyd löst Pektinsäure. Bei Pektinen ändern Formolzusätze nichts an der spezifischen Viskosität der Lösung, wenn keine chemische Umsetzung eintritt, die dann allerdings weitgehende Veränderung der Eigenschaften des Pektins zur Folge hat (H. Deuel, noch unveröffentlicht).

Thioharnstoff gilt als gutes Dispergierungsmittel und wurde schon von O. Snellmann und S. Säverborn (153) für Pektin verwendet. Pektinsäure löst sich darin nicht.

Urotropin ist kein eigentliches Dispergierungsmittel mehr. Es bildet mit dem Pektin das Salz. Eventuell hat das große Kation desselben einen Einfluß auf den Lösungszustand. — Folgende Tabelle zeigt das

schon verwendete Präparat PW 357 im Vergleich zu den Resultaten bei Zusatz von Thioharnstoff und Urotropin.

Tabelle 3.
Einfluß von Dispergierungsmitteln auf Pektinlösung.
Konz. = 0,1381 %, Äq. G. 390.

Präp.	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW	ηsp	Disp. Mittel
PW 357	3 730	0,183	55,5	1,86	Wasser
	5 700	0,267	58,0		
	9 110	0,358	56,5		
	14 500	0,527	82,5		
P Thio 357	3 780	0,142	55,5	1,70	$\frac{2}{3}$ n Thioharnstoff
	5 800	0,232	55,5		
	9 110	0,303	58,5		
	14 500	0,468	60,5		
P Uro 357	3 780	0,253	55,5	2,63	$\frac{4}{5}$ n Urotropin
	5 800	0,352	57,5		
	9 110	0,518	60,5		
	14 500	0,704	62,5		

Der bereits beobachtete regelmäßigere Anstieg der OW bestätigt sich wieder; besonders schön ersieht man ihn aus der Tabelle beim Urotropinzusatz. Wie später an Hand ausführlicher Messungen ausgeführt wird, bedingt die Neutralisation mit Urotropin einen Anstieg der Viskosität und der SD. Durch die stärkere Aufladung der Moleküle werden diese gestreckt.

Die etwas verminderten Werte der Stärke der SD bei Pektin in Thioharnstoff entsprechen der verminderten Viskosität (erschwerte Richtung).

Die erhaltenen Resultate lassen auf keinen wesentlichen Einfluß der untersuchten Zusätze schließen.

4. Der Einfluß der Kettenlänge.

Die bereits diskutierten Messungen zeigen, daß die OW eines gewöhnlichen Pektins nicht wesentlich von denjenigen der hochgelierenden Produkte differieren. Da aber die Kettenlänge bestimmt in unmittelbarem Zusammenhang steht mit der Gelierkraft (23), soll nun der Abbauversuch zeigen, wie dieses Verhalten des Orientierungswinkels zu erklären ist.

Bisher wurde der Abbau von Pektin systematisch vor allem von F. Weber (177) untersucht, der mit Hilfe der Endgruppenbestimmung und Viskositätsmessungen die saure Hydrolyse verfolgte. Den enzymatischen und oxydativen Abbau untersuchte hauptsächlich H. Deuel (22).

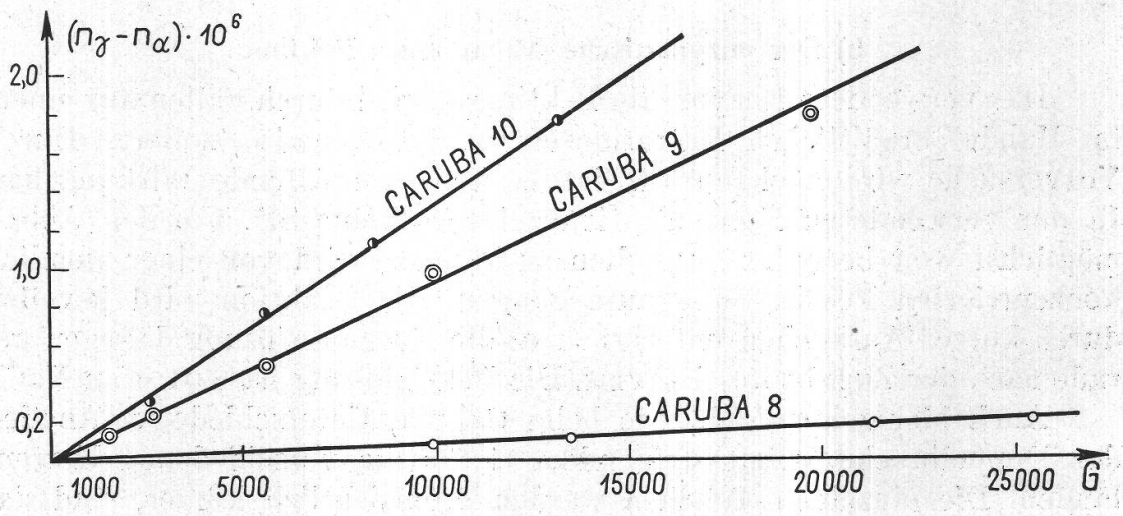
a) Der enzymatische Abbau beim Caruba.

Zur Schaffung einer Vergleichsbasis seien hier zuerst die Resultate beim enzymatischen Abbau von Caruba wiedergegeben, weil dieses Polysaccharid scheinbar ein weitgehend monodisperses System bildet, dessen kinetische Grundeinheit sich bei gemessenen Konzentrationen nicht ändert (124). Im Vergleich zu Pektin fällt vor allem seine hohe Viskosität und seine hohe SD auf. Das Caruba wird in 0,0935prozentiger wäß-

Tabelle 4.

Enzymatischer Abbau einer 0,0935%igen Carubalösung.

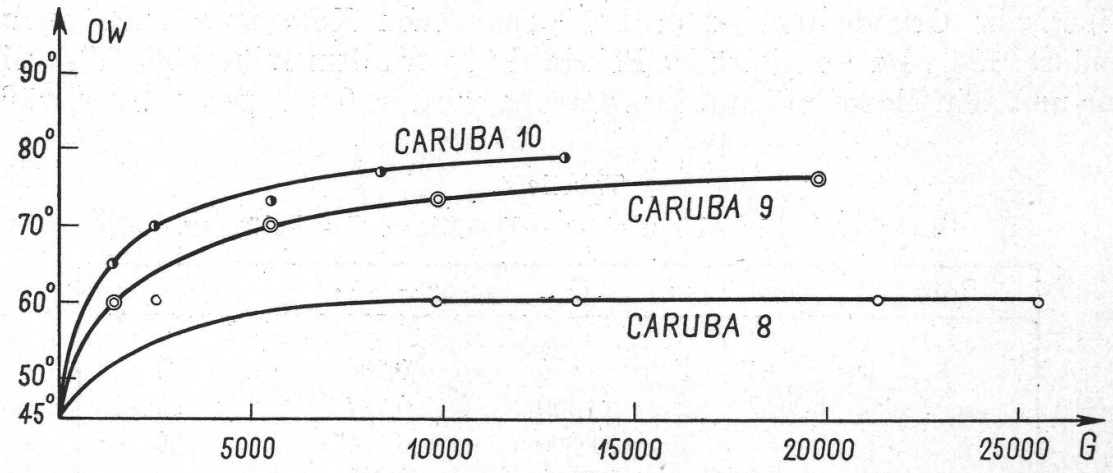
Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
(8)	0,33	9 870	0,106	60
		13 450	0,127	60
		21 300	0,1905	60
		25 500	0,212	60
(9)	1,45	1 460	0,141	60
		2 580	0,247	60
		5 550	0,494	70
		9 870	0,986	73
		19 750	1,8	76
(10)	2,0	1 460	0,141	65
		2 580	0,317	70
		5 550	0,775	73
		8 350	1,234	77
		13 200	1,76	79



Figur 10 a.

Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit des Gradienten bei drei verschieden stark enzymatisch abgebauten Carubasolen (Tabelle 4).

riger Lösung durch Zufügen eines ccm käuflichen Fermentextraktes (« Helisol »; Ferment AG., Basel) abgebaut. Die Reaktion wird jeweilen mittels kurzen Aufkochens unterbrochen.



Figur 10 b.
Orientierungswinkel in Abhängigkeit des Gradienten bei drei verschieden stark enzymatisch abgebauten Carubasolen (Tabelle 4).

An Viskosität, SD und Orientierungswinkel lassen sich die drei Abbaustufen deutlich erkennen. Besonders die Kurven der OW zeigen, wie schon die Viskosität beweist, daß man es mit sehr langen Kettenmolekülen zu tun haben muß. Obwohl das Enzym die Ketten wahrscheinlich an beliebiger Stelle spaltet, zeigen die OW-Kurven noch kein polydisperses Verhalten. Man muß daraus schließen, daß gegenüber der Länge des Hauptanteils der Moleküle die kleineren Spaltstücke sich nicht mehr bemerkbar machen.

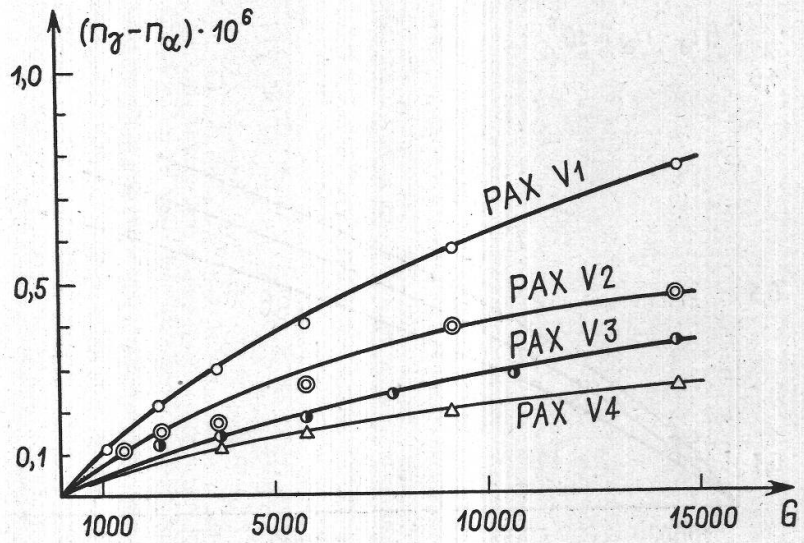
b) Der enzymatische Abbau eines Pektins.

Das verwendete Enzym, die Pektinase, wird durch Fällen aus einem im Handel erhältlichen Filtrationsenzym « Filtragol » isoliert. Durch Vorversuche wird nachgeprüft, daß es keine verseifende Wirkung hat. In der verwendeten Konzentration zeigt es keine SD. Um den Abbau möglichst weit herunter feststellen zu können, wird von einer ziemlich konzentrierten Pektinlösung ausgegangen. Die Reaktion wird jeweilen durch kurzes Aufkochen unterbrochen; die Ausgangslösung dagegen gerade nach der Zugabe des Enzyms. Die Pektinlösung ist 0,01 n an NaCl.

Auch hier zeigen sich, wie beim Caruba, Unterschiede im Anstieg der Doppelbrechung mit steigendem G für die verschiedenen Kettenlängen. Die einzelnen Teilchen werden offensichtlich kürzer, sind dadurch der Brownschen Bewegung stärker unterworfen und deshalb schlechter zu richten. Die *Intensität* der SD nimmt daher ab. Total verschiedene Verhältnisse aber herrschen bei der *Richtung* der Doppel-

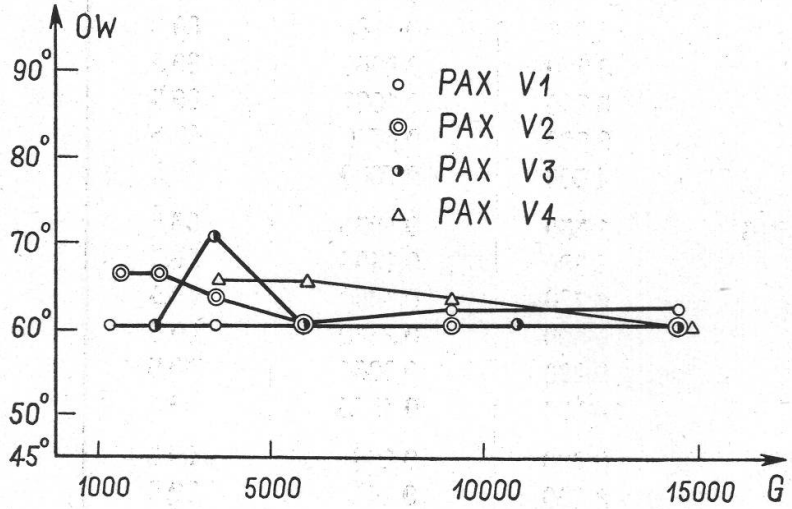
Tabelle 5.
Enzymatischer Abbau einer 0,2835%igen Pektinlösung.
Äq.G. 700. in 0,01 n NaCl.

Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
PAX V_1	2,28	1 150	0,1125	60,5
		2 330	0,2180	60,5
		3 720	0,2950	60,5
		5 800	0,4080	60,5
		9 220	0,5740	62,5
		14 500	0,7600	62,5
PAX V_2	1,216	1 550	0,1055	66,5
		2 380	0,1408	66,5
		3 780	0,1690	63,5
		5 800	0,2530	60,5
		9 220	0,3865	60,5
		14 500	0,4575	60,5
PAX V_3	0,99	2 330	0,126	60,5
		3 720	0,141	70,5
		5 800	0,183	60,5
		7 870	0,232	60,5
		10 650	0,282	60,5
		14 500	0,352	60,5
PAX V_4	0,635	3 720	0,120	65,5
		5 800	0,141	65,5
		9 120	0,193	63,5
		14 500	0,246	60,5
PAX V_5	0,329	SD nicht mehr meßbar.		



Figur 11 a.
Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit des Gradienten bei vier verschieden stark enzymatisch abgebauten Pektinsolen in 0,01 n NaCl (Tabelle 5).

brechung. Sie zeigt wiederum den bereits diskutierten, für polydisperse Systeme typischen Verlauf. Im Vergleich zu Caruba läßt sich also mit Sicherheit nur aussagen, daß beim Pektin von Anfang an ein polydisperses System mit einem erheblichen Anteil kürzerer Bruchstücke vorhanden sein muß, so daß der weitere Abbau im Verhalten der OW



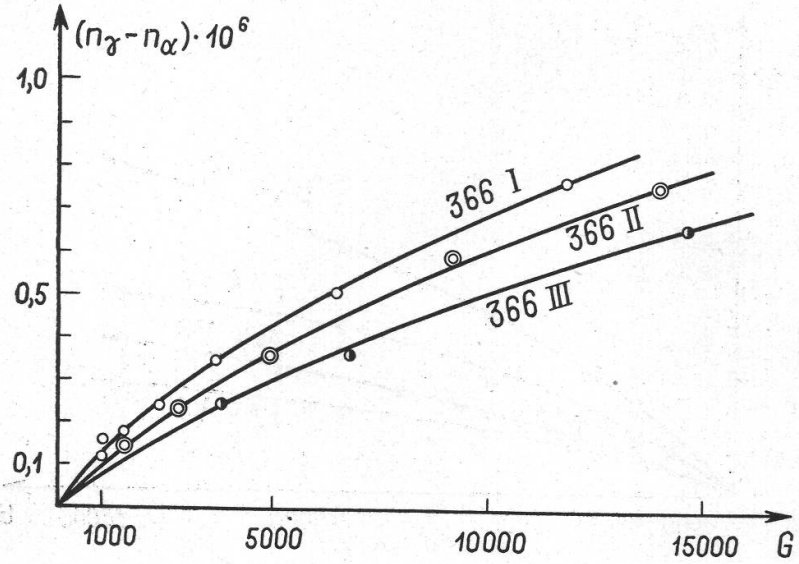
Figur 11 b.
Orientierungswinkel in Abhängigkeit des Gradienten bei vier verschieden stark enzymatisch abgebauten Pektinsolen in 0,01 n NaCl (Tabelle 5).

nicht mehr deutlich zum Ausdruck kommt. Auf diese Weise läßt sich auch erklären, warum die untersuchten hochgelierenden Pektine keine höheren OW zeigen.

Das Abbauverhalten eines solchen Pektins soll zeigen, daß diese Erklärung zutrifft.

c) Der enzymatische Abbau eines hochgelierenden Pektins.

Auch das hochgelierende Produkt muß von Anfang an einen beträchtlichen Anteil niedermolekularer Bestandteile haben. Dafür spricht

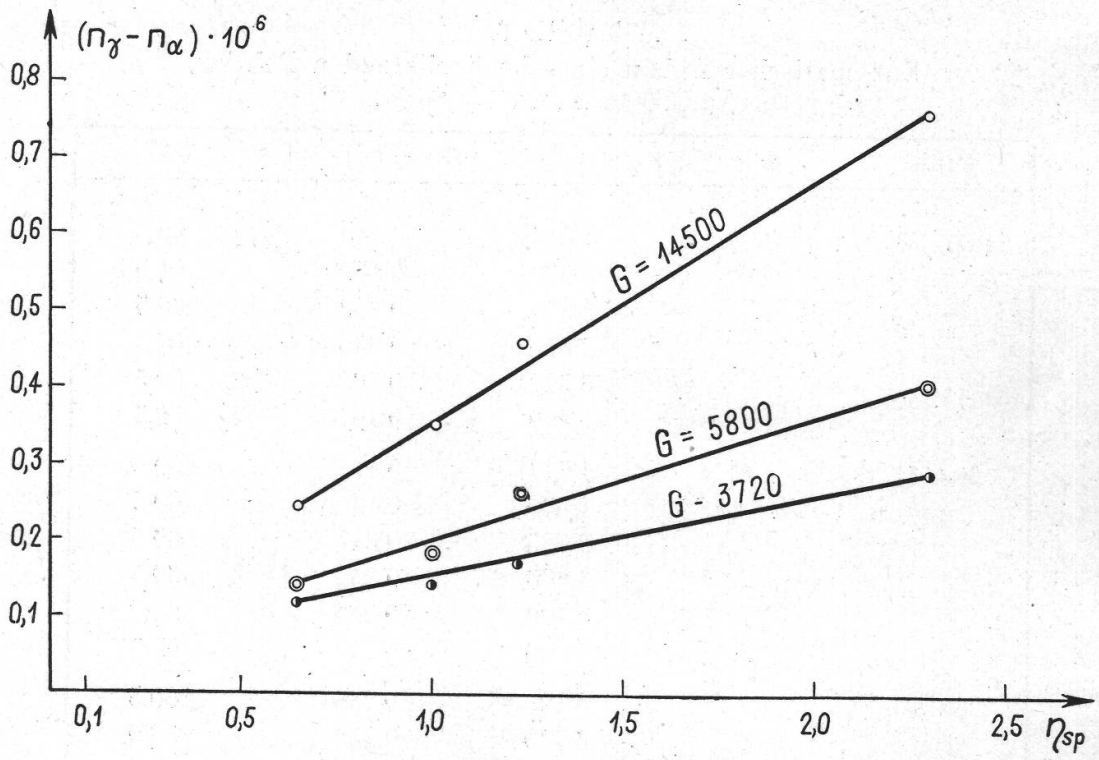


Figur 12.
Strömungsdoppelbrechung in Funktion des Gradienten bei drei verschieden stark enzymatisch abgebauten Solen eines hochgelierenden Pektinpräparates (Tabelle 6).

Tabelle 6.
Enzymatischer Abbau eines hochgelierenden Pektins.
Äq.G. 600; Konz. 0,3700 %.

Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
366 I	3,09	1 014	0,1408	60,5
		1 500	0,1690	61,5
		2 325	0,232	60,5
		3 620	0,345	60,5
		6 520	0,500	60,5
		11 800	0,767	62,5
366 II	2,27	1 014	0,1127	60,5
		1 530	0,1408	60,5
		2 725	0,218	60,5
		4 860	0,352	60,5
		9 100	0,584	62,5
		14 000	0,740	62,5
366 III	1,76	3 725	0,2461	60,5
		6 730	0,352	58,0
		14 500	0,6475	65,5
366 IV	0,35	SD nicht mehr meßbar.		

die praktische Konstanz der OW, trotz steigendem G. Hingegen lassen sich am verschiedenen Steigungsgrad der SD-G-Kurven wiederum die einzelnen Abbaustufen deutlich erkennen. Ihr Charakter als Sättigungskurve ist unverkennbar. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den Orientierungstheorien, wonach die Doppelbrechung mit dem G nur dann linear ansteigt, wenn die Teilchen so kurz sind, daß sie OW von 45° bilden. Durch den enzymatischen Abbau gelingt es im vorliegenden Fall nicht, diese Stufe zu erreichen, da durch ein weiteres Absinken der Viskosität die früher eintretende Turbulenz jede systematische Messung unmöglich macht. Der Abfall der Viskosität geht nicht proportional dem der Stärke der SD. Natürlich besteht insofern eine Beziehung zwischen beiden Größen, als durch das Spalten der Teilchen die Achsenverhältnisse ungünstiger werden, was sowohl die Viskosität wie die Orientierung beeinflußt. Daß es sich aber nicht einfach um eine Verminderung der SD handelt, die lediglich durch die schlechtere Richtungsmöglichkeit im weniger viskosen System entstanden ist, zeigt deutlich Figur 13, wo für die PAX-Präparate (Tabelle 5) bei 3 verschiedenen G die Doppelbrechung in Abhängigkeit der spezifischen Viskosität aufgetragen ist. Bei dieser Funktion müßten bei vollständiger Parallelität für SD zur Viskosität Geraden resultieren, die durch den Nullpunkt gehen, was deutlich nicht der Fall ist. Die Variation der Kettenlänge hat also über



Figur 13.
Strömungsdoppelbrechung bei drei verschiedenen Gradienten, aufgetragen gegen die spezifische Viskosität für vier Stufen des enzymatischen Abbaus bei Pektin (Tabelle 5).

den viskositätsgebundenen Einfluß hinaus noch eine weitere, SD herabsetzende Wirkung auf das Pektin.

d) Der hydrolytische Abbau des Pektins.

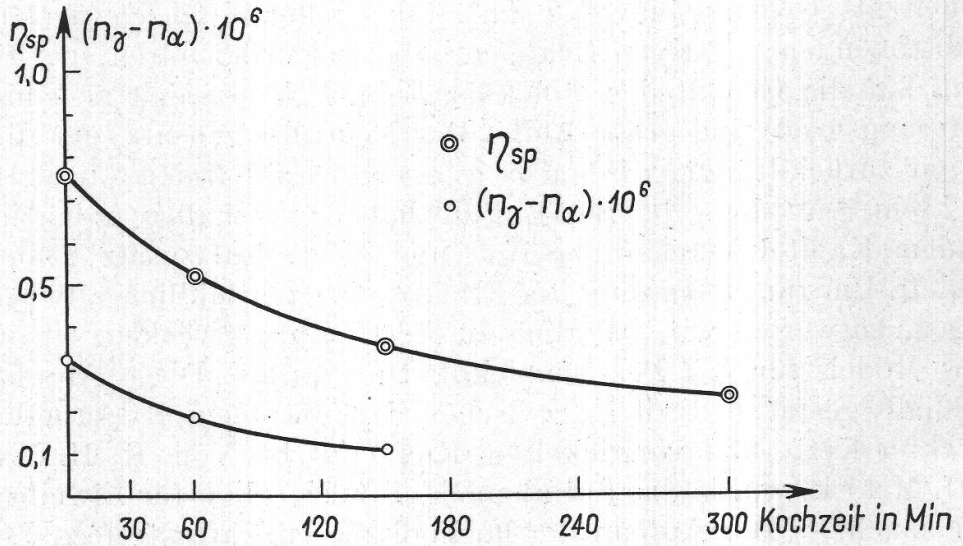
Erfahrungsgemäß hydrolisiert sich das Pektin, wenn es, besonders bei erhöhter Temperatur, Wasserstoffionen ausgesetzt ist (177). Auch beim Kochen von Pektinlösung ohne Säurezusatz erfolgt ein deutlicher Abbau. Die Zunahme der aldehydischen Endgruppen, nach einer der üblichen Methoden bestimmbar, beweist, daß das Molekül bei den Glykosidbindungen gesprengt wird. Da aber beim Kochen gleichzeitig eine Verseifung eintritt, wird zur Untersuchung des hydrolytischen Abbaus eine Na-Pektatlösung verwendet. Die Lösung wird nun am Rückflußkühler gekocht, wobei nach verschiedenen Zeiten Proben herausgenommen werden. Als Ausgangspektin dient wiederum ein hochgelierendes Produkt.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, sind die Verhältnisse denen beim enzymatischen Abbau sehr ähnlich. Wiederum läßt sich aus Viskosität und Anstieg der SD-Kurven jeder Abbaugrad genau erkennen, während wegen der Polydispersität des Systems die Orientierungswinkel zu wenig empfindlich sind. Immerhin zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwi-

Tabelle 7.
Hydrolytischer Abbau einer 0,1308%igen Na-Pektat-Lösung in 0,01 n NaCl.

Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
NaPal 1	0,76	3 725	0,133	60,5
		5 700	0,211	60,5
		7 860	0,232	60,5
		10 670	0,260	60,5
		14 500	0,316	62,5
NaPal 2	0,52	3 725	0,035	60,5
		7 500	0,091	60,5
		7 860	0,105	56,5
		10 670	0,127	55,5
		14 500	0,190	55,5
NaPal 3	0,35	3 725	0,035	60,5
		6 730	0,070	54,5
		9 220	0,077	54,5
		12 800	0,098	55,5
		14 500	0,112	55,5
NaPal 4	0,23	SD nicht mehr meßbar.		

schen den Orientierungswinkeln des ursprünglichen und der abgebauten Produkte. Durch den Abbau entstehen kleinere Bruchstücke, die sich wegen ihrer starken Brownschen Bewegung erst bei höheren G orientieren als die langen Moleküle. Sie vermögen das Maximum der Richtungsdichte herunterzusetzen, was sich in einem Abfallen des OW bei



Figur 14.
Strömungsdoppelbrechung und Viskosität in Abhängigkeit der Kochzeit beim hydrolytischen Abbau eines Na-Pektates (Tabelle 7).

steigendem G bemerkbar macht. In der ursprünglichen Lösung herrscht ebenfalls keine Einheitlichkeit in bezug auf die Teilchengröße. Hier sind aber die kleineren Teilchen noch nicht in so großer Zahl vorhanden. Sie vermögen wohl den Winkel der größten Orientierungsdichte zu verkleinern, aber nur gerade soviel, daß der Anstieg der langen Moleküle bei steigendem G wegkompensiert wird. Daher entsteht als Funktion von OW und G eine Parallele zur Abszisse, die z. B. bei Gelatinelösungen immer beobachtet werden kann (45).

Die Darstellung der Viskosität und der Doppelbrechung (G = const.) in Abhängigkeit der Kochzeit (Figur 14) zeigt wiederum die Verwandtschaft beider Beziehungen.

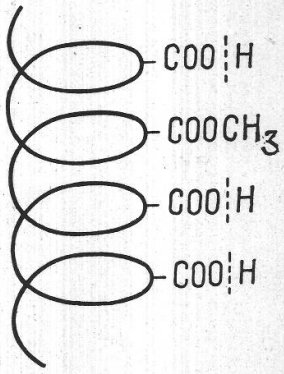
5. Der Einfluß des Veresterungsgrades und der Neutralsalzzugabe.

Das Lösungsverhalten des Pektins wird weitgehend dadurch bestimmt, wieviel der sauren Gruppen mit Methylalkohol verestert sind. Stellt man sich ein « theoretisches Pektin » vor, in dem sämtliche Carboxylgruppen verestert sind, so erhält man einen nicht ionogenen Körper, der von der wasserunlöslichen Pektinsäure einen total verschiedenen Charakter hat. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es natürlich sämtliche Übergänge, die durch den mehr oder weniger anionischen Charakter des Pektins bedingt sind.

Während bei ångströmdispersen ionogenen Verbindungen die Partner Kation und Anion in bezug auf ihre Größe mindestens vergleichbar sind, zeigen sich die Verhältnisse bei einer hochmolekularen Polysäure total verschieden. Je nach der Anzahl der Säuregruppen am Molekül hat man sich das Anion als ein übergroßes Gebilde in Ketten- oder Knäuelform vorzustellen, welches negative Gruppen trägt, während die Kationen als Gegenionenwolke das Makromolekül umschwärmen. Die sich abstoßenden negativen Gruppen haben natürlich ihren spezifischen Einfluß auf die Gestalt des Moleküls. Beim Pektin spielt also hier der Veresterungsgrad eine große Rolle. Der Neutralsalzzusatz, der die Dissoziation zurückdrängt, wird also je nach Anzahl freier Säuregruppen einen kleineren oder größeren Einfluß haben. Deshalb werden in vorliegendem Kapitel Veresterungsgrad und Neutralsalzzusatz gemeinsam behandelt. Um zur Diskussion der Effekte über ein bildliches Beispiel zu verfügen, entwerfen wir, lediglich zu Anschauungszwecken, ein vereinfachtes Modell für das Pektinmolekül: Die Spirale. Diese Anschauung ist deshalb gestattet, weil sie zwischen den extremen Hypothesen von gestreckter Kette und verwickeltem Knäuel steht. Von K. H. Meyer und H. Mark wurde das Spiralenmodell auch schon für Eiweiße plausibel gemacht (« Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe », Leipzig, 1930).

Aus Figur 15 ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß bei Verstärkung der Dissoziation, z. B. durch Verdünnen, die negativen Gruppen sich

mehr abstoßen, wobei das Molekül gestreckt wird. Mit Hilfe der Viskosität hat tatsächlich H. Deuel (22) in Bereichen, die SD-Messungen entgehen, einen solchen Streckeffekt beim Verdünnen von Pektinlösungen festgestellt. Durch Elektrolytzusatz kann die Dissoziation verhindert werden. Tatsächlich zeigt sich in der erwähnten Arbeit der Effekt in einer Kochsalzlösung nicht. Auch bei der Bildung des Na-Pektinates, welches viel stärker dissoziiert ist als das H-Pektin, nehmen Viskosität und SD zu, um bei Zurückdrängen der Dissoziation mit NaCl sofort wieder abzusinken. Es ist natürlich nicht a priori anzunehmen, daß alle Salze die gleiche Wirkung haben. So findet man z. B. in der Literatur den Einfluß verschiedener Salze auf Gelatine eingehend durchgemessen und diskutiert (46, 101 und 102). Hier haben wir uns auf Kochsalz beschränkt, da mit diesem Salz das Viskositätsverhalten schon eingehend untersucht wurde. Dabei wies H. Deuel (22) nach, daß die Viskosität mit steigender NaCl-Gabe abnimmt, wobei die Verminderung um so steiler ist, je tiefer das Äq.G. ist.



Figur 15.
Modell eines Pektinmoleküles.

In logischer Weiterentwicklung des Spiralenmodelles sollte man nun annehmen, daß das Molekül (sei es nun als gewinkelte Kette oder als Knäuel) sich mit zunehmender Besetzung mit negativen Gruppen (Na als Gegenion) immer mehr dehnt, und daß daher mit der alkalischen Verseifung die Viskosität entsprechend ansteigen sollte. Tatsächlich aber nimmt die Viskosität mit der Verseifung ab, wobei sichergestellt ist, daß die geringen Mengen sich bildenden Methanols keinen Einfluß haben. Solche Effekte des Veresterungsgrades und der Neutralsalzzugabe sind nun mit Hilfe der SD nachgemessen und hier besprochen.

a) Verseifung eines Pektins zu Pektat mit und ohne NaCl-Zusatz. Zur Herstellung einer Versuchsreihe werden je 50 ccm einer hochgelierenden Laborpektinlösung mit Äq.G. 477 in 100 ccm Meßkölbchen eingefüllt, daß beim Zusatz der berechneten Mengen von n/10 NaOH, Salzlösung und Wasser bis zur Marke die gewünschten Lösungen entstehen. Da die Einstellung des Geichgewichtes, wenn kein Überschuß an NaOH vorhanden ist, langsam vor sich geht, wird nach Auffüllen der Kölbchen mehrere Tage bis zur Messung gewartet.

Bei dieser Meßreihe interessiert vor allem, ob sich die SD beim Neutralisieren, beim Neutralsalzzusatz und beim Sprung von einem Äq.G. zum anderen parallel der Viskosität verändert. Auch soll festgestellt werden, ob vielleicht aus den OW Schrumpfungen und Streckungen der Makromoleküle ersehen werden können. Es wird darauf verzichtet, jede Kurve separat wiederzugeben. Dafür sind die Meßtabellen vollständig angeführt.

Tabelle 8.

Verseifung einer 0,1241%igen Pektinlösung von Äq.G. 477 mit n/10 NaOH.

Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW	Äq.G.
P 350 1	1,66	2 360	0,1055	55,5	477
		3 780	0,155	55,5	
		5 800	0,246	57,5	
		7 860	0,296	57,5	
		10 650	0,401	60,5	
		14 500	0,520	60,5	
Na-Pektinat P 350 2	2,04	2 690	0,148	55,5	477
		3 725	0,197	55,5	
		5 700	0,316	58,5	
		7 820	0,387	58,5	
		10 500	0,471	60,5	
		14 220	0,620	62,5	
Na-Pektinat P 350 3	1,845	3 725	0,204	55,5	302
		5 740	0,288	58,0	
		7 860	0,371	58,0	
		10 650	0,475	60,5	
		14 500	0,590	60,5	
Na-Pektinat P 350 4	1,60	3 725	0,162	50,5	220
		4 920	0,218	55,5	
		5 740	0,246	53,5	
		7 860	0,316	55,5	
		10 600	0,401	58,5	
		14 500	0,527	57,5	
Na-Pektat P 350 5	1,447	5 740	0,239	53,0	176
		6 725	0,281	54,5	
		9 100	0,347	55,5	
		10 600	0,422	57,5	
		12 300	0,430	58,5	
		14 280	0,493	58,0	

Tabelle 9.
Verseifung einer 0,1241%igen Pektinlösung
von Äq.G. 477 mit n/10 NaOH in n/25 NaCl.

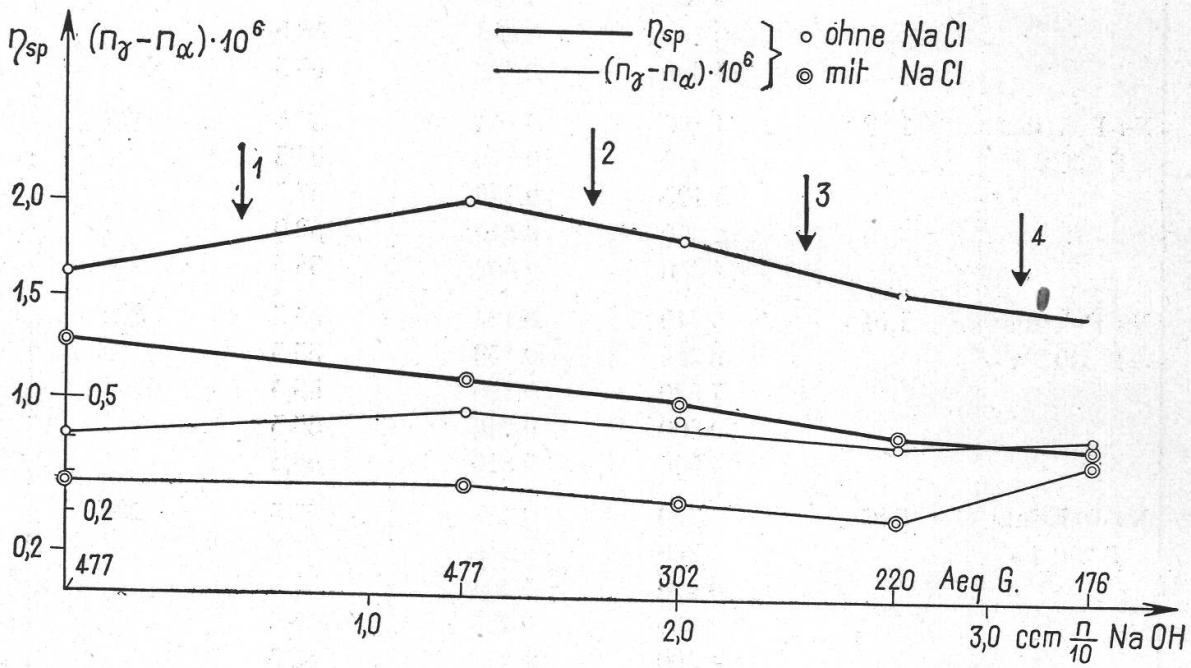
Präp.	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW	Äq.G.
Pektin	1,30	5 740	0,176	55,5	477
P 350 a		6 725	0,183	55,5	
		9 100	0,246	58,5	
		10 600	0,282	58,0	
		14 500	0,352	60,5	
Na-Pektinat	1,13	4 860	0,154	55,5	477
P 350 2 a		6 620	0,176	55,5	
		9 100	0,246	57,5	
		12 250	0,310	59,0	
		14 430	0,352	58,5	
Na-Pektinat	1,01	5 740	0,134	55,5	302
P 350 3 a		6 725	0,158	55,5	
		7 920	0,190	55,5	
		10 600	0,246	55,5	
		14 500	0,316	58,5	
Na-Pektinat	0,85	5 740	0,127	50,5	220
P 350 4 a		7 860	0,162	55,5	
		10 600	0,204	57,5	
		12 350	0,225	55,5	
		14 500	0,274	58,5	
Na-Pektat	0,82	3 780	0,197	60,5	176
P 350 5 a		5 740	0,239	63,5	
		7 860	0,288	65,5	
		10 600	0,359	63,5	
		14 220	0,394	65,5	

Die Kurven der SD in Funktion des G zeigen die normale Sättigungsform. Ihr Steigungsgrad ist spezifisch für die verschiedenen Zusätze.

In Figur 16 sind Viskosität und Doppelbrechung gegen den Zusatz an n/10 NaOH in ccm aufgetragen, und zwar beide Größen mit und ohne NaCl-Zugabe. Die Werte für die Doppelbrechung wurden dem G 10 600 entnommen; der NaCl-Zusatz ist so dosiert, daß die Lösungen n/25 an NaCl sind. Zur Diskussion der Kurven teilen wir sie in 4 Abschnitte ein.

Abschnitt 1: Neutralisation zu Na-Pektinat. Viskosität und SD steigen an, entsprechend der stärkeren Aufladung der polaren Gruppen (Streckeffekt). Durch die Salzzugabe wird dieser Effekt wegen der Zurückdrängung der Dissoziation zunichte gemacht: Sowohl Viskosität wie SD sinken gegenüber der Ausgangslösung ab.

Abschnitt 2: Verseifung bis zu einem Na-Pektinat von Äq.G. 302. Die Viskosität sinkt ab, mit und ohne Salzzusatz. Bei der SD ist das Absinken nur an der Lösung mit NaCl bemerkbar. Der lineare Verlauf der salzfreien Lösung mag aber innerhalb der Fehlergrenze liegen. Das scheint um so wahrscheinlicher, als im *Abschnitt 3* bei weiterer Verseifung zum Äq.G. 220 beide Größen weiter abnehmen, mit und ohne Salzzusatz.

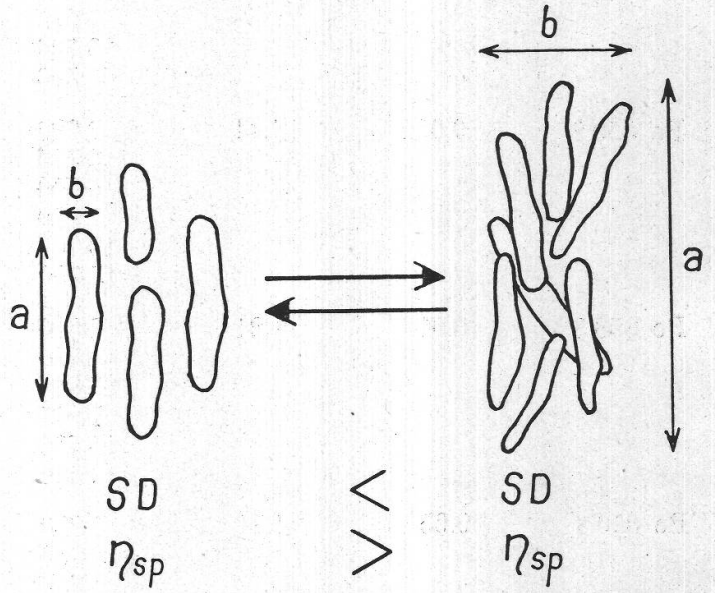


Figur 16.
Strömungsdoppelbrechung und spezifische Viskosität in Abhängigkeit des Laugenzuatzes bei der Verseifung einer Pektinlösung von Äquivalentgewicht 477 mit und ohne NaCl-Zusatz (Tabellen 8 und 9).

Abschnitt 4: Bei vollständiger Verseifung zum Na-Pektat nimmt die Viskosität immer noch ab. Auch die Lösung mit NaCl hat in der Viskosität noch abgenommen, wenn auch nicht mehr so ausgeprägt, weil eine Na-Pektat-Lösung gegenüber NaCl sehr empfindlich ist und zu Koagulationen neigt. Ganz typisch zeigt sich diese beginnende Koagulation beim Verhalten der SD:

Schon die Lösung ohne Kochsalz zeigt keine weitere Abnahme der SD mehr. Beim Kochsalzzusatz steigt die SD trotz abnehmender Viskosität sogar stark an. Dieser Effekt, der weiter unten bei der Zugabe steigender Kochsalzmengen noch deutlicher auffällt, soll hier schon eingehender besprochen werden: Betrachtet man die OW der Lösungen in der Tabelle, so sieht man, daß sie für alle Lösungen einheitlich zwischen 55° und 60° liegen. Die Polydispersität des Systems verhindert eine bessere Differenzierung. Immerhin kann man erkennen, daß bei den Lösungen P 350 2 a und 3 a (mit NaCl) gegenüber den entsprechenden

Lösungen ohne Neutralsalz (P 350 2 und 3) die OW tiefer liegen. In einer Meßreihe weiter unten tritt dies bei steigenden Salzzusätzen noch deutlicher zutage. Bereits aber bei der Lösung P 350 4 ist dieser Effekt wieder aufgehoben (entsprechend Anfangspunkt Abschnitt 4, wo SD nicht mehr sinkt). Bei der letzten Lösung, deren SD durch Natriumchlorid-Zugabe trotz Viskositätsabnahme steigt, ist auch der OW bedeutend höher als bei der Na-Pektat-Lösung ohne Kochsalz. Schon in Tabelle 1 sind die höheren Werte der OW für Lösungen von Na-Pektat mit Salzzusatz ausgeprägt sichtbar. Es gelingt also mit Hilfe der SD, die beginnende Koagulation einer Na-Pektat-Lösung durch NaCl nachzuweisen, bevor sie makroskopisch und viskosimetrisch bemerkbar ist. Diese größere Empfindlichkeit der SD gegenüber der Viskosität erklärt sich dadurch, daß die Orientierung der Teilchen im Strömungsgefälle als Gleichgewichtszustand zur desorientierenden Brownschen Bewegung auch von der Masse der Teilchen abhängig ist, während die Viskosität nur vom Achsenverhältnis des Teilchens beeinflußt wird. Bei Agglomerationen, die ein kleineres Achsenverhältnis hervorrufen, kann also die Viskosität noch abnehmen, während die SD und die OW bereits ansteigen. Beim Einfluß auf Casein von verschiedenen Salzen beschreibt H. Guggisberg (46) einen ähnlichen Fall. Dieser Arbeit ist auch die Darstellungsart in Figur 17 entnommen.



Figur 17.
Schematische Darstellung von Aggregation und Desaggregation mit entgegengesetztem Verhalten von Strömungsdoppelbrechung und Viskosität.

Die Zunahme der Viskosität bei Längs- und die Abnahme bei Breitseitenaggregation hat an Seifensolen W. Philippoff (115) beobachtet, unter ständiger Kontrolle des Aggregationstypus im Ultramikroskop.

Aus den vorliegenden Messungen kann ebenfalls auf die Art der Aggregation geschlossen werden. Wie aus Figur 16 hervorgeht, erreicht in Lösung P 350 5 a die SD trotz ihres Anstieges den ursprünglichen

Wert nicht mehr. Anderseits aber sind die Werte der OW bedeutend höher als alle sonst in der Meßreihe festgestellten. Die Agglomerate stellen also keine gut orientierten Bezirke dar, da sonst bei diesem Orientierungsgrad die Doppelbrechung wesentlich höher sein müßte. Man muß sie sich als « Scheiterhaufen » vorstellen, worin eine geringe Richtung der einzelnen Teile vorhanden ist.

b) Zusatz steigender Kochsalzmengen zu fraktioniertem Pektin, Na-Pektinat und Na-Pektat. Dasselbe hochgelierende Produkt, das in der letzten Meßreihe verwendet wurde, dient wiederum als Ausgangsmaterial, nachdem es fraktioniert worden war. Die Herstellung der Lösungen erfolgt wie bei den letzten Versuchen. Wiederum ist zur vollständigen Verseifung eine Wartezeit von 2 Tagen nötig.

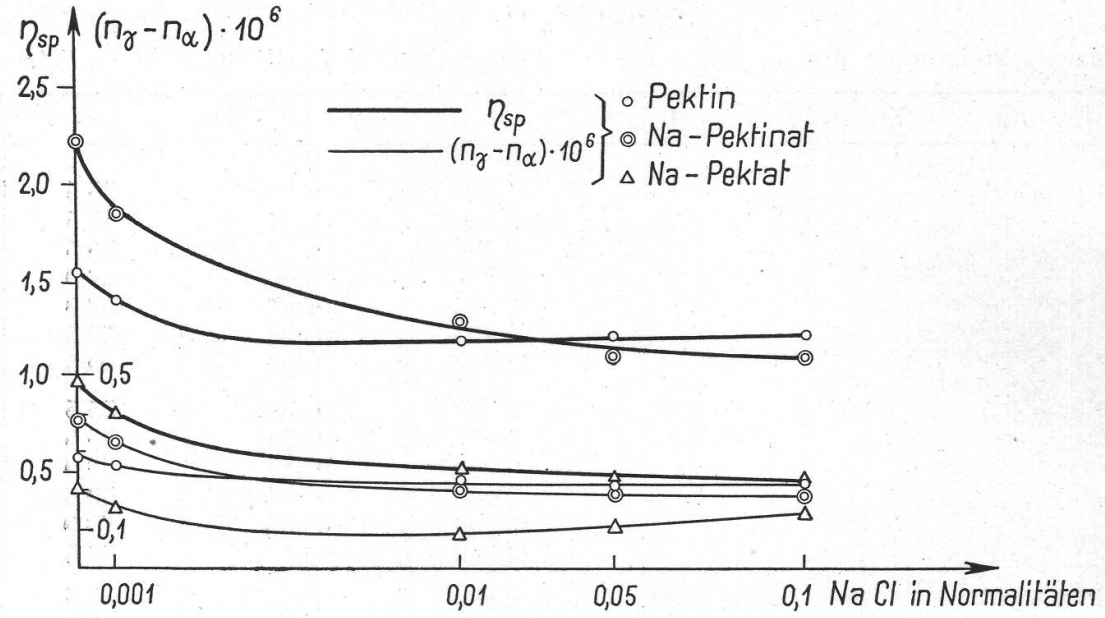
Tabelle 10.
Zusatz von steigenden Mengen Kochsalz zu einer 0,1241%igen Pektinlösung.
Äq.G. 474.

Lösung	Zusatz in n NaCl	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
Pe 350 1		1,55	1 035	0,0563	55,5
			2 380	0,1125	55,5
			3 730	0,155	55,5
			5 800	0,232	58,0
			7 975	0,288	58,0
			10 700	0,352	60,5
			14 500	0,492	60,5
Pe 350 2	0,001	1,41	2 380	0,1055	55,5
			3 730	0,155	58,5
			5 800	0,218	58,0
			7 920	0,274	58,5
			10 700	0,330	60,5
			14 500	0,429	60,5
Pe 350 3	0,01	1,21	2 380	0,088	55,5
			3 780	0,127	55,5
			5 800	0,176	55,5
			7 975	0,232	55,5
			10 700	0,281	58,0
			14 500	0,372	58,5
Pe 350 4	0,05	1,21	2 380	0,0775	55,5
			3 780	0,120	55,5
			5 850	0,190	55,5
			7 975	0,211	58,0
			10 700	0,281	59,5
			14 500	0,366	60,5
Pe 350 5	0,1	1,23	2 380	0,074	50,5
			3 780	0,1408	55,5
			5 800	0,183	55,5
			7 975	0,211	58,0
			10 700	0,274	58,0
			14 500	0,352	60,5

Tabelle 11.
Zusatz steigender Mengen NaCl zur 0,124%igen Na-Pektinatlösung; Äq.G. 474.

Lösung	Zusatz	ηsp	G	$(n\gamma - n\alpha) \cdot 10^6$	OW
Pet 350 1		2,235	1 500	0,0915	55,5
			2 380	0,144	55,5
			3 780	0,212	55,5
			5 850	0,310	58,0
			7 975	0,387	58,0
			10 700	0,492	59,5
			14 500	0,620	60,5
Pet 350 2	0,001	1,86	3 730	0,183	55,5
			5 850	0,274	55,5
			7 920	0,334	58,0
			2 380	0,134	50,5
			10 700	0,436	58,0
			14 500	0,542	59,5
Pet 350 3	0,01	1,30	2 380	0,0845	53,5
			3 780	0,120	55,5
			5 850	0,169	55,5
			7 975	0,218	55,5
			10 700	0,267	55,5
			14 500	0,362	59,5
Pet 350 4	0,05	1,11	3 780	0,0915	50,5
			5 850	0,155	55,5
			7 975	0,204	55,5
			10 700	0,274	55,5
			14 500	0,316	58,0
Pet 350 5	0,1	1,11	3 730	0,0915	50,5
			5 850	0,151	51,5
			7 975	0,190	54,5
			10 700	0,246	55,5
			14 500	0,310	58,5

In Figur 18 sind die Resultate der ausführlichen Tabellen übersichtlich dargestellt. Für die SD werden die Werte bei G = 7975 eingesetzt. In Übereinstimmung mit Figur 16 nimmt beim Salzzusatz die Viskosität aller drei Produkte ab, wobei die Viskosität des Na-Pektinates durch Salzzugabe unter die früher konstantwerdende des Pektins gebracht werden kann. Entsprechend der größeren Dissoziation sind die Na-Salze gegenüber dem Pektin viel empfindlicher und erreichen demzufolge erst bei höheren NaCl-Konzentrationen Sättigung. Die tieferliegende Kurve für das Pektat erklärt sich durch den totalen Verlust aller Methoxylgruppen. Die Werte der SD für Pektin und Na-Pektinat scheinen der Viskosität ganz analog zu verlaufen. Auch hier schneidet die Kurve des Pektinates die des Pektins. Besonders interessant ist aber der Verlauf der Kurve des Na-Pektates bei zunehmender Kochsalzkonzentration. Ihr Ansteigen vom Moment an, wo die Viskosität noch abnimmt, steht in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen im letzten Abschnitt.

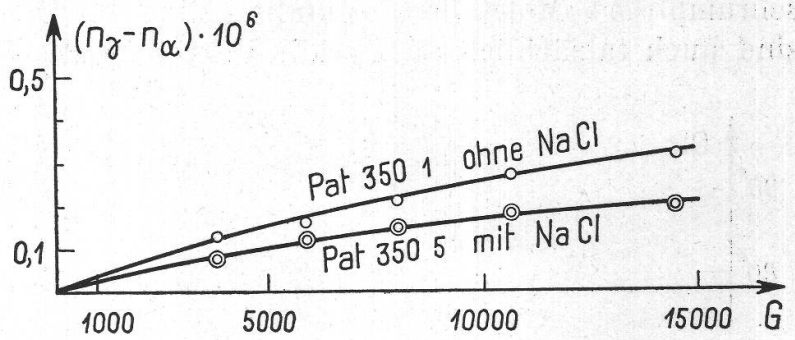


Figur 18.
Strömungsdoppelbrechung und spezifische Viskosität in Abhängigkeit des NaCl-Zusatzes bei gleichkonzentrierten Lösungen von Pektin, Na-Pektinat und Na-Pektat (Tabellen 10, 11 und 12).

Tabelle 12.
Zusatz steigender Mengen NaCl zu einer 0,124%igen Na-Pektatlösung.

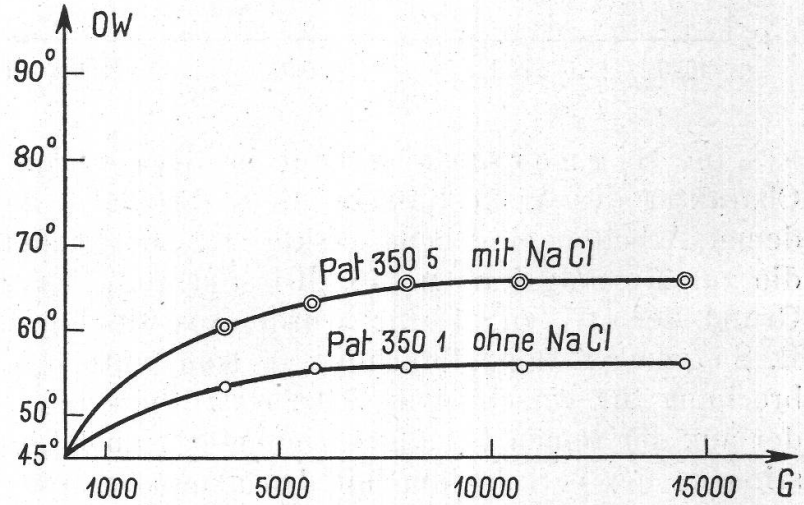
Lösung	Zusatz	ηsp	G	(nγ — nα) · 10⁶	OW
Pat 350 1		0,995	3 780	0,127	53,5
			5 850	0,163	55,5
			7 975	0,211	55,5
			10 700	0,274	55,5
			14 500	0,317	55,5
Pat 350 2	0,001	0,825	3 730	0,0704	50,5
			5 850	0,120	50,5
			7 975	0,162	53,5
			10 700	0,232	55,5
			14 500	0,282	55,5
Pat 350 3	0,01	0,53	5 850	0,0775	50,5
			7 975	0,0985	55,5
			10 700	0,155	55,5
			14 500	0,183	55,5
Pat 350 4	0,05	0,43	5 850	0,0845	55,5
			7 975	0,1125	55,5
			10 700	0,155	57,5
			14 500	0,176	58,5
Pat 350 5	0,1	0,44	3 780	0,0775	60,5
			5 850	0,127	63,0
			7 975	0,148	65,5
			10 700	0,176	65,5
			14 500	0,197	65,5

In Figur 19 sind SD und OW der Na-Pektat-Lösung mit maximaler und ohne Kochsalzzugabe dargestellt. Die im letzten Kapitel begründete Koagulationstheorie bestätigt sich sehr deutlich. Die OW-Kurve des mit Kochsalz versetzten Produktes liegt um 10° über der des salzfreien Na-Pektates, und aus Tabelle 12 ist ersichtlich, daß bereits in 0,05 n NaCl-Lösung die OW zu steigen beginnen. Anderseits hat aber die SD die Werte der salzfreien Lösung nicht erreicht. Eine ungeordnete Koagulation allein kann dieses deutlich sichtbare Verhalten erklären.



Figur 19 a. Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit des Gradienten bei Na-Pektat mit und ohne NaCl-Zusatz (Tabelle 12).

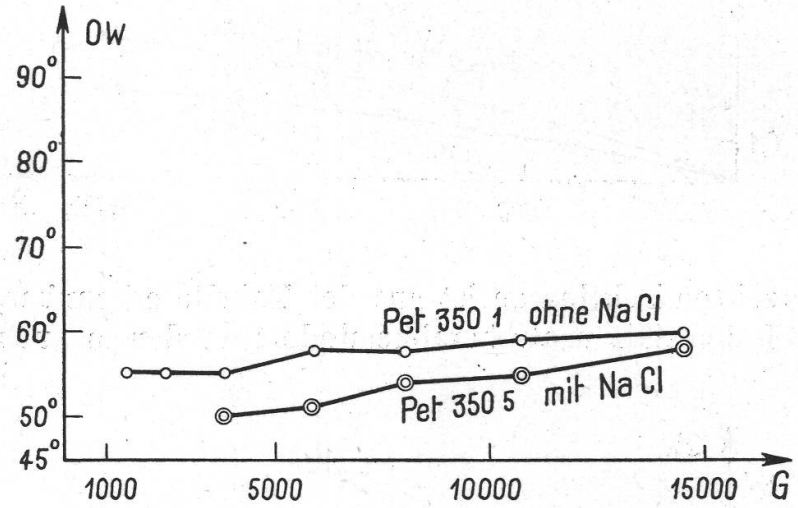
Bei den nicht verseiften Pektinaten ist aus der Tabelle erkennbar, daß auch die OW durch den Salzzusatz herabgemindert werden (s. auch Figur 20).



Figur 19 b. Orientierungswinkel in Abhängigkeit des Gradienten bei Na-Pektat mit und ohne NaCl-Zusatz (Tabelle 12).

Diese Messungen stehen im Einklang mit denjenigen Anschauungen, die dem Pektin je nach Polymerisationsgrad eine gewinkelte bis verknäuelte Struktur zuschreiben. Ein lineares, starres Stäbchenmolekül könnte die Effekte, wie sie hier aus dem Spiralenmodell abgeleitet und durch die Messungen bestätigt worden sind, niemals ergeben. Die alte Streitfrage, ob die Viskositätsherabsetzung von Hochpolymeren durch Elektrolytzusatz nur ein elektroviskoser Effekt ist (Smoluchowski), oder ob tatsächlich die Form der Teilchen verändert wird, kann nun für

Pektin zugunsten der zweiten Anschauung entschieden werden. Die gleichzeitige Betrachtung von OW, Stärke der Doppelbrechung und der Viskosität zeigen, daß man es tatsächlich mit « Schrumpfungs- und Streck »-Effekten auf Grund der verschieden starken Aufladung der polaren Gruppen des Moleküles zu tun hat. Die ebenfalls oft diskutierte Theorie, daß es sich bei diesen Veränderungen um Effekte handle, die lediglich der Änderung in der Hydratationshülle zuzuschreiben seien, könnte die Versuchsergebnisse nur teilweise erklären. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Abhängigkeit der Viskosität von G bei « geschrumpften » Molekülen ebenfalls kleiner werden muß. Solche Effekte sind auch tatsächlich an Pyridin-Pektat festgestellt worden (22).

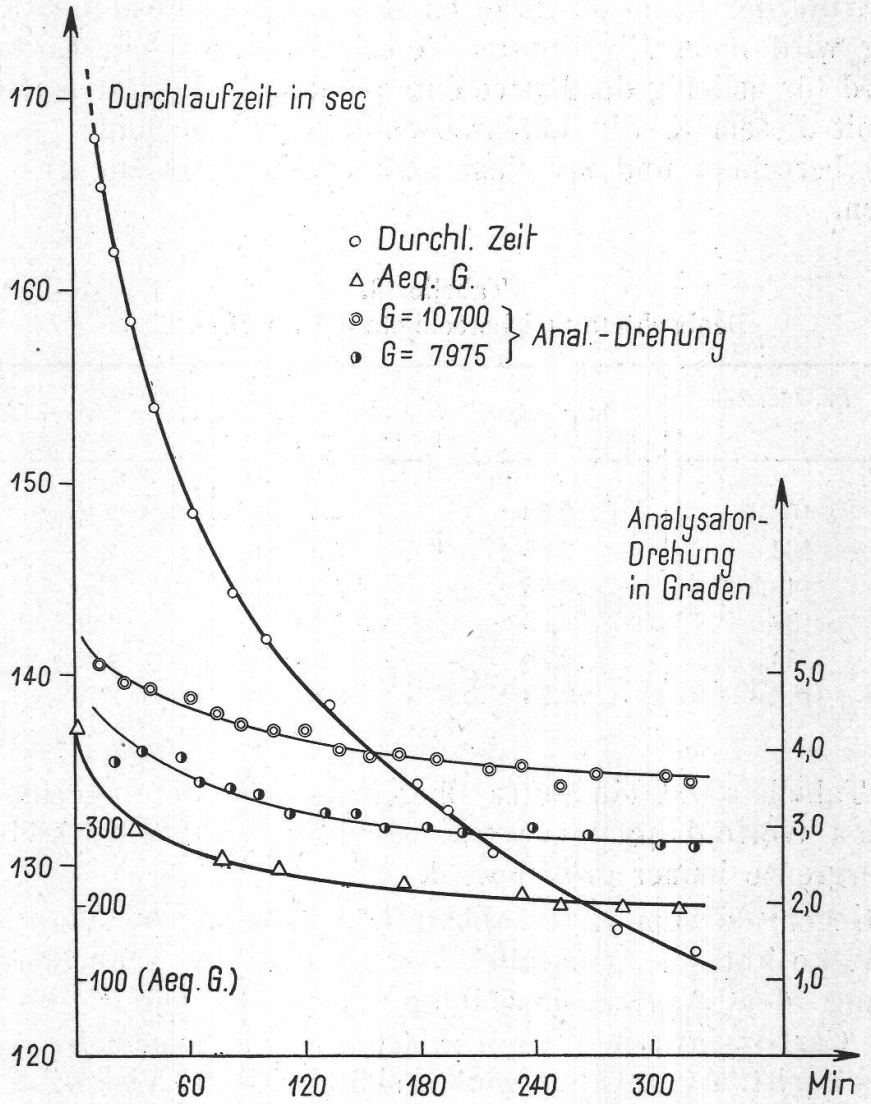


Figur 20.
Orientierungswinkel in Abhängigkeit des Gradienten bei Na-Pektinat mit und ohne NaCl-Zusatz (Tabelle 11).

Im Signerschen Institut in Bern wurde die Frage nach dem Charakter des Viskositätseinflusses der Salze auf Casein in verschiedenen Arbeiten eingehend diskutiert. Die hochpolydispersen Systeme, die zur Messung kamen (46, 101 und 102) ließen keine Schlüsse auf Grund der OW zu. Dafür wurde aus der bekannten Relation von R. Signer: Doppelbrechung = Konstante × Viskosität, die Doppelbrechung für verschiedene Salzzusätze berechnet, unter Zugrundelegen der aus der reinen Lösung errechneten Konstanten. Beim Nichtübereinstimmen der berechneten mit den gemessenen D-Werten wird die Differenz einer Veränderung des Teilchens zugeschrieben, während sonst lediglich die schlechtere Richtbarkeit bei kleinerer Viskosität für das Absinken der SD verantwortlich gemacht wird. Bedenken gegen die prinzipielle Gültigkeit dieser Funktion wurden bereits geäußert. Immerhin hat sie sich bei den Signerschen Messungen sehr gut bewährt.

So wurde auch auf Grund ähnlicher Überlegungen weiter oben gezeigt, daß das Absinken der SD beim enzymatischen Abbau des Pektins nicht einfach parallel dem Viskositätsverhalten geht. Zur Prüfung der Beziehungen zwischen SD und Viskosität bei verschiedenen Äq.G. wird

c) die zeitliche Veränderung der SD und der Viskosität beim Verseifen eingehend gemessen. Um eine langsame Verseifung zu erhalten, wird Ammoniak benützt. Folgendes Beispiel sei hier beschrieben: 100 ccm einer Pektinlösung des Äq.G. 541 und der Konzentration 0,2463 % werden mit 20 ccm verd. NH_4OH versetzt, so daß in 10 ccm der Gesamtlösung sich das Äquivalent von 1,668 ccm n/10 NH_4OH befindet. Gerade nach dem Durchmischen wird das Kölbchen im Thermostat bei 20° C gehalten. Mit derselben Lösung wird das Viskosimeter



Figur 21.
Zeitliche Veränderung von Strömungsdoppelbrechung, Viskosität und Äquivalentgewicht bei der Verseifung eines Pektins vom Äquivalentgewicht 541 mit Ammonhydroxyd.

gefüllt und ebenfalls am gleichen Thermostaten angeschaltet. Nun wird während mehreren Stunden alle 3 Minuten die Viskosität gemessen und aus einem aliquoten Teil der Vorratslösung durch Titration in regel-

mäßigen Zeitabständen das Äq.G. bestimmt. Am nächsten Tag wird eine gleiche Lösung unter genau gleichen Bedingungen hergestellt, damit möglichst schnell der Strömungsapparat gefüllt und ebenfalls bei 20° in regelmäßigen Abständen die SD bei den beiden G 7975 und 10 700 gemessen.

Die sich ergebenden Kurven sind in Figur 21 dargestellt. Dabei werden die spezifischen Viskositäten in Durchlaufzeiten und die SD in Analysatordrehungen (α) angegeben.

Mit Hilfe der schon diskutierten Gleichung Viskosität = K.Doppelbrechung wird nach 15 Minuten Verseifungsdauer ein K berechnet. Dann wird für beliebig der Kurve entnommene Viskositäten (Durchlaufzeiten) mit diesem K die entsprechende Doppelbrechung (Analysatordrehung) berechnet und mit dem gefundenen Wert zur gleichen Zeit verglichen.

Tabelle 13.
Beobachtete und berechnete SD für K = 3,28.

Durchlaufzeit in sec	K = konst.	Analysatordrehung	
		α berechnet	α gefunden
168,0	3,28	—	5,15
162,0	3,28	4,94	4,95
148,5	3,28	4,53	4,52
138,0	3,28	4,20	4,20
130,5	3,28	3,98	3,85
126,6	3,28	3,86	3,75

Die Tabelle zeigt ein gutes Übereinstimmen der berechneten und gefundenen Werte, besonders wenn man bedenkt, daß bei kleinerer SD die Fehlergrenze immer größer wird.

Im Gegensatz zum Kettenabbau geht also bei der Verseifung die SD der Viskosität streng parallel. Daraus läßt sich schließen, daß die Vorstellung der Aggregationsbildung beim Verseifen (durch freiwerdende Carboxylgruppen) zur Erklärung der abnehmenden Viskosität kaum richtig ist. Aggregation müßte sich wohl auf Viskosität und SD verschieden auswirken. Man muß also annehmen, daß trotz Viskositätsabnahme beim Verseifen die kinetische Einheit gewahrt bleibt.

Auch beeinflußt der Methylierungsgrad den optischen Charakter des Moleküls nicht.

V. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit teilt sich neben dieser Zusammenfassung in vier Hauptkapitel ein.

In *Kapitel I* werden die Phänomene der Strömungsdoppelbrechung an kolloiden Lösungen auf Grund einer Orientierungstheorie besprochen.

Im gleichen Kapitel finden in einem historischen Überblick sämtliche in der Schweiz zugängliche Arbeiten auf dem Gebiet der Strömungsdoppelbrechung Erwähnung. Dabei wird die Geschichte der Strömungsdoppelbrechung in drei Hauptepochen eingeteilt:

1. Epoche (bis etwa 1911): Qualitative Messungen.
2. Epoche (bis etwa 1930): Quantitative Messungen.
3. Epoche (bis heute): Behandlung spezieller Probleme mit Hilfe dieser Methode.

In *Kapitel II* wird das Pektin als teilweise mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure an Hand von Literaturangaben kurz gekennzeichnet. Auch wird die Charakterisierung der Pektine mittels Molekulargewicht und Veresterungsgrad beschrieben. Es wird dabei speziell auf die Polydispersität der industriell extrahierten Präparate und auf ihren uneinheitlichen Veresterungsgrad hingewiesen.

Das *Kapitel III* befaßt sich mit den verwendeten Apparaturen. Dabei findet die gesamte Apparatur zur Messung der Strömungsdoppelbrechung ihre genaue Beschreibung. Die Umrechnungsformeln von Umdrehungszahl auf Geschwindigkeitsgradient und von Analysatordrehung auf Doppelbrechung sind ebenfalls gegeben. Auch die Meßmethode, die Apparateneichung und die Möglichkeiten zur Bestimmung des optischen Vorzeichens werden an Beispielen erläutert. Zur Messung der Viskosität dient ein Ostwald-Viskosimeter. Alle Messungen werden bei 20° C durchgeführt.

Die am Pektin ausgeführten Operationen sind ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben. Dazu gehören vor allem: Ein Schema zur Reinigung der Präparate, die Chlordioxyd-Behandlung, die Herstellung von Na-Pektat, die Fraktionierung nach der Fällungsmethode und die titrimetrische Bestimmung von Konzentration und Veresterungsgrad.

Die zu Vergleichszwecken verwendete Caruba-Hemicellulose ist ebenfalls näher beschrieben.

In *Kapitel IV* sind die eigenen Messungen an wäßrigen Lösungen von Pektinstoffen dargestellt und diskutiert. Dabei ergibt sich folgendes:

1. Das strömungsoptische Verhalten des Pektins; Einfluß der Konzentration.

Das negativ eigendoppelbrechende Pektin hat eine positive Strömungsdoppelbrechung. Diese ist also auf die Bildung eines Wienerschen Mischkörpers zurückzuführen.

Der Anstieg der Stärke der Strömungsdoppelbrechung mit dem Geschwindigkeitsgradienten ergibt Sättigungskurven. Das spricht für längliche bis fadenförmige Moleküle (s. z. B. Figuren 6 a, 7 und 8). Darauf weisen auch die von 45 Grad abweichenden Orientierungswinkel hin (s. z. B. Figur 6 b), deren Verhalten bei wachsendem Gradienten nur durch Polydispersität gedeutet werden kann.

Die von R. Signer definierte « Spezifische Doppelbrechung » (Strömungsdoppelbrechung durch Gradient × spezifische Viskosität) ist in den gemessenen Bereichen keine Konstante (Figuren 6 a, 7 und 8). Man muß also bei Variation der Konzentration mit reversiblen Aggregationen rechnen. Diese Anschauung wird stark unterstützt durch eine Größenordnungsbetrachtung, welche ergibt, daß bei den verwendeten Konzentrationen die einzelnen Makromoleküle selbst unter der Annahme völliger Starrheit einen Abstand voneinander besitzen, der kleiner ist als 100 Å.

2. Der Einfluß des Reinheitsgrades.

Der Vergleich eines hochgelierenden Laborpektines mit demselben Präparat, das einmal elektrodialysiert und einmal mit Chlordioxyd behandelt und dann elektrodialysiert wurde, ergibt (Figur 9), daß durch die Entfernung mehrwertiger Kationen (Dialyse) ein ganz bestimmter Einfluß auf das Pektin ausgeübt wird: Viskosität und Strömungsdoppelbrechung steigen, Leitfähigkeit und Aschegehalt sinken. Die zusätzliche Behandlung mit Chlordioxyd hingegen zeigt keinen neuen Effekt. Eventuelle « Haft- oder Brückenstellen » in Aggregaten durch mit Chlordioxyd oxydierbare Substanzen (Gerbstoffe, Ligninreste) sind also nicht vorhanden.

3. Der Einfluß von Dispergierungsmitteln.

Die Resultate des Zusatzes von Thioharnstoff und Urotropin auf wäßrige Pektinlösungen sind tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 3). Ein wesentlicher Einfluß ist nicht zu bemerken.

4. Der Einfluß der Kettenlänge.

Als Vergleich wird zuerst eine hochmolekulare, ziemlich monodisperse Caruba-Hemicellulose enzymatisch abgebaut. Die verschiedenen Abbaustufen sind an Viskosität, Strömungsdoppelbrechung und Orientierungswinkel deutlich erkennbar (Tabelle 4; Figuren 10 a und b).

Beim enzymatischen Abbau eines Pektines (Tabelle 5; Figuren 11 a und b) lassen sich die Abbaustufen an Viskosität und Strömungsdoppelbrechung wiederum deutlich erkennen. Hingegen gestatten die Orientierungswinkel wegen der Polydispersität des Systems keine Unterscheidung mehr.

Dieselben Verhältnisse findet man beim enzymatischen Abbau eines hochgelierenden Pektinpräparates (Tabelle 6; Figur 12). Dasselbe Prä-

parat wird als Na-Pektat durch Kochen hydrolytisch abgebaut. Dabei zeigt sich das gleiche strömungsoptische Verhalten wie beim enzymatischen Abbau (Tabelle 7).

Die Beobachtung der Orientierungswinkel in Abhängigkeit des Gradienten bei verschiedenen Abbaustufen zeigt, daß dieser, der Polydispersität wegen, nicht ohne weiteres als spezifisch für die Kettenlänge angesehen werden darf. So erklärt sich auch die Tatsache, daß die gemessenen hochgelierenden Pektin-Präparate trotz ihres höheren Polymerisationsgrades dieselben Orientierungswinkel (zwischen 55° und 63°) zeigen wie die gewöhnlichen Fabrikpektine. Eine Charakterisierung der industriellen Produkte auf Grund der Orientierungswinkel ist also nicht möglich.

Bei den Abbauversuchen verlaufen Viskosität und Strömungsdoppelbrechung symbat, aber nicht parallel (Figur 13).

5. Der Einfluß des Veresterungsgrades und des Neutralsalzzusatzes.

Für das Lösungsverhalten von Makromolekülen ist die Ladung der polaren Gruppen am Molekül von höchster Bedeutung. Veränderungen der Ladung der polaren Gruppen am Pektinmolekül können hervorgerufen werden durch Neutralisation (stärkere Aufladung durch größere Dissoziation gegenüber dem H-Pektin), durch Verdünnen oder Konzentrieren (konzentrationsabhängige Dissoziation der schwachen Säure Pektin), durch Neutralsalzeinfluß (Zurückdrängen der Dissoziation) und durch Vermehrung der polaren Gruppen (Verseifung).

Bei der *Neutralisation eines Pektins* bemerkt man am Anstieg von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung einen deutlichen « Streck »-Effekt des Teilchens, der mit Kochsalzzusatz ausbleibt (Figur 16), weil dann die Dissoziation wieder zurückgedrängt ist.

Bei der darauffolgenden alkalischen *Verseifung* geht die Abnahme der Strömungsdoppelbrechung in der salzfreien Lösung dem Viskositätsabfall parallel. Beim Kochsalzzusatz hingegen ist die Strömungsdoppelbrechung in der Pektatstufe trotz noch abnehmender Viskosität wieder angestiegen. Auch die Orientierungswinkel der Na-Pektatlösung mit NaCl-Zusatz sind bei ca. 65° um etwa 10° höher als die der anderen Lösungen (Tabellen 8 und 9; Figur 16). Dieses Verhalten wird durch eine Koagulation erklärt, die den Einfluß der desorientierenden Brownschen Bewegung verkleinert: Orientierungswinkel und Strömungsdoppelbrechung steigen an. Gleichzeitig wird aber das Längen-Breiten-Verhältnis kleiner: Die Viskosität sinkt (Figur 17). Da die Stärke der Doppelbrechung nicht im gleichen Maße ansteigt wie die Orientierungswinkel, muß wohl eine ungeordnete Koagulation vorliegen.

Die Effekte beim Zusatz *steigender Salzmengen* (NaCl) zu einem fraktionierten Pektinpräparat (Figur 18) bestätigen diese Theorie. Aus

den Figuren 19 a und b geht besonders deutlich hervor, wie beim mit Kochsalz ausflockbaren Na-Pektat bei Kochsalzzusatz die Orientierungswinkel die ursprünglichen Werte um etwa 10° übersteigen, während die Strömungsdoppelbrechung diese nicht mehr erreicht (ungeordnete Koagulation). Bei der Zugabe von Kochsalz zum damit nicht fällbaren Na-Pektinat sinken die Orientierungswinkel (Zurückdrängen der Dissoziation, Schrumpfung) (s. Figur 20).

Die zeitliche Veränderung von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung bei einer langsamen Verseifung mit Ammonhydroxyd (Figur 21) zeigt, daß die Abnahme der Strömungsdoppelbrechung dem Viskositätsabfall parallel geht (Tabelle 13). Es ist also, trotz der Viskositätsabnahme, nicht anzunehmen, daß beim Verseifen irgendwelche Aggregierungen eintreten. Auch beeinflußt der Methylierungsgrad den optischen Charakter des Pektins nicht.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Pallmann. Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein wohlwollendes Interesse und für seine ständige aufmunternde und anregende Hilfsbereitschaft recht herzlich danken.

Herr Prof. Dr. R. Signer hat mir an seinem Institut in Bern bereitwillig Gelegenheit geboten, die Methodik der Strömungsdoppelbrechung zu erlernen.

Herr Dr. H. Deuel vom hiesigen Institut hat mir mit seiner reichen Erfahrung auf dem Gebiet der Hochpolymeren stets in kameradschaftlicher Weise zur Seite gestanden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch diesen beiden Herren zu danken.

Résumé.

La biréfringence dynamique des solutions aqueuses des substances pectiques.

Dans ce travail, on a étudié la biréfringence dynamique des substances pectiques dans ses relations avec les mesures viscosimétriques. Il a été spécialement discuté leur façon de se comporter dans des séries de dilutions, lors de leur scission hydrolytique et enzymatique, de leur neutralisation et saponification, ainsi que sous l'influence d'additions systématiquement variées de chlorure de sodium.

Literaturverzeichnis.

1. Almy, J. E., Philos. Mag. [5] **44,** 499 (1879).
2. Ambronn, H. und Frey, A., «Das Polarisationsmikroskop», Leipzig 1926.
3. Aschenbrenner, M., Z. physikal. Ch. **127,** 415 (1927).
4. Bawden F. C. und Pirie, N. W., Proc. Roy. Soc. B **123,** 274 (1937).
5. Berkmann, S. und Zocher, H., Koll. B. **23,** 292 (1926).
6. — — Koll. Z. **42,** 323 (1927).
7. Bernatzky, V. A., J. soc. phys. chim. russe, sect. phys. **13,** 39 (1905).
8. Biernacki, V., Physikal. Z. **6,** 730 (1905).
9. Björnstahl, Y., Diss. Uppsala 1924.
10. — J. opt. soc. Am. **29,** 201 (1939).
11. Boeder, P., Z. für Physik **75,** 258 (1932).
12. Boehm, G. und Signer, R., Helv. **14,** 1370 (1931).
13. — — Klin. Wochenschrift **2,** 599 (1932).
14. — Bioch. Z. **282,** 32 (1935).
15. — Bioch. Z. **284,** 322 (1936).
16. — Bioch. Z. **294,** 325 (1937).
17. — Arch. exp. Zellforschung **22,** 520 (1939).
18. — Abderhalden Handbuch d. biol. Arbeitsmeth. Abtlg. II, Teil 3, 3939 (1939).
19. — Verh. Verein schweiz. Physiologen 1940.
20. Buchheim, W. und Philippoff, W., Nature **26,** 694 (1938).
21. — Stuart, H. A. und Menz, H., Z. f. Physik **112,** 407 (1939).
22. Deuel, H., Diss. ETH 1943.
23. — und Weber, F., Helv. **28,** 1089 (1945).
24. Dießelhorst, H., Freundlich, H. und Leonhardt, W., Elster-Geitel Festschrift, Braunschweig 1915.
25. — — Physikal. Z. **16,** 419 (1915).
26. Edsall, J. T. und Mehl, J. W., J. Biol. Ch. **133,** 409 (1940).
27. — Adv. Coll. Sc. **1** (1942).
28. Eirich, F., Margaretha, H. und Bunzel, M., Koll. Z. **75,** 20 (1936).
29. Farwell, J. appl. Physics **8,** 416 (1937).
30. Feitknecht, W., Signer, R. und Berger, A., Koll. Z. **101,** 12 (1942).
31. Fivian, W., Diss. Bern 1939.
32. Freundlich, H., Z. El. Ch. **22,** 27 (1916).
33. — Schuster, C. und Zocher, H., Z. physikal. Ch. A **105,** 119 (1923).
34. — Stapelfeldt, F. und Zocher, H., Z. physikal. Ch. A **114,** 190 (1925).
35. — — — Z. physikal. Ch. A **114,** 161 (1925).
36. — — — Z. physikal. Ch. A **114,** 190 (1925).
37. — und Jores, H., Koll. B. **22,** 31 (1925).
38. — und Bircumshaw, L. L., Koll. Z. **40,** 19 (1926).
39. — und Dannenberg, H., Z. physikal. Ch. A **119,** 97 (1926).
40. — — Z. physikal. Ch. A **119,** 87 (1926).
41. — Neukircher, H. und Zocher, H., Koll. Z. **38,** 43 (1926).
42. — — — Koll. Z. **38,** 48 (1926).
43. Frey-Wyßling, A. und Weber, E., Helv. **24,** 278 (1941).
44. — — Koll. Z. **101,** 199 (1942).
45. Greenstein, J. P. and Jenrette, W. V., J. Natl. Cancer Inst. **1,** 77 (1940).
46. Guggisberg, H., Diss. Bern 1940.
47. Haller, W., Koll. Z. **61,** 26 (1932).
48. Handbuch der Physik von Geiger-Scheel, **21,** 875 (1929).
49. Henglein, F. A., Fortschr. Chem. Phys. Techn. Makr. St. **2,** 1 (1942).
50. Hermans, J. J., R. **63,** 25 (1944).
51. — R. **63,** 205 (1944).

52. Heß, K., Kiesig, H. und Philippoff, W., Naturw. **26,** 184 (1938).
53. Hill, B. V., Philos. Mag. [5] **48,** 485 (1899).
54. Hinton, C. L., Dep. Sci. Ind. Res. Food Invest. **48** (1939).
55. Horn, J. T., Diss. Bern 1940.
56. Jeffery, G. B., Proc. Roy. Soc. A **102,** 161 (1922).
57. Kausche, Guggisberg, H. und Wißler, A., Naturw. **27,** 303 (1939).
58. Knapp, F., Diss. Bern 1943.
59. Koll. Chem. Taschenbuch, Leipzig 1944.
60. König, W., Koll. B. **23,** 110 (1926).
61. Kramers, H. A., Physica **11,** 1 (1944).
62. Krueger, E., Z. physikal. Ch. **109,** 438 (1924).
63. Kuhn, W., Z. physikal. Ch. A **161,** 1 (1932).
64. — Z. physikal. Ch. A **161,** 427 (1932).
65. — Koll. Z. **62,** 269 (1933).
66. — Koll. Z. **68,** 2 (1934).
67. — und Kuhn, H., Helv. **26,** 1394 (1943).
68. — Z. angew. Ch. **49,** 548 (1936).
69. — Naturw. **24,** 346 (1936).
70. — und Kuhn, H., Helv. **27,** 493 (1944).
71. — Exp. **1,** 7 (1945).
72. Kundt, A., Wiedem. Ann. **13,** 110 (1881).
73. Langmuir, J., J. chem. Physics **6,** 873 (1938).
74. Lauffer, M. A., J. phys. chem. **42,** 938 (1938).
75. — und Stanley, W. M., J. Biol. Chem. **123,** 507 (1938).
76. Lawrence, A. S. C. und Robinson, J. R., Proc. Roy. Soc. abstracts A **175,** 47 (1941).
77. Levene, P. A., Meyer, G. M. und Kuna, M., Science **89,** 370 (1939).
78. Luckett, S., Smith, F., Soc. (1940), p. 1106, 1114, 1506.
79. Maxwell, J. C., Proc. Roy. Soc. **22,** 46 (1873).
80. — Ann. Physik u. Ch. **151,** 151 (1874).
81. Mehl, J. W., Cold Spring Harbour Symposia on quant. Biology **6,** 219 (1938).
82. — Biol. Bull. **79,** 488 (1940).
83. Mehlitz, A., Koll. Z. **41,** 130 (1927).
84. de Metz, G., Wiedem. Annalen **35,** 497 (1888).
85. de Metz, G.-G., J. soc. phys. chim. russe, sect. phys. **34,** 505 (1902).
86. de Metz, G., Scientia **26,** Paris 1906.
87. Meyer, M., Diss. ETH 1938.
88. Meyer, W., Diss. Bern 1943.
89. Mirsky, A. E., Science **84,** 333 (1936).
90. Mommaerts, W. F. H. M., Naturw. Februar/März 1944.
91. Mosimann, H., Helv. **26,** 61 (1943).
92. Mottsmith, J. and Langmuir, J., Phys. Rev. [2] **20,** 95 (1922).
93. v. Muralt, A. L. und Edsall, J. T., Am. J. Physiol. **90,** 457 (1929).
94. — — Trans. Farad. Soc. **26,** 837 (1930).
95. — — J. Biol. Chem. **89,** 315 (1930).
96. — — J. Biol. Chem. **89,** 351 (1930).
97. Natanson, L., Anz. Akad. Krakau, S. 161 (1901).
98. — Anz. Akad. Krakau, S. 1 (1904).
99. Needham, J. und Robinson, J. R., C. R. Soc. Biol. **126,** 163 (1937).
100. — Shih-Chang Shen, Needham, D. M. and Lawrence, A. S. C., Nature **147,** 766 (1941).
101. Nitschmann, H., Helv. **21,** 315 (1938).
102. — und Guggisberg, H., Helv. **24,** 434 und 574 (1941).
103. Opderbeck, F., Diss. Bonn 1937.
104. Ostwald, W. und Erbring, H., Koll. Z. **64,** 229 (1933).

105. Ostwald Wo., Koll. Z. **68,** 211 (1934).
106. Pallmann, H. und Deuel, H., Exp. **1,** 89 (1945).
107. Paris, A., Acta et Comment. Univ. Tart. A **16,** 3 (1930).
108. Peterlin, A. und Stuart, H. A., Z. f. Physik **112,** 1 (1939).
109. — und Samec, M., Koll. Z. **109,** 96 (1944).
110. Pfeiffer, H. H., Nature **138,** 1054 (1936).
111. — Fujii Jub. Vol. 701—710 (1937).
112. — Koll. Z. **85,** 49 (1938).
113. — Protoplasma **34,** 347 (1940).
114. Philippoff, W., Koll. Z. **75,** 142 (1936).
115. — Koll. Z. **100,** 320 (1942).
116. Pilnik, W., Mittlgen. Lebensmittelunters. u. Hygiene **36,** 149 (1945).
117. Pontremoli, A., Mem. Accad. dei Lincei, Sc. fis. 1921.
118. Quimby, Q. T., Diss. Wisconsin 1937.
119. Quincke, G., Ann. Physik 4. Folge **9,** 977 (1902).
120. — Ann. Physik 4. Folge **15,** 28 (1904).
121. Raman, C. V., Krishnan, K. S., Philos. Mag. [7] **5,** 769 (1928).
122. Rawlins, T. E., Science **99,** 447 (1944).
123. Reiger, R., Ann. Physik **31,** 93 (1910).
124. Robinson, J. R., Proc. Roy. Soc. A **170,** 519 (1939).
125. de Rosset, A. J., Diss. Wisconsin 1937.
126. — J. chem. physics **9,** 766 (1941).
127. Sadron, Ch., C. R. **197 (II),** 1293 (1933).
128. — und Alcock, Physics **6,** 92 (1935).
129. — J. phys. et Rad. **7,** 263 (1936).
130. — C. r. **202,** 404 (1936).
131. — J. phys. et Rad. **8,** 481 (1937).
132. — Schw. Archiv f. ang. Wissenschaft und Technik, 3. Jahrgang, Heft 1, 8 (1937).
133. — J. phys. et Rad. **9,** 381 (1938).
134. — Bonot, A. und Mosimann, H., J. Chim. phys. **36,** 78 (1938).
135. — und Mosimann, H., J. phys. et Rad. **9,** 384 (1938).
136. Säverborn, S., Koll. Z. **90,** 41 (1940).
137. Schmidt, C. L. A., «Chemistry of Amino-Acids and Proteins», Baltimore 1938.
138. Schmidt, W. J., Z. f. wiss. Mikr. u. f. Mikr. Techn. **51** (1934).
139. — Protoplasma **29,** 300 und 435 (1938).
140. — und Abderhalden, Biolg. Arbeitsmethoden, **V/10,** 435 (1938).
141. — Protoplasma **34,** 237 (1940).
142. Schneider, G. G. und Fritschi, H., B. **69,** 2537 (1936).
143. — und Bock, H., Z. anorg. Ch. **51,** 94 (1938).
144. Schwedoff, T., J. phys. **8,** 341 (1889).
145. — J. phys. **1,** 49 (1892).
146. Signer, R., Z. physikal. Ch. A **150,** 257 (1930).
147. — und Groß, H., Z. physikal. Ch. A **165,** 161 (1933).
148. — Helv. **19,** 897 (1936).
149. — Trans. Farad. Soc. **32,** 296 (1936).
150. — und Sadron, Ch., Helv. **19,** 1324 (1936).
151. — Caspersson, T., Hammarston, E., Nature **141,** 122 (1938).
152. Snellmann, O. und Björnstahl, Y., Koll. B. **52,** 403 (1941).
153. — und Säverborn, S., Koll. B. **52,** 467 (1941).
154. Stapelfeldt, F., Diss. Berlin 1924.
155. Stokes, G., Mathem. and Physic. Papers Cambridge **1,** 103 (1880).
156. Svedberg, T. und Gralén, N., Nature **142,** 216 (1938).
157. Takahashi, W. N. und Rawlins, T. E., Science **77,** 26 (1933).
158. — — Science **85,** 103 (1937).

159. Taylor, A. M., Trans. Farad. Soc. **32,** 307 (1936).
160. Taylor, G. J., Phil. Trans. Roy. Soc. A **223,** 289 (1923).
161. — Proc. Roy. Soc. A **103,** 58 (1923).
162. Thießen, P. A., Z. physikal. Ch. **156,** 457 (1931).
163. — und Triebel, E., Z. physikal. Ch. **156,** 309 (1931).
164. Tieri, L., Koll. Z. **9,** 38 (1911).
165. Umlauf, K., Wiedem. Ann. **45,** 304 (1892).
166. Van Iterson, jr., G., Chem. Weekblad **30,** 2 (1933).
167. Verzàr, F., « Theorie der Muskelkontraktion », Basel, 1943.
168. Vorländer, D. und Walter, R., Z. physikal. Ch. **118,** 1 (1925).
169. — und Kirchner, U., Z. physikal. Ch. **152,** 47 (1931).
170. — und Fischer, J., B. **65,** 1756 (1932).
171. — Z. physikal. Ch. A **178,** 93 (1937).
172. — und Specht, P., Z. physikal. Ch. **178,** 93 (1937).
173. Wächtler, M., Fortschr. der Mineralogie **12,** 120 (1927).
174. Wälchli, O., Diplom-Arbeit am Pflanzenphysiolog. Institut der ETH, S. 41.
175. — Diss. ETH Zürich 1945.
176. Weber, E., Diss. ETH, 1942.
177. Weber, F., Diss. ETH, 1944.
178. Weber, H. H., Ergebn. Physiol. **36,** 129 (1934).
179. — Naturw. **27,** 33 (1939).
180. Wiener, O., Wiedem. Ann. **35,** 1 (1888).
181. — Abhdlgen. Sächs. Akad. Wiss. **32,** 507 (1912)
182. Winkler, E. und Kast, W., Naturw. **29,** 288 (1941).
Z. f. Physik **118,** 232 (1941).
183. Wißler, Alfred, Diss. Bern 1940.
184. Zakrzewski, M. C., Anz. akad. Krakau S. 50 (1904).
185. Zaremba, S., J. phys. **3** [4me], 606 (1904) .
186. Zocher, H., Z. physikal. Ch. **98,** 293 (1921).
187. — Koll. Z. **37,** 336 (1925).
188. Hauser, E. A. und Dewey, D. R., Ind. Eng. Chem. **31,** 786 (1939).
189. Binnie, A. M., Proc. physical. Soc. **57,** 390 (1945).
190. Gerendas, M., Enzymologia **9,** 123 (1940).
191. Thaureaux, J., Bull. Soc. Chim. Biol. **27,** 372 (1945).
192. Forster, J. F. and Edsall, J. T., J. am. chem. Soc. **67,** 617 (1945).
193. Price, W. C., Science **101,** 515 (1945).
194. Svedberg, T., Cellulosechemie **21,** 57 (1943).
195. Gard, S., Snellmann, O. and Tyrén, H., The Svedberg Festschrift, Uppsala 1945.
196. Zvetkov und Frismann, Acta Physicochimica UdSSR **20,** 61 (1945).
197. Frenkel, Acta Physicochimica UdSSR **20,** 61 (1945).
198. Rehner jr., J., J. chem. Physics **13,** 450 (1945).
199. Kuhn, W. und Kuhn, H., Helv **29,** 71 (1946).
200. Faust, O., Cellulosechemie **8,** 40 (1927).
201. Bradfield, R. und Zocher, H., Koll. Z. **47,** 223 (1929).
202. v. Buzágh, A., Koll. Z. **47,** 223 (1929).
203. Staudinger, H., Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1941.
204. Philippoff, W., Viskosität der Kolloide, Leipzig 1942.
205. Wuhrmann, K. und Pilnik, W., Exp. **1,** 330 (1945).