

nung ca. 5 cm³ Lösungsmittel im Vakuum wieder abgedampft. Dann versetzte man den Rückstand mit 400 mg Aluminiumisopropylat und erhitzte $\frac{3}{4}$ Stunden unter Calciumchlorid-Verschluss im Ölbad von 140° zum Sieden. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, die Lösung mit gesättigter wässriger Seignettesalz-Lösung, der man Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugesetzt hatte, sowie mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den krystallisierten Rückstand nahm man in Hexan-Benzol-Gemisch 1:1 auf und liess die Lösung durch eine Säule von 40 g Aluminiumoxyd laufen. Die Eluate mit Hexan-Benzol-Gemisch 1:3 sowie mit reinem Benzol wurden vereinigt und eingedampft. Der erhaltene Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Methanol das *4⁴-23-Acetoxy-nor-cholen-3,22-dion* vom Smp. 167—168°.

Zur Analyse wurde 12 Stunden bei 105° unter 0,003 mm getrocknet.

3,840 mg Subst. gaben 10,55 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O

C₂₅H₃₆O₄ Ber. C 74,94 H 9,07%

(M.-G. 400,29) Gef. .. 74,93 .. 9,15%

Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung sehr stark und rasch.

Die Analysen wurden unter der Leitung von Herrn Dr. Gysel in unserer analytischen Abteilung ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba* in Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

43. Zur Elektrochemie des Agar-Sols¹⁾

von Wo. Pauli und L. Sternbach.

(20. III. 41.)

In einer vorausgegangenen Mitteilung²⁾ dieser Reihe war das elektrochemische Verhalten von mittels eines sehr schonenden Verfahrens bereiteten, hochgereinigten acidoiden Agar-Solen durch potentiometrische und konduktometrische H⁺-Bestimmungen, durch Feststellung der α , t^0 -Kurve, durch die Aktivitätsmessung in mit Silberhydroxyd gesättigten Solen u. a. geprüft worden. Ergänzende Untersuchungen dieses Typus von Agar-Solen, über die hier berichtet

¹⁾ Zugleich VII. Mitteilung der Reihe „Elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen“. Die VI. Mitteilung siehe Koll. Z. **84**, 291 (1938). Der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchung wurde im Sommer 1937 am Institut für mediz. Kolloidchemie der Universität Wien abgeschlossen, während die theoretische Verarbeitung der Untersuchung in Zürich erfolgte.

²⁾ Wo. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 174 (1937).

wird, lehrten nun eine Anzahl sehr charakteristischer elektrochemischer Besonderheiten kennen, welche mit der bisherigen allgemeinen Annahme¹⁾, dass eine Agar-Schwefelsäure den ausschliesslichen, aufladenden Komplex bildet, im Widerspruch stehen. Diese scheinbaren, elektrochemischen Anomalien konnten eine einfache, chemisch-konstitutive Aufklärung finden.

1. Herstellung und Charakterisierung der Sole.

Bei Sol 1 und 2 (Tabelle I) wurden 10 g Agar 48 Stunden mit je 2 Liter destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur digeriert, wobei die Mischung einige Mal auf 40° C am Wasserbad erwärmt wurde. Darauf wurde die Suspension filtriert und die klare Lösung 3 Tage lang bei 110 V, dann bei 220 V elektrodekantiert, bis die Oberschicht des gut schichtenden Sols eine konstante Leitfähigkeit von ca. 2×10^{-5} rez. Ohm aufwies. Als Sol 1a und 2a (Tabelle I) wurden die gleichen abgelagerten und etwas abgebauten Sole bezeichnet. Sol 3 wurde ebenfalls aus 10 g Agar gewonnen, dieses aber nur 12 Stunden bei Zimmertemperatur mit 2 Liter Wasser stehen gelassen, darauf filtriert und 4 Tage bei 50, 110 und 220 V elektrodekantiert. Das gewonnene Konzentrat bildete Sol 3. Sol 4 wurde aus 10 g Agar in 2 Liter Wasser bereitet. Das Wasser hatte 50–60° C Ausgangstemperatur und die Mischung stand dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur. Das Filtrat wurde durch 9 Tage unter Zusatz von 0,01-n. Endkonzentration Essigsäure wie oben elektrodekantiert.

In der folgenden Tabelle I bedeutet $c = g/l$ den durch Eindampfen von 5 cm³ Sol bei 40° C bestimmten Trockenrückstand. Höhere Temperaturen führen zur Verkohlung (l. c. ¹⁾). Die Leitfähigkeit α ist bei 25° C gemessen. Die H⁺-Aktivität a_H wurde mittels der Chinchydronlektrode festgestellt. Die Gesamtacidität n_H wurde durch Titration mit Natriumhydroxyd auf dreierlei Weise bestimmt: zunächst konduktometrisch mit entsprechender Volumkorrektur, sowie wegen der starken Abrundung des umbiegenden Kurvenstückes aus dem Schnittpunkt der horizontalen Tangente im Tiefpunkt der Kurve mit dem nach abwärts verlängerten ansteigenden Kurvenast ermittelt (vgl. ¹⁾). Auf diese Weise wird auch die Hydrolyse infolge etwa vorhandener, schwächer dissoziierender Säure berücksichtigt. Diese n_H -Werte sind in der Tat etwas höher als die ausserdem mittels potentiometrischer Titration mit der Chinchydronlektrode sowie die mit Phenolphthalein bestimmten. $a'_H(\alpha)$ bedeutet die aus der Leitfähigkeit für $u+v=400$ abgeleiteten H⁺-ionen. Die Relation $a'_H/a_H(\alpha)$ ist wie bei Pauli und Palmrich¹⁾ grösser als 1 entsprechend einem Verhältnis der Koeffizienten $fa^H/f_A > 1$ (s. u.).

Tabelle I.

Sol	$c = g/l$	$\alpha \times 10^4$	$a_H \times 10^3$	$n_H \times 10^3$ Konduktom.	$n_H \times 10^3$ Potentiom.	$n_H \times 10^3$ Phenolphthalein	$a'_H(\alpha) \times 10^3$	fa^H/f_A
1	3,00	9,06	2,51	4,84	—	—	2,26	1,11
1a	3,00	8,24	2,24	3,84	3,72	—	2,06	1,09
2	2,70	8,87	2,45	4,48	—	—	2,22	1,103
2a	2,70	8,75	—	3,96	3,84	3,84	2,19	—
3	1,90	6,59	1,70	3,00	2,93	2,85	—	—
4	2,85	7,86	2,15	—	3,85	—	1,96	1,09

Es lässt sich nun zunächst an zwei elektrochemisch-konstitutiven Merkmalen zeigen, dass jene Sol-Fraktion des Agar, um die es sich

¹⁾ Wo. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 174 (1937).

bei unserem schonenden Herstellungsverfahren handelt, auch bei geringen Variationen desselben eine befriedigend reproduzierbare mittlere Zusammensetzung aufweist.

Bestimmt man nämlich das durchschnittliche Molekulargewicht M der auf ein Säureäquivalent entfallenden Baugruppe $M = \frac{e}{n_H}$, so lässt sich daraus das mittlere Molekulargewicht der zugrunde liegenden reinen Monosen-Kette M' ableiten. Da das Molekulargewicht eines der glykosidisch verbundenen Monosaccharide 162 beträgt, so stellt dann $M'/162$ die Anzahl der auf ein Säureäquivalent entfallenden Monosen dar.

In der vorausgegangenen Arbeit (*Pauli-Palmrich¹⁾) war eine solche Berechnung nur in grober Annäherung durchführbar. Die genauere Säurekorrektur für die Umrechnung von M auf M' ist erst auf Grund der nun vorliegenden Daten möglich. Diese zeigen (s. u.), dass die Säure im Agar-Sol zu $\frac{2}{3}$ eine esterartig verbundene Schwefelsäure, zu $\frac{1}{3}$ eine Glykuronsäure darstellt. Für die erstere wäre $97 - 17 = 80$ abzuziehen, wobei 17 dem bei der Verseifung eintretenden Hydroxyl entspricht. Bei der Rückverwandlung von Glykuronsäure zur Monose wird die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus COOH restituiert, entsprechend einem Abzug von 14. Die mittlere Korrektur je Säureäquivalent beträgt somit $\frac{1}{3} \times 14 + \frac{2}{3} \times 80 = 58$.*

Aus 4 Solen bei *Pauli-Palmrich¹⁾* ergibt sich so das Molekulargewicht der zu einer Baugruppe verbundenen Monosen $M' = 583$ und für 4 unserer Sole $M' = 591$. Die Abweichung überschreitet nur wenig 1 %. Die Zahl der auf eine Säuregruppe entfallenden Monosaccharidglieder ermittelt sich daraus im ersten Falle mit 3,59, im zweiten mit 3,64. Sie liegt also wechselnd zwischen 3 und 4. Für eine unverzweigte, gestreckte Linearmolekel würde das unter Annahme einer Länge von 10,3 Å für eine Biosemolekel (*K. H. Meyer und H. Mark²⁾*) eine Entfernung von 15,5 bzw. 20,6 Å, im Durchschnitt 18,84 Å ($3,6 \times 5,15$ Å) zwischen zwei Säuregruppen des Agar-Sols anzeigen.

Als weiteres Kennzeichen für die Übereinstimmung unserer Sole in elektrochemisch-konstitutiver Hinsicht diente die *Relation von Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten* $f\alpha^H/f_A$ unseres Kolloidelektrolyten, ein Merkmal, dessen Bedeutung noch weiter unten näher erläutert werden soll. Diese Relation findet sich unter $f\alpha^H/f_A$ in Tabelle I. Bei den Agar-Solen von *Pauli-Palmrich* fand sich $f\alpha^H/f_A = 1,12$ im Mittel von 6 Präparaten und in befriedigender Übereinstimmung gaben unsere 4 Sole den Mittelwert $f\alpha^H/f_A = 1,10$ durchaus im Sinne einer gewissen Einheitlichkeit derselben bei dem gewählten Darstellungsverfahren und Ausgangsmaterial.

2. Elektrochemisch-konstitutive Kennzeichnung des acidoiden Agar-Sols. Die Berücksichtigung der bisherigen An-

¹⁾ *W. Pauli und L. Palmrich*, Koll. Z. **79**, 174 (1937).

²⁾ *K. H. Meyer und H. Mark*, Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).

schauung, welche anschliessend an die Befunde von *C. Neuberg*¹⁾ sowie von *M. Samec* und *V. Isajevic*²⁾ eine mit Monoseresten veresterte Schwefelsäure als aufladenden ionogenen Komplex annahm, konnte man erwarten, dass das acideide, hochgereinigte Agar-Sol, wie eine starke Säure, mit fortschreitender Verdünnung gegen den Wert 1 wachsende Koeffizienten $f a^H$ oder f_A aufweisen würde. Demgegenüber erscheinen schon die Aktivitätskoeffizienten a_H/n_H der Ausgangssole, deren H-Aktivitäten die Grösse 2×10^{-3} nur wenig überschreiten, mit 0,55—0,61 bemerkenswert niedrig. Darüber belehrt die folgende Tabelle II, für welche die Werte bei vergleichbaren Agar-Solen von *Pauli-Palmrich*³⁾ (Sol II—VI) mitherangezogen wurden.

Tabelle II.

Sol	g/l	$a_H \times 10^3$	$n_H \times 10^3$	a_H/n_H	
II	3,9	1,99	3,2	0,621 ₉	Mittel 0,614 ₄
III	1,9	1,58	2,6	0,607 ₇	
IV	1,7	1,65	2,7	0,611 ₁	
VI	2,4	2,1	3,46	0,606 ₉	
1	3,0	2,51	4,84	0,518 ₆	Mittel 0,554 ₈
1a	3,0	2,24	3,84	0,583 ₄	
2	2,7	2,45	4,48	0,546 ₉	
3	1,9	1,7	3,00	0,566 ₇	
4	2,85	2,15	3,85	0,558 ₅	

Noch auffallender und dem Verhalten eines starken Elektrolyten widersprechend erscheint der Gang der Abweichungs-Koeffizienten mit der Verdünnung, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Tabelle III.

(Agarsol 1a).

$c = g/l$	$n_H \times 10^3$	$\alpha \times 10^4$	A_e	A_e/A_0	$a_H \times 10^3$	a_H/n_H
3,00	3,62	8,24	228	0,57	2,24	0,62
1,5	1,81	4,24	234	0,58	1,15	0,635
0,75	0,9	2,20	241	0,60	0,59	0,655
0,38	0,45	1,13	251	0,62	0,296	0,66
0,19	0,225	0,58	258	0,645	0,148	0,66
0,095	0,113	0,30	265	0,662	0,074	0,66
0,048	0,056	0,15	268	0,67	0,0367	0,65

¹⁾ *C. Neuberg* und *H. Ohle*, Bioch. Z. **125**, 311 (1921).²⁾ *M. Samec* und *V. Isajevic*, Koll.-chem. Beih. **16**, 285 (1922).³⁾ *Wo. Pauli* und *L. Palmrich*, Koll. Z. **79**, 174 (1937).

Schon bei der vierfachen Solverdünnung wird hier ein Wert von $f\alpha^H = \alpha^H/n_H$ erreicht, der bei weiterer Verdünnung bis auf $1/128$ praktisch konstant bei 0,66 bleibt. Auch der anfangs entsprechend der Beziehung $f\alpha^H > f_A$ zurückbleibende Wert von A_c/A_0 zeigt bei sinkender Solkonzentration nur einen geringen Anstieg mit Annäherung an Konstanz in der Gegend des Wertes von $f\alpha^H$. Das Verhalten von A_c/A_0 wird noch in der folgenden Tabelle IV an den acidoiden Solen 2a, 3 und 4 demonstriert. Würde man für die ersten Verdünnungsgrade gemäss der oben angegebenen mittleren Relation $f\alpha^H/f_A \approx 1,1$ die Leitfähigkeitskoeffizienten um 10 % erhöhen, so gelangt man zu einem Wert von 0,66 für $f\alpha^H$, wie in Tabelle III.

Tabelle IV.

Sol	g/l	$n_H \times 10^3$	$\alpha \times 10^4$	A_c	A_c/A_0
2a	2,7	3,84	8,75	228	0,57
	1,35	1,92	4,50	234	0,585
	0,68	0,96	2,30	240	0,60
	0,34	0,48	1,18	246	0,615
3	0,19	0,299	0,69	235	0,588
	0,10	0,147	0,36	245	0,61
	0,05	0,074	0,20	270	0,67
4	2,85	3,85	7,86	178	0,489
		0,283	0,648	229	0,629
		0,214	0,510	238	0,654
		0,148	0,353	238	0,654
		0,075	0,180	238	0,654

Man könnte zunächst zur Erklärung des Grenzwertes $f\alpha^H \approx 0,66$ beim acidoiden Sol die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass hier bei dem starken elektrischen Felde der Kolloidionen eine bestimmte Konfiguration der Teilchen die Ausbreitung der Gegenionenwolke mit der Verdünnung sterisch behindert. Damit wäre auch der Anstieg der Abweichungskoeffizienten gegen 1 gehemmt. Anhaltspunkte für einen solchen Effekt hatten sich in den vorausgehenden Untersuchungen, z. B. am Gummi arabicum¹⁾ und dem Alginsäure-Sol²⁾ als relatives Zurückbleiben des Dissoziationsgrades mit zunehmender Verdünnung ergeben. Es war daher von Interesse, das Verhalten des durch Neutralisation sämtlicher sauren Gruppen gewonnenen Alkali-Agarat-Sols in analoger Weise zu prüfen. Das entsprechende Alginat-Sol führt nämlich zu einem weiten Bereich eines konstanten, tief unter 1 gelegenen Wertes von A_c/A_0 mit steigender Verdünnung. Hier wirken sowohl ein starkes elektrisches Feld, da jeder Monoserest

¹⁾ W. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 63 (1937).

²⁾ W. Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

eine saure Gruppe trägt, als auch die sterische Hemmung durch die schwingenden linearen Teilchen der Gegenionen-Ausbreitung entgegen. Um einen grösseren Konzentrationsbereich zu umfassen, wurde das neutralisierte Agar-Sol 2a im Vakuum bei 30—40° C aufs Vierfache konzentriert und damit die Verdünnungsreihe hergestellt.

Zum Unterschiede vom acidoiden Sol tritt bei dieser Behandlung am neutralisierten Sol keine erkennbare irreversible Veränderung ein. So konnte gezeigt werden, dass eine Probe des eingegangten neutralisierten Sols auf das 20fache verdünnt und hierauf neuerdings im Vakuum eingedampft keine Änderung der Ausgangsleitfähigkeit erfahren hatte.

Tabelle V.
(Natrium-Agarat, Sol 2a 4fach konzentriert)

g/l	$n_{\text{Na}} \times 10^3$	$\alpha \times 10^4$ *	A_c	A_c/A_0
10,80	15,36	10,43	68	0,60 ₇
5,40	7,68	5,33	72	0,64 ₃
2,7	3,84	2,92	76	0,67 ₈
1,35	1,92	1,52	79	0,70 ₅
0,135	0,192	0,168	88	0,78 ₅
0,104	0,148	0,136	92	0,82
0,052	0,074	0,074 ₄	100	0,89 ₃
0,026	0,037	0,039 ₉	108	0,96 ₄
0,0128	0,0177	0,019 ₅	110	0,98 ₄

*) Korr. f. Leitfähigkeitswasser 1×10^{-6} rez. Ohm.

Analoge Verhältnisse finden sich in der anschliessenden Tabelle VI des aus Sol 1a bereiteten Natrium-Agarates. Hier beginnt die Reihe mit dem Gehalte 1,5 g/l und $n_{\text{Na}} = 1,81 \times 10^{-3}$.

Tabelle VI.
(Natrium-Agarat, Sol 1a.)

$n_{\text{Na}} \times 10^1$	$\alpha \times 10^5$ *	A_c	A_c/A_0
18,1	12,9	71	0,617
1,13	0,98	87	0,756
0,56	0,52	93	0,809
0,4	0,44	111	0,965

*) Korr. f. Leitfähigkeitswasser 1×10^{-6} rez. Ohm.

In der Versuchsreihe Tabelle V ermittelte sich $A_0 \approx 112$, den Werten von Tabelle VI wurde ein $A_0 \approx 115$ graphisch entnommen. Die Versuche lehren, dass die Leitfähigkeitskoeffizienten des Agarats-Sols mit fortschreitender Verdünnung dem Werte 1 zustreben, während das acidoiden Sol (Tab. II), Konstanz des Aktivitätskoeffizienten, bei $f_a \approx 0,66$ und nur wenig verschiedenen Leitfähigkeitskoeffizienten aufweist. Einige bemerkenswerte Einzelheiten im Gange der Koeffizienten sollen weiter unten erörtert werden. Unsere Befunde am

vollständig ionisierten Agarat-Sol mit dem Grenzwert 1 für A_c/A_0 bieten für eine weitgehende sterische Behinderung einer Ausbreitung der Gegenionen in höheren Verdünnungen, wie sie etwa am Alginat-Sol¹⁾ festgestellt wurde, keinen Anhaltspunkt. Bei dem Unterschiede im Gange der Koeffizienten des acidoiden und haloiden Sols muss es sich vielmehr um eine elektrochemisch-konstitutiv bedingte Eigentümlichkeit des acidoiden Agar-Sols handeln.

Als nächste Erklärung bot sich hier die Möglichkeit, dass beim Agar-Sol zweierlei aufladende ionogene Komplexe vorliegen, von denen der eine einer starken Säure, der zweite, bisher nicht genügend beachtete, einem schwachen Säuretyp angehört und erst durch Salzbildung bei der Neutralisation erkennbar ionisch aktiv wird. Schwefelsäurebestimmungen in unseren Solen sprechen durchaus in diesem Sinne.

Zur Analyse wurde eine bestimmte Menge Sol unter Zusatz von Natriumcarbonat im Platintiegel getrocknet, dann weiter mit etwas Carbonat und mit Salpeter versetzt und geglüht. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Sol 1a: 30 cm³ Sol = 0,09 g Trockenrückstand, 0,01807 g BaSO₄.

In % des Trockengeh. 8,44 H₂SO₄ bzw. 2,70 S.

30 cm³ Sol: 0,01769 g BaSO₄, daraus 8,26% H₂SO₄ bzw. 2,76% S.

Sol 3: 50 cm³ Sol = 0,095 g Trockenrückstand, 0,0221 g BaSO₄,

entspr. 9,77% H₂SO₄ bzw. 3,20% S.

Sol 4: 30 cm³ Sol = 0,0855 g Trockenrückstand, 0,01723 g BaSO₄,

entspr. 8,41% H₂SO₄ bzw. 2,77% S.

Zufolge der esterartigen Verknüpfung der Schwefelsäure des Agar-Sols muss je Säuremoleköl ein H⁺ ionisierbar sein und m H₂SO₄ oder m S die maximale, von H₂SO₄ beigestellte H⁺-Konzentration betragen. Der zugehörige höchste Aktivitätskoeffizient, im Falle der Schwefelsäure als alleiniger Quelle aktiver H⁺-ionen, wäre dann m S/n_H, wo n_H das z. B. durch potentiometrische Titration (Tab. VII) ermittelte Gesamt-H⁺ aller neutralisierbaren sauren Gruppen bedeutet. Die folgende Tab. VII bringt die betreffenden Daten.

Tabelle VII.

Sol	g/l	$n_H \times 10^3$	S % *)	$m S \times 10^3$	$m S/n_H$
1a	3,00	3,72	2,73	2,56	0,66
3	1,90	2,93	3,20	1,90	0,65
4	2,85	3,85	2,77	2,47	0,65

*) Bezogen auf Trockensubstanz.

Als eindeutiges Ergebnis der Analysen darf somit die praktische Identität des Grenzwertes des Aktivitätskoeffizienten der H⁺-ionen unserer Sole $f_{aH} \approx 0,66$ mit dem analytischen Koeffizienten m H₂SO₄/n_H, oder die weitgehende Übereinstimmung des Grenz-

¹⁾ W. Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

wertes der H⁺-Aktivität mit den von H₂SO₄ beigestellten H⁺-ionen bezeichnet werden. Umgekehrt würde die potentiometrisch ermittelte H⁺-Aktivität a_H (Tabelle I) bezogen auf die veresterte H₂SO₄ als einzige H⁺-ionen-Quelle, wie bei typischen starken Elektrolyten, den Grenzwert $f a^H \approx 1$ liefern.

Das verbleibende, im acidoiden Sol ionisch nicht mehr merkbar aktive Drittel der neutralisierbaren, sauren Gruppen muss jedenfalls einer schwachen organischen Säure zugehören. Nach den Erfahrungen mit verwandten höheren Kohlehydraten würde die Annahme von zur betreffenden Uronsäure oxydierten Gliedern in der Monosenkette am nächsten liegen. Sie könnte nach den vorausgegangenen Bestimmungen¹⁾ der Dissoziationskonstante und deren Abfall mit sinkender Solkonzentration eine praktisch völlige Unterdrückung ihrer Dissoziation in der von der Schwefelsäure stammenden H⁺-Ionenatmosphäre um die Kolloidteilchen auch in hohen Verdünnungen verständlich machen. Für die zweite Annahme einer so weitgehenden Lactonisierung der Glykuronsäure, dass sie allein den sauren Charakter vollständig aufhebt und anderseits bei Neutralisation bis höchstens pH 6—7 so gut wie zur Gänze zurückgebildet wird, liefern die Erfahrungen keinen Anhaltspunkt. Schon bei der isolierten molekulardispersen Glykuronsäure wird bei Temperaturen bis 60° (*F. Ehrlich* und *K. Rehorst*²⁾ und selbst bis 95° C³⁾ eine erhebliche Lactonbildung nicht merkbar, was hier auch konstitutiv aus der dazu erforderlichen vorherigen Aufspaltung des Pyranosering s erklärliech erscheint. Eine solche Bildung wäre auch für das Uronsäureglied in einer und derselben Kette von Monoseresten keinesfalls erleichtert. Wohl wäre die Möglichkeit gelegentlicher Lactonbrückenbildung zwischen entsprechend zueinander gelagerten verschiedenen Monoseketten des Agar nicht sicher auszuschliessen, doch könnte dieser sporadische Vorgang zur Erklärung der nahe quantitativen Ionisationsunterdrückung der organischen sauren Gruppen unter keinen Umständen ausreichen.

Eine gewisse Stütze erfahren unsere Beobachtungen durch die bisherigen allerdings höchst unvollständigen analytischen Feststellungen. *M. Lüdtke*⁴⁾, der dem Agar mit Ammoniak eine Fraktion von 3,25% S entziehen konnte — also nicht weit von dem Gehalte (2,7—3,2%) unserer Sole entfernt —, hat bei der Verseifung von Agar neben der Schwefelsäure noch grössere Mengen organischer Säure frei gesetzt. *Bungenberg de Jong* und *Teunissen*⁵⁾ gewannen durch Behandeln von Agar mit 0,1-n. NaCl zwecks Verdrängung von Ca⁺⁺ ein Produkt mit 0,42% S, dessen Asche nach der Relation SO₄:CO₂ auf 2 SO₄:3 COOH schliessen liess. Das Säureäquivalent ermittelte sich mit 2909, was etwa 18 Monoseresten je Säuregruppe entsprechen würde. *C. Neuberg* und *C. H. Schwietzer*⁵⁾ haben erstmalig die Uronsäurereaktion in einer aus Agar gewonnenen, schleimigen Fraktion

¹⁾ *W. Pauli, W. Kölbl, Ad. Linsker, Koll. Z. 79, 273 (1937); vgl. W. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. 79, 63 (1937).* ²⁾ *F. Ehrlich und K. Rehorst, B. 62, 628 (1929).*

³⁾ *M. Lüdtke, Bioch. Z. 212, 419 (1929).*

⁴⁾ *Bungenberg de Jong und P. H. Teunissen, Koll.-chem. Beih. 47, 254 (1938).*

⁵⁾ *C. Neuberg und C. H. Schwietzer, M. 71, 46 (1938).*

sichergestellt. Als einzige Monose im Agar fand sich Galaktose. Die beiden letzten Arbeiten sind nach Abschluss unserer Versuche erschienen.

3. Die Relation der Abweichungskoeffizienten $f\alpha^H/f_A$. Nach den nun schon eine grössere Anzahl von Kolloiden umfassenden Beobachtungen von Pauli und Mitarbeitern dürfen wir im Verhältnis von Aktivitätskoeffizienten $f\alpha^g$ zum Leitfähigkeitskoeffizienten f_A^g des Gegenions (g) ein gewisses Mass für die Ladungsdichte oder elektrische Feldwirkung eines vielwertigen Kolloidions erblicken. Das bisher gewonnene Material wurde kürzlich von Pauli zusammengefasst und erörtert¹⁾. Während nämlich bei typischen, molekulardispersen Elektrolyten die empirische Beziehung besteht $f_A > f\alpha$ und demnach der Quotient $f\alpha/f_A$ kleiner ist als 1, kehrt sich bei Kolloiden mit höherer Ladungsdichte des Kolloidions diese Relation um und $f\alpha^g/f_A^g$ wird grösser als 1. Ferner zeigte sich, dass bei Kolloidelektrolyten zum Unterschied von molekulardispersen Elektrolyten, der Wert $f\alpha^g/f_A^g$ mit fortschreitender Verdünnung in einem weiten Bereich bis tief unter 1 absinkt, während er bei den letzteren gegen den Grenzwert 1 ständig ansteigt. Diese Verschiedenheit im Gange und den Grössenverhältnissen der Abweichungskoeffizienten wird von Pauli auf einen gesteigerten Bremseffekt und vermehrte, zu erheblicher Assoziation führende Inaktivierungswirkung seitens der grossvolumigen, hochwertigen Kolloidionen auf die im elektrischen Felde sich ihnen entgegen bewegende dichte Gegenionenwolke bezogen. Dadurch wird der Leitfähigkeitskoeffizient f_A^g in stärkerem Masse abnehmen, so dass sich die Relation $f\alpha^g/f_A^g$ umkehrt und grösser als 1 wird. Verringerung der Ladungsdichte der Kolloidionen durch Zunahme des Kolloidäquivalentes oder starke Auflockerung der Gegenionenatmosphäre durch entsprechende Verdünnung schaffen den Übergang vom Verhalten des Kolloidelektrolyten zu dem eines typischen Elektrolyten.

Wesentlich für die Verwertung der Versuchsergebnisse ist noch der folgende Umstand. Wenn, wie dies beim H-ion der Fall, die Beweglichkeit des Gegenions ein Vielfaches (etwa das 7—10fache) derjenigen des Kolloidions beträgt, dann prägen sich alle Leitfähigkeitsänderungen des Gegenions in nahe gleicher Weise auch in der Äquivalentleitfähigkeit Λ_e des ganzen Kolloidelektrolyten aus und der Quotient $f\alpha^g/f_A$ bringt schon alle Gesetzmässigkeiten von $f\alpha^g/f_A^g$ in ausreichendem Masse zum Ausdruck. Hier tritt also der viel leichter bestimmbare mittlere Leitfähigkeitskoeffizient $\Lambda_e/\Lambda_0 = f_A$, der klassische Dissoziationsgrad, an die Stelle des an anderen Beispielen aus Überführungsversuchen²⁾ abgeleiteten Leitfähigkeits-

¹⁾ Vortrag in der Chem. Gesellschaft Zürich, April 1941, erscheint demnächst.

²⁾ Pauli und E. Valko, Z. physikal. Ch. **121**, 161 (1926); Pauli und L. Engel, Z. physikal. Ch. **126**, 247 (1927); Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927); E. Valko und N. Weingarten, Koll. Z. **48**, 1 (1929); Pauli-Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, J. Springer, 1929.

koeffizienten f_A^{H} des Gegenions, z. B. Cl⁻ bei den positiven Aluminiumoxydsolen. Auf diese Weise wird die grosse Zahl hochgereinigter acidoider Sole, zu denen auch unsere Pflanzengummi-Sole gehören, einer solchen Prüfung des Quotienten $f\alpha^{\text{H}}/f_A$ leicht zugänglich.

Bei den bisher untersuchten Ausgangssolen von Agar beträgt der Quotient $f\alpha^{\text{H}}/f_A$, wie schon einleitend ausgeführt, im Mittel 1,1. Er ist damit der niedrigste unter den bisher in dieser Reihe untersuchten Pflanzengummi-Solen, da er beim Gummi arabicum¹⁾ (G. a.)-Sol 1,6—1,8, beim Alginsäure-Sol²⁾ 1,28 erreicht, und sich bei Gummi Traganth¹⁾, im Konzentrationsbereich 1,9—6,8 g/l, zwischen 1,14 und 1,24 bewegt. Von diesen Solen zeigen Agar, Alginsäure und G. Traganth auch starke Neigung zur Gallertisierung schon in mässigen Konzentrationen, während G. a. selbst bei sehr hohem Gehalt dickflüssig bleibt. Beim G. a. entfällt im Durchschnitt auf 7 Monosereste eine Säuregruppe, bei Alginsäure auf jeden Monoserest eine, Agar liegt dazwischen mit 3,6 Monosegliedern je Säureäquivalent. Beim acidoiden Agarsol sind nur $\frac{2}{3}$ der Säuregruppen bestenfalls aktiv, so dass im Mittel auf 5,4 Monoseglieder eine ionisch aktive Säuregruppe kommt. Das würde einem Abstand der ionisch aktiven Stellen von 27,81 Å im Falle einer einfachen, gestreckten Linear-molekel entsprechen. Beim Alginsäure-Sol beträgt der Aktivitätskoeffizient eines mit den unseren im Gehalt vergleichbaren Sols $f\alpha^{\text{H}} \sim 0,55$, so dass hier in der linearen gestreckten Molekel ein mittlerer Abstand von 20,6 Å für die Ladungen resultieren würde. Das sind schon Entfernungen, bei denen unter diesen Bedingungen ein Zusammenwirken der getrennten Ladungen mit Ausbildung eines stärkeren, einem hochwertigen Ion entsprechenden Feldes nicht erwartet werden kann. Noch krasser werden diese Verhältnisse beim G. a.-Sol. Wir finden hier schon bei einem solchen¹⁾ von 0,6 g/l die hohe Relation $f\alpha^{\text{H}}/f_A = 1,85$. Dieses Sol hatte ein $f\alpha^{\text{H}} = 0,40$. Da nun beim G. a. 7 Monosereste auf eine Säuregruppe entfallen, entsprechend einem Abstand derselben von 36,05 Å, so würde die Distanz der ionisch aktiven Stellen für eine gestreckte, einfache Linear-molekel sich hier auf 90 Å erhöhen. Das Molekulargewicht von G. a. wurde von Oakley³⁾ einwandfrei mittels osmotischen Druckes zu etwa 240 000 ermittelt, woraus sich für eine Linear-molekel eine Länge von 7632 Å errechnet, die selbst in sehr niedrigen Konzentrationen eine ausserordentlich hohe Viskosität und Neigung zur Gelierung bewirken müsste. Beides ist nicht der Fall. Anderseits kennen wir das Beispiel eines Soles mit nahe kugelförmigen Teilchen, bei dem sich ein Wert von $f\alpha^{\text{Cl}}/f_A^{\text{Cl}} = 1,825$ sehr nahe dem unseres G. a. fand. Es ist ein

¹⁾ Pauli und E. Ripper, Koll. Z. **62**, 162 (1933); ferner Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 63 (1937).

²⁾ Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

³⁾ H. B. Oakley, Faraday, **32**, 1360 (1936); Biochem. J. **31**, 28 (1937).

positives Aluminiumoxydsol¹⁾) mit Cl' als Gegenionen, dessen f_A^{Cl} mit 0,24 neben einem $f_a^{\text{Cl}} = 0,387$ erstmalig ermittelt werden konnte. Dieses Sol hatte ein Kolloidäquivalent $m^{\text{Al}}/a_{\text{Cl}}$ von 18,8-m. Al je freie Ladung, was einer hohen Ladungsdichte auf der Teilchenoberfläche und einem starken elektrischen Feld durchaus entspricht. Beim G. a.-Sol werden sämtliche Eigenschaften, der hohe Wert von f_a^{H}/f_A inbegriffen, ohne weiteres verständlich durch die Annahme stark verzweigter und verknäuelter Kettenmoleküle, eine Anordnung, welche die Ionisationsorte einander ausserordentlich zu nähern imstande ist.

Nach dem Ausmasse der Viskosität und der Neigung zur Gallertbildung ist bei den anderen genannten Pflanzengummi-Solen ein linearer Charakter der Teilchen anzunehmen. Wie sich jedoch aus den zugehörigen mittleren Abständen ihrer aktiven Ionisationsstellen ergibt, erscheinen deren Entfernungen im Falle gestreckter linearer Einzelmoleküle zu gross, um hier die durch den Wert f_a^{H}/f_A angezeigte beträchtliche Feldstärke der Kolloidionen zu begründen. Schwingungen solcher linearer Einzelmoleküle um eine Mittellage im Sinne von W. Kuhn²⁾ und E. Guth und H. Mark³⁾ würden wohl eine gewisse Verkürzung des mittleren Ladungsabstandes zur Folge haben, allein diese wechselnde gegenseitige Näherung und Entfernung der Ionisationsorte erscheint, soweit man sehen kann, nicht ausreichend, unser Feldeffekt verständlich zu machen. Auch eine schwache Verzweigung mit Erhaltung des linearen Charakters der Molekelkette würde dazu kaum genügen. Hingegen könnte hier die eingehender zu prüfende Vorstellung einer Aneinanderlagerung mehrerer Linearmoleküle zu einem Assoziat weiterführen, in welchem der Abstand der Ionisationsstellen des Solteilchens auf einen Bruchteil desjenigen in der einfachen, gestreckten Linearmolekel unschwer reduzierbar wäre. Eine solche Assoziatbildung könnte auch den eigentümlichen Gang von Λ_c oder $\Lambda_c/\Lambda_0 = f_A$ beim Agaratsol mit der Verdünnung (s. u.) verständlich machen.

Eine nähere Analyse der Beobachtungen hat ergeben, dass die elektrochemische Eigenart der Kolloidelektrolyte sich auch im Gange des Quotienten f_a^{H}/f_A bei steigender Verdünnung des acidoiden Agarsols bemerkbar macht. Schon aus Tabelle III ist in höheren Verdünnungen eine deutliche Tendenz zum Anstieg des Leitfähigkeitskoeffizienten f_A über den Wert f_a^{H} , also ein Sinken des Quotienten f_a^{H}/f_A unter 1 zu entnehmen. Eine noch weitergehende Reihe dieser Art fand sich bei Pauli-Palmrich⁴⁾ (Tabelle VIII).

¹⁾ Pauli und E. Valko, Z. physikal. Ch. **121**, 161 (1926); Pauli und L. Engel, Z. physikal. Ch. **126**, 247 (1927); Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927). E. Valko und N. Weingarten, Koll. Z. **48**, 1 (1929); Pauli-Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, J. Springer, 1929.

²⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [A] **175**, 1 (1935); Koll. Z. **68**, 2 (1936).

³⁾ E. Guth und H. Mark, M. **65**, 93 (1935).

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche aus dem Jahre 1936.

Tabelle VIII.
(Acidoide Agar-Sol V.)

$c \%$	$\alpha \times 10^4$	$a_H \times 10^3$	$a'_H(\alpha) \times 10^3$	$f a^H/f_A$
0,3	9,02	2,54	2,26	1,124
0,15	5,095	1,27	1,275	0,997
0,015	0,623	0,133	0,156	0,852
0,0015	0,0786	0,0143	0,0197	0,72

Hier ist die Abnahme von $f a^H/f_A = a_H/a'_H$ mit zunehmender Verdünnung entsprechend einem Übergang zu den Werten bei molekulardispersen Elektrolyten sehr deutlich ausgeprägt.

Auch am G. a.-Sol findet sich diese Erscheinung in einem Verdünnungsversuche von *Pauli-Palmrich*¹⁾ unverkennbar als Absinken des in weitem Bereich höherer Konzentrationen beim Mittelwert 1,81 wenig schwankenden Quotienten $f a^H/f_A$ angedeutet (Tabelle IX).

Tabelle IX.
(G. a.-Sol)

$c \%$	$\alpha \times 10^5$	$a_H \times 10^3$	$a'_H(\alpha) \times 10^3$	$f a^H/f_A$
0,6	38,7	1,78	0,968	1,84
0,06	5,6	0,259	0,140	1,85
0,02	2,34	0,079	0,0585	1,35
0,006	1,13	0,034	0,0283	1,2

Sämtliche Versuche am acidoiden Agar-Sol lassen somit im Gange des Quotienten $f a^H/f_A$ eine grundsätzliche Übereinstimmung mit dem für vielwertige Kolloidionen höherer Feldstärke charakteristischen Verhalten erkennen. Diese Beobachtungen an Agar-Solen stehen durchaus in Einklang mit solchen von *J. Schiele*²⁾ an Agar-Gelen, wenn es sich auch bei diesen nicht um so reines und physikalisch-chemisch definiertes Material handelt. *Schiele* zeigte nämlich, dass die Agar-Gele als Ausdruck des Vorhandenseins hochwertiger Kolloidionen sehr deutlich den Wien-Effekt, den Anstieg von α mit wachsender Feldstärke, geben und dass dieser relative Anstieg $\Delta\alpha/\alpha$ mit besserer Reinigung der Agar-Gele zunimmt.

4. Gang von f_A beim Natrium-Agarat-Sol mit der Verdünnung. Die Verhältnisse sind am besten der beistehenden Fig. 1 zu entnehmen. Das acidoide Agar-Sol zeigt einen sanften Anstieg von f_A mit der Verdünnung, der im ganzen untersuchten Bereich bis herab zu $C_H = 5,6 \times 10^{-5}$ -n. stetig bleibt. Das zugehörige Agarat-Sol, das bis $1,77 \times 10^{-5}$ -n. herab gemessen wurde, gibt von $15,36 \times 10^{-3}$ -n. bis etwa 2×10^{-4} -n. verdünnt einen steten, dem aci-

¹⁾ *Pauli und L. Palmrich*, Koll. Z. **79**, 63 (1937).

²⁾ *J. Schiele*, Physikal. Z. **34**, 60 (1933).

doiden Sol parallelen Anstieg des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten $f_A = \Lambda_c/\Lambda_0$. Von $C_{Na} = 2 \times 10^{-4}\text{-n}$. steigt die Kurve bei weiterer Verdünnung steil an, um S-förmig wieder in einen flachen, gegen 1 strebenden Schlussstein überzugehen. In der Figur 1 sind die f_A -Kurven der zwei Agar-Sole 1a und 2a eingetragen, welche beide die gleiche charakteristische Gestalt aufweisen. Darunter verlaufen die zwei sich praktisch deckenden Kurven der zugehörigen acidoiden Agar-Sole 1a und 2a, die, wie schon erörtert, gegen einen niederen Grenzwert tendieren, der sich nicht erheblich vom relativen Schwefelsäuregehalt des Sols entfernt.

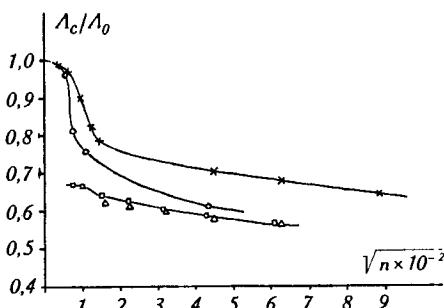


Fig. 1.

× Natrium-Agarat 2a □ Acidoid 1a
○ Natrium-Agarat 1a △ Acidoid 2a

Demnach gibt es einen kritischen Konzentrationsbereich um $C_{Na} \sim 2 \times 10^{-4}\text{-n}$., bei dem die Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung jäh ansteigt, um dann bei $2,5\text{--}3,0 \times 10^{-5}\text{-n}$. in eine nahezu horizontale Kurve umzubiegen. Dieser Verlauf erinnert auffallend an die Λ -Kurven der Paraffinketten-Salze, von denen neben den Seifen, dem klassischen Studienobjekt *Mc Bain*'s, in neuerer Zeit die sauren Schwefelsäure-ester der höheren aliphatischen Alkohole (*Lottermoser* und *Püsche1*)), die Cetylsulfosäure (*Reychler*²), *Mc Bain* und Mitarbeiter³), *Hartley*⁴) und von kationischen Typen Cetyl-trimethylammoniumbromid u. a. (*Hartley*⁵) mit *Collie* und *Samis*) näher untersucht wurden. Das Bestehen einer kritischen Konzentration⁶) wurde von *Lottermoser* und *Püsche1*) mittels der Λ -Kurve entdeckt. Die richtige Deutung und weitere experimentelle Analyse der Erscheinung stammt von *Hartley*⁶), nachdem *Bury*⁷) und Mitarbeiter bei Anwen-

¹⁾ A. Lottermoser und F. Püsche1, Koll. Z. **53**, 175 (1933).

²⁾ A. Reychler, Koll. Z. **12**, 277 (1913); **13**, 252 (1913).

³⁾ J. W. McBain and M. D. Betz, Am. Soc. **57**, 1905, 1909, 1913 (1935).

⁴⁾ G. S. Hartley, Am. Soc. **58**, 2347 (1936).

⁵⁾ G. S. Hartley, Collie and Samis, Faraday **32**, 795 (1936).

⁶⁾ Moderne Darstellung des ganzen Gebietes: G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts, Paris 1936; ferner E. Valko, Kolloidech. Grundlagen d. Textilveredlung, Berlin 1937.

⁷⁾ Jones and Bury, Phil. Mag. **4**, 841 (1927); Grindley and Bury, Soc. **1929**, 679; Davis and Bury, ebenda **1930**, 2263.

dung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen Einzelionen und ihrem Aggregat zu Mizellen, als erste das Bestehen eines scharfen Überganges „the critical concentration for micelles“ angesagt hatten. In den niedrigsten Konzentrationen bestehen diese Verbindungen aus einwertigen molekulardispersen Einzelionen. Überschreiten einer kritischen Konzentration, die dem winkligen Abfall der Λ -Kurve entspricht, führt durch Zusammentreten dieser Paraffinkettenionen infolge der molaren Kohäsionskräfte ihrer Ketten zur Bildung von ionischen Mizellen im Sinne von *McBain*. Diese polyvalenten kolloiden Ionen bewirken eine starke Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen und damit den Abfall von Λ_0 .

Zwischen unserem Fall und dem seifenartigen Elektrolyttypus bestehen jedoch neben gewissen Beziehungen auch wesentliche Unterschiede. Zunächst weist schon die völlige Diskrepanz der Λ -Kurven von acidoidem Agar-Sol und dem daraus bereiteten Agarat-Sol — beide sind starke Elektrolyte — auf Verschiedenheiten in der Beständigkeit ihrer Teilchen bei Verdünnung. Der „mittlere Linearabstand“ der aktiven Ionisationsstellen, wie wir diesen Abstand bei Annahme einer einfachen, gestreckten, linearen Molekel kurz nennen wollen, ermittelt sich (s. oben) für das acidoid Sol zu 27,81 Å, für das Agarat-Sol mit 18,8 Å. Er erscheint somit auch in letzterem Fall noch recht gross. Die Betrachtungen, welche beim acidoiden Agar-Sol die Möglichkeit von aneinandergelagerten Linearmolekülen im Teilchen nahelegten, würden bis zu einem gewissen Grade auch für das Agarat-Sol gelten. Der mittlere Linearabstand der aktiven Ionisationsorte, der zugleich die für die molaren Kohäsionskräfte im Assoziat wirksame Kettenlänge bestimmt, ist jedoch beim Agarat-Sol um ein Drittel verkürzt, zugleich kommt es infolge der $1\frac{1}{2}$ -fachen Vermehrung der aktiven Ionisationsorte zu einer Steigerung der elektrostatischen Abstossungskräfte. Beides müsste im Sinne einer Lockerung der Struktur oder einer leichteren Aufspaltbarkeit der molaren Assoziate wirken, verglichen mit dem acidoiden Sol. Die Spaltprodukte würden hier nicht molekulardisperse Einzelionen darstellen, wie bei den Elektrolyten mit Kohlenwasserstoffketten, sondern Linearkolloide mit so weitem Abstand der Ionisationsstellen, dass ihre Λ -Kurve nicht allzu verschieden wird von derjenigen niedrigwertiger, molekular disperser Elektrolyte. Auf einen Umstand muss jedoch in diesem Zusammenhange verwiesen werden, auf die ausserordentliche Labilität der Agar-Sole, so dass dieselben unter Umständen grosse Unterschiede z. B. der Viskosität aufweisen können. Beide hier untersuchten Agarat-Sole sind aus etwas abgelagerten Stammsolen von gesunkener, wenn auch noch immer sehr hoher Viskosität bereitet. Solche Sole zeigen gewisse Anomalien in der Viskosität, die anschliessend angeführt werden. Eine Behandlung der Frage der kritischen Konzentrationsgebiete der Agarat-Sole auf

breiterer experimenteller Grundlage erscheint somit erforderlich. Beim reinen G. a.-Sol war ein solches Verhalten weder an der acidoiden noch an der vollständig neutralisierten Form mittels der A-Kurve festzustellen¹⁾, ebensowenig am Natriumsalz von Dextrin und löslicher Stärke (*Pauli* mit *J. und St. Szper*²⁾).

5. Viskosität von acidoidem Agar- und neutralem Agarat-Sol. Schon in älteren Versuchen³⁾ war an ungenügend gereinigten und physikalisch-chemisch nicht gekennzeichneten Solen der Viskositätsabfall mit steigendem Elektrolytzusatz und die dafür massgebende Wertigkeit des zugefügten Kations festgestellt worden. Wir beschränken uns hier vor allem auf die Wiedergabe unserer Beobachtungen, soweit an ihnen Besonderheiten im Verhalten unserer beiden Agar-Sol-Typen hervortreten. Beide Solarten zeigen einen starken zeitlichen Viskositätsabfall, der nur durch Halten derselben bei niedriger Temperatur verlangsamt werden kann.

Es ist seit den lange zurückliegenden Beobachtungen an hochgereinigten Eiweiss-Solen⁴⁾ bekannt, dass die Überführung dieser überwiegend zwitterionischen in stark einsinnig aufgeladene Sole zu einem mächtigen Anstieg der Viskosität führt, bei dem der Beweis für deren symbaten Verlauf mit der Aktivität und Konduktivität des gebildeten Proteinsalzes erstmalig geführt werden konnte (*J. Frisch, Pauli, E. Valko*⁵⁾, *Pauli* und *H. Wit*⁶⁾). Das gleiche gilt auch für hochgereinigte, von vornehmerein einsinnig geladene Sole wie Stärke⁷⁾, die Pflanzengummi-Sole, das Alginäsäure-Sol (l. c.) und die synthetischen Polyacrylsäure-Sole von *Staudinger*⁸⁾. In allen diesen Fällen handelt es sich um schwache Säuren als aufladende ionogene Komplexe, die erst durch die Salzbildung mittels Lauge zu starken Elektrolyten mit Ionisation sämtlicher sauren Gruppen werden.

Dieser Viskositätsanstieg als Folge gesteigerter Ionisation wird von *Staudinger* als eine Wirkung des die Kolloidionen umgebenden Schwarmes von Gegenionen angesehen, z. B. der Natrionen in der Lösung des polyacrylsauren Natriums.

„Durch solche Schwarmbildung werden die Fadenionen der Polyacrylsäure festgelegt und diese Festlegung verursacht eine bedeutende Vergrößerung der Teilchen. Diese Teilchenvergrößerung bewirkt wieder die abnorme Viskosität.“⁹⁾

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von *Pauli* und *Lotte Hoffmann* aus den Jahren 1936/37.

²⁾ *Pauli, J. und St. Szper*, Koll. Z. **82**, 335 (1938).

³⁾ *H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong*, Z. physikal. Ch. [A] **100**, 250 (1922).

⁴⁾ *Pauli-Valko*, Kolloidchemie d. Eiweisskörper, 1933, Dresden-Leipzig, daselbst Literatur.

⁵⁾ *Frisch, Pauli, Valko*, Bioch. Z. **164**, 401 (1915).

⁶⁾ *Pauli und H. Wit*, Bioch. Z. **174**, 308 (1926).

⁷⁾ *M. Samec*, Kolloidchemie d. Stärke, 1927, Dresden-Leipzig.

⁸⁾ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, 1932, Berlin.

⁹⁾ *H. Staudinger*, Internat. Chem. Kongress Madrid 1934, Vortrag p. 27.

Diese Auffassung wird von *W. Kern*¹⁾ (Institut *Staudinger*) am gleichen Beispiel näher dahin interpretiert, dass die in grösserem Abstand vom Fadenion befindlichen Alkaligegenionen hier massgebend sind, welche mit verschiedenen Fadenionen in elektrostatischer Wechselwirkung stehen.

„Diese letzteren Ionenwolken werden einen gewissen Zusammenhalt der langgestreckten Fadenionen untereinander und damit eine Festlegung in der Lösung bewirken; dies wurde von *Staudinger* und *Trommsdorff*²⁾ als „Schwarmbildung“ bezeichnet. Die Schwarmbildung ist vor allem für die Viskositätsphänomene der Lösungen der Polyacrylsäure und ihren Salze verantwortlich.“

Nach dieser Auffassung müsste in hohen Verdünnungen, in denen die Überschneidung der Ionenwolken um verschiedene Fadenionen immer mehr zurücktritt, dieser Viskositätsanstieg relativ zurückgehen. Dafür bieten jedoch die Beobachtungen keinen Anhalt.

Nach *Pauli* kommt es durch die erhöhte Ionisation neben einer Hydratationsvermehrung zu einer entsprechenden Steigerung der elektrostatischen Abstossungskräfte an der Molekel. Bei Linear-kolloiden werden diese als Herabsetzung der Flexibilität, als Streckung und Versteifung, bei vernetzten oder verzweigten Formen als eine Auseinanderspreizung derselben zur unmittelbaren Ursache des Viskositätsanstieges. Diese Auffassung schliesst sich zugleich den wohl begründeten Vorstellungen von *W. Kuhn*³⁾ sowie *Guth* und *Mark*⁴⁾ an, welche eine verschiebliche Gleichgewichtslage der einzelnen Kettenmolekülen um einen mittleren wechselnden Abstand der beiden Molekellenden postulieren. Den Gegenionen kommt für den erörterten elektrostatischen Effekt insofern Bedeutung zu, als ihre durch Wertigkeit, Volumen und Aufbau bestimmte Inaktivierbarkeit die Anzahl der im zeitlichen Durchschnitt ionisch aktiven Stellen d. i. der freien Ladungen des Kolloidions und damit das Ausmass der Viskositäts erhöhung sehr wesentlich mitbestimmt.

Der Fall des Agar-Sols gewinnt dadurch ein spezielles Interesse, dass das acidoide Sol selbst insoweit einen starken Elektrolyten darstellt, als es nahezu $\frac{2}{3}$ aller verfügbaren ionischen Gruppen aktivieren kann. Der Übergang zum Natriumagarat vermag hier die Ionisationsorte nur um ein Drittel zu vermehren. Berücksichtigt man jedoch für den linearen Abstand der freien Ladungen den Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Agarat-Sols, so wird der Unterschied gegenüber dem acidoiden Sol noch verringert. Für das Agarat-Sol 2a von $C_{Na} = 1,5 \times 10^{-4}$ -n. ermittelt sich z. B. der durchschnittliche lineare Abstand der freien Ladungen bei einem $fa \sim 0,8$ zu rund 23,55 Å aus dem mittleren Abstand von 18,84 Å der gesamten

¹⁾ *W. Kern*, Z. physikal. Ch. [A] **181**, pag. 278 (1938).

²⁾ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, 1932, Berlin, p. 336.

³⁾ *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. [A] **175**, 1 (1935); Koll. Z. **68**, 2 (1936).

⁴⁾ *E. Guth* und *H. Mark*, M. **65**, 93 (1935).

neutralisierbaren Säuregruppen. Bei dem gleichen Gehalt haben wir im acidoiden Sol bei $fa \sim 0,66$ eine lineare Distanz der freien Ladungen von 28.26 Å. Wir können demnach nur einen mässig erhöhenden elektrostatischen Effekt auf die Viskosität erwarten. Anders liegen die Verhältnisse beim Übergang einer schwachen Säure in einen starken Elektrolyten wie ihr Natriumsalz. Wir bringen hier zum Vergleich einige aus den reichen Daten von W. Kern (l. c.) über Polyacrylsäure und deren Natriumsalz abgeleitete Berechnungen von linearen Ladungsdistanzen. Für den linearen Abstand (l. A.) zweier Carboxylgruppen können wir hier 3,1 Å einsetzen. Das würde für ein Polyacrylsäure-Sol von 0,0156 Cgm (Cgm = Grundmolarität) bei 42 undissozierten $-COOH$ je freie Ladung $-COO'$ einen mittleren l. A. von 130,26 Å der ionisch aktiven Stellen ergeben, während für das neutralisierte Polyacrylat-Sol auf diesen Abstand 5,0 Å entfallen. Bei dieser Reduktion der Ladungsdistanzen auf $\frac{1}{26}$ dürfen wir einen mächtigen elektrostatischen Viskositätseffekt erwarten. In der Tat finden sich in den Reihen Kern's bei einer grundmolaren Viskosität (Staudinger) der Polyacrylsäure (Polymerisationsgrad 1000) $\eta_{sp}/Cgm = 148$ (Cgm = 0,01) und von $\eta_{sp}/Cgm = 88,7$ (Cgm = 0,02), für das Natriumsalz die korrespondierenden Werte $\eta_{sp}/Cgm = 2870$ bzw. 2520, was einer Verzwanzigfachung und darüber entspricht, ohne dass damit die Grenze erreicht wäre, da in höheren Konzentrationen selbst eine sechzigfache grundmolare Viskosität beim Sol des Salzes erreicht werden kann. Beim Agar-Sol ist gemäss den obigen Berechnungen der der Neutralisation aller Säuregruppen folgende Reibungsanstieg weit geringer. In der anschliessenden Tabelle X sind die gleichzeitig gewonnenen Daten für das frische Agar-Sol 3 und dessen Natrium-Agarat wiedergegeben. Die Erhöhung von η_{sp} des Agarates bewegt sich hier nur zwischen 10 und 25 %.

Tabelle X.

(Agarsol 3, $c = 1,9 \text{ g/l}$, $c_H (c_{Na}) = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{-n.}$)

$c = g/l$	η_{rel} acidoid	η_{rel} Agarat	$\frac{\eta_{sp}}{c_H}$ (acid.)	$\frac{\eta_{sp}}{c_{Na}}$ (Agarat)
1,90	1,305	1,337	104	115
0,95	1,176	1,208	119	141
0,48	1,107	1,117	146	160
0,24	1,062	1,078	167	210

Der relativ geringe elektrostatische Viskositätseffekt beim Agarat-Sol macht uns gewisse Eigentümlichkeiten im Verhalten der abgelagerten und — erkennbar an ihrer Viskositätsabnahme — in kürzere Teile aufgespaltenen Agar-Sole verständlich. Hier brachte die Bereitung des neutralisierten aus dem acidoiden Sol eine weitere als

Viskositätsabfall merkliche Teilchenspaltung hervor. Im Vergleich zu dieser Wirkung tritt der zu geringe Effekt der zusätzlichen elektrostatischen Aufladung in den höheren Solkonzentrationen mit ihrem kleineren Aktivitätskoeffizienten stark zurück. Dadurch hat das Agarat-Sol hier sogar eine kleinere Viskosität als das acidoides Agar-Sol. Erst in höheren Verdünnungen kann mit dem zunehmenden *fa* der elektrostatische Effekt so weit anwachsen, dass bei Sol 2a die spez. Viskositäten des acidoiden Sols vom Agarat-Sol gerade erreicht werden. Über dieses Verhalten belehrt die beistehende Tabelle XI. Analoge Verhältnisse fanden sich beim abgelagerten acidoiden Agar-Sol 1a und dem korrespondierenden Agarat.

Tabelle XI.

(Agar-Sol 2a, $c = 2,7 \text{ g/l}$, $c_H = 3,84 \times 10^{-3} \cdot n$.)

$c = \text{g/l}$	acidoides Sol 2a		Natrium-Agarat 2a	
	η_{rel}	η_{sp}/c_H	η_{rel}	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{Na}}$
2,7	1,273	71,1	1,220	57,3
0,135	1,023	119,8	1,018	93,7
0,0675	1,015	156,2	1,015	156,2
0,0338	1,008	166,6	1,008	166,6

Dass jedoch die blosse Aufteilung eines Sols in kürzere Spaltstücke den elektrostatischen Effekt nicht aufzuheben vermag, das lehrt eine Beobachtung am Alginsäure-Sol¹⁾, bei der es sich um eine Aufspaltung infolge Auskochens der reinen Alginsäure zwecks Bereitung der Lösung handelt (Tabelle XII, Sol IV). Die beiden anderen Sole (Sol VII und IX) sind durch Elektrodialyse und Elektrodekanation von Ammoniumalginat ohne Wärmeeinwirkung hergestellt. Sämtliche Sole zeigen hier den elektrostatischen Viskositäts-Effekt.

Tabelle XII.

Sol	$c = \text{g/l}$	$c_H (c_{\text{Na}}) \times 10^3$	Acidoides Sol		Natrium-Alginat	
			η_{rel}	η_{sp}/c_H	η_{rel}	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{Na}}$
VII	1,15	6,24	1,747	1197,2	2,017	1629,8
IX	0,31	1,57	1,325	207,0	1,430	274,0
IV	1,04	5,56	1,065	11,7	1,154	27,7

Nach diesen Erfahrungen dürfen wir schliessen, dass bei der Bildung des Agarat-Sols 2a durch Neutralisation eine weitere Aufteilung in kürzere Spaltstücke und Absinken der mittleren Teilchenglänge verglichen mit dem zugehörigen acidoiden Agar-Sol erfolgt ist.

Diese Auffassung findet eine eindeutige Stütze in den folgenden Beobachtungen über den Viskositätsabfall bei steigendem

¹⁾ Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

Elektrolytzusatz. Nach den eingehenden Untersuchungen an einsinnig negativen und positiven Eiweiss-Solen handelt es sich beim Viskositätsabfall durch wachsende Elektrolytzugabe um eine schliesslich nahezu vollständige Inaktivierung der betreffenden Gegenionen bis zur vollständigen Aufhebung des elektrostatischen Viskositäts-Effektes. In der Tat zeigt nun auch der folgende Versuch an einem frischen, acidoiden Agar-Sol 3 und dem zugehörigen, höher viskosen Agarat, dass mit zunehmendem Elektrolytgehalt (NaCl) der Unterschied der η_{sp} -Werte beider Sole vollständig verschwindet und beide Sole die gleiche konstante Viskosität im ganzen Bereich von 1×10^{-2} bis 1-n. NaCl festhalten. Das bedeutet im Sinne von *Staudinger*, dass damit die Gleichheit der mittleren Teilchenlänge angezeigt wird. In der Tat lässt sich auch irgendein Unterschied im elektrochemischen Aufbau der beiden Sole in genügend hohem Elektrolytgehalt nicht erwarten. Tabelle XIII und die zugehörige Figur 2 geben diese Verhältnisse wieder. Beachtenswert ist hier auch die Überschneidung der beiden Kurven, welche dadurch zustande kommt, dass die Inaktivierung im Natrium-Agarat-Sol erwartungsgemäss schon bei geringerem Zusatz von Natriumchlorid erfolgt als im acidoiden Sol und beim Agarat unter steilerem Abfall der Viskositätskurve bereits auf Zugabe von $2 \times 10^{-3}\text{-n. NaCl}$ praktisch vollständig wird. Für das acidoid Sol dürfte dieser Effekt bei etwa $2 \times 10^{-2}\text{-n. NaCl}$ eintreten (Fig. 2). Die Werte η_{sp} der Tabelle XIII stellen zugleich die Differenz von η_{rel} des Sols und η_{rel} des zugesetzten Natriumchlorids dar. Die Korrektur für η_{NaCl} wird erst in solchen Natriumchlorid-Konzentrationen merklich, in denen die inaktivierten Na^+ gegenüber dem gesamten Natriumchlorid für dessen η vernachlässigbar werden.

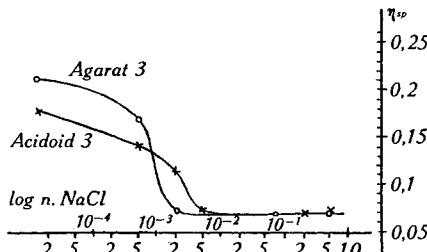


Fig. 2.

Tabelle XIII.(Agar-Sol 3 ($c = 0,95 \text{ g/l}$, $c_{\text{H}} (c_{\text{Na}}) = 1,54 \times 10^{-3}\text{-n.}$))

Zugesetzt n. NaCl	0,0	5×10^{-4}	2×10^{-3}	5×10^{-2}	2×10^{-1}	1,0
η_{sp} -acidoid	0,176	0,138	0,109	0,070	0,065	0,070
η_{sp} -Agarat	0,208	0,166	0,071	0,070	0,070	0,069

Die zwei Kurven begegnen sich also in zwei Punkten. Im ersten ist die Inaktivierung noch unvollständig, führt aber in beiden Solen unter Angleichung des elektrostatischen Effektes zur gleichen Viskosität. Er liegt bei etwa 8×10^{-4} -n. NaCl. Im zweiten bei etwa 5×10^{-2} -n. NaCl ist sie vollständig und bleibt nun konstant.

Völlig verschieden von diesem Fall verhält sich das abgelagerte Sol 1a, wie die nächste Tabelle XIV und Fig. 3 erkennen lassen. Hier

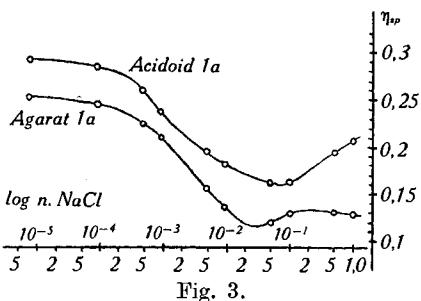


Fig. 3.

kommt es durch Natriumchlorid-Zugabe zu keinem Schnittpunkt der Kurven. Die η_{sp} des Agarat-Soles bleiben stets erheblich unterhalb derjenigen des acidoiden Agar-Sols. Die Kurven verlaufen bei steigendem Natriumchlorid-Gehalt bis zum Tiefpunkt symbat, der für das Agarat-Sol 1a bei etwa 3×10^{-2} -n. NaCl, für das acidoidische Sol bei etwa 7×10^{-2} -n. NaCl gelegen ist und die vollständige Inaktivierung der Gegenionen anzeigt. Hier ist der elektrostatische Viskositäts-Effekt aufgehoben und der verbleibende Unterschied von η_{sp} zugunsten des acidoiden Sols zeigt die fortdauernde Differenz der mittleren Teilchenlänge in beiden Solen an. Bemerkenswert ist für diese Soltype auch ein deutlicher sanfter Anstieg der Viskosität mit zunehmendem Natriumchlorid-Gehalt nach Überschreiten des Tiefpunktes von η_{sp} . Wahrscheinlich ist eine merkliche Aggregation oder Netzbildung der inaktivierten Teilchen der Grund dieser Erscheinung, und der deutliche Unterschied beider Sole in diesem Effekt auf die Viskosität könnte durchaus der Differenz in ihrer mittleren Teilchenlänge entsprechen. Bei Betrachtung der Kurven (Fig. 2 und 3) ist zu berücksichtigen, dass die Verwendung von $\log n. NaCl$ als Abscisse den ausserordentlich steilen Abfall im Anfangsteil ebenso mildert wie sie den ganz allmählichen Anstieg im hohen Natriumchlorid-Gehalt zu steil gestaltet.

Tabelle XIV.
(Agarsol 1a ($c = 1,5$ g/l, $c_H (c_{Na}) = 1,92 \times 10^{-3}$ -n.)

n. NaCl	0,0	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	5×10^{-1}	1,0
η_{sp} -acidoid	0,287	0,277	0,251	0,233	0,192	0,176	0,161	0,161	0,193	0,205
η_{sp} -Agarat	0,246	0,239	0,220	0,207	0,153 ₃	0,136	0,116 ₆	0,128	0,129	0,126

Auch nach diesen Ergebnissen bei Ausschaltung jedes elektrostaticischen Effektes darf das Bestehen eines Unterschiedes zwischen dem abgelagerten acidoiden und daraus bereiteten neutralen Agar-Sol 1a im Sinne einer Verkürzung der mittleren Teilchenlänge bei dem letzteren als weitgehend gesichert gelten.

6. Biochemische Zusammenhänge. Durch die elektrochemisch-konstitutive Analyse des Agar-Sols wurde hier das Bestehen von zweierlei Säuregruppen festgestellt, die bisher schon als aufladende Gruppe erkannte veresterte Schwefelsäure, sowie daneben noch zu einem Drittel der gesamten Säuregruppen eine organische nach ihrem ganzen Verhalten als Glykuronsäure angesprochene Säure. Während jedoch die Glykuronsäure als alleiniges aufladendes Anion einer Anzahl höherer Pflanzengummisole, wie Gummi arabicum, Traganth, Alginsäure bekannt war, wurde die Möglichkeit ihres Vorkommens bei höheren Kohlehydraten mit anorganischen Säuregruppen, zu denen biologisch so wichtige, wie Stärke und Glykogen zählen, bisher anscheinend nicht näher in Betracht gezogen. Unsere Beobachtungen am Agar-Sol gaben den Anstoss zu einer solchen Prüfung mit dem Ergebnis, dass nach *Pauli* mit *J. und St. Szper*¹⁾ alle untersuchten löslichen Stärkeabkömmlinge wie Dextrine und lösliche phosphorfreie Stärke nach *Zulkowsky* reichlich Uronsäure enthalten. Man kann hier wohl phosphorsäurefreie Stärkeprodukte gewinnen, die jedoch regelmässig Uronsäure enthalten, niemals phosphorhaltige ohne Uronsäuregehalt. Analoge Verhältnisse waren bei Glykogen zu erwarten, dessen Untersuchung mit *A. Wiedemann* begonnen und von *M. Pantitschko*²⁾ mit positivem Erfolg weitergeführt wurde. Soweit dies bisher geprüft werden konnte, tritt neben der Veresterung anorganischer Säuren mit Monoseketten im tierischen oder pflanzlichen Organismus regelmässig Oxydation einzelner Kettenglieder zur Uronsäure auf. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe erscheint es überhaupt ungewiss, ob ein Aufbau höherer Kohlehydrate im lebenden Organismus ohne Bildung von Uronsäuregliedern erfolgt. Hier wäre es allerdings von Wert festzustellen, ob diese Beziehung auch für den Aufbau einer Ketosenkette, z. B. der Polyfructosane zutrifft.

Nicht näher bekannt sind zurzeit die Bedingungen, welche den Anteil der zur Säure oxydierten Kettenglieder grössenmässig bestimmen. Von den Dextrinen, wo z. B. 150 Monoseglieder auf eine Glykuronsäure entfallen³⁾ können, der Cellulose mit 100 Monosen je Carboxylgruppe (*E. Schmidt*⁴⁾), geht die Reihe über lösliche Stärke mit 24³⁾, Gummi arabicum mit 7, Agar mit 3—4, bis zur Alginsäure,

¹⁾ *Pauli, J. und St. Szper*, Koll. Z. **82**, 335 (1938).

²⁾ Private Mitteilung.

³⁾ *Pauli, J. und St. Szper*, Koll. Z. **82**, 335 (1938).

⁴⁾ *E. Schmidt*, Cellulosechem. **13**, 129 (1932); *E. Schmidt* und Mitarbeiter, B. **67**, 2037 (1934); **69**, 366 (1936).

bei der jedes Glied der Monosenkette zur Glykuronsäure wird. Die Glykuronsäure wird mit ihrer anscheinenden Universalität im biologischen Kohlehydrataufbau zu einem besonders wichtigen Produkte, dessen Wirksamkeit und Anwendung als Paarling bei der Entgiftung von Stoffen im Organismus noch manche Aufklärung und Fortschritte erwarten lässt. Dabei könnte unter Umständen ihrer Bindung an einen kolloiden Träger eine erhöhte Bedeutung zukommen.

Von besonderem Interesse sind im Zusammenhang mit unseren Erfahrungen am Agar-Sol die neueren Erkenntnisse betreffend biologisch wichtige Schwefelsäureverbindungen. Es handelt sich hier bei der Chondroitin-schwefelsäure aus Knorpel und der Mucoitin-schwefelsäure aus Schleimstoffen von Magen, Nabelstrang u. ä. nach den Arbeiten von *P. A. Levene* um Stoffe, gebildet aus nicht zu hohen Polysacchariden mit veresterter Schwefelsäure neben Glykuronsäure und Hexosamin. In jüngster Zeit ist auch das Heparin, ein Hemmungskörper der Blutgerinnung von Säugetieren, in seiner Konstitution schon sehr weitgehend aufgeklärt worden. Diese Aufklärung begann mit der Reinigung (1928) dieses Körpers durch seinen Entdecker (1918) *Howell*¹⁾. Dabei wurde er bemerkenswerterweise zunächst als Glykuronsäureabkömmling erkannt. *Jorpes* (1935) sowie *Jorpes* und *Bergström*²⁾ (1936) konnten dann das Heparin als Polyschwefelsäure-ester von Mucoitin sicherstellen. Die Reingewinnung des Natriumsalzes durch *Reinert* und *Winterstein*³⁾ (1939) und des krystallisierbaren Bariumsalzes, *Charles* und *Todd*⁴⁾ (1939), führte schliesslich zur quantitativen Bestimmung der Relation von 5 veresterten Schwefelsäure- auf 2 Glykuronsäuregruppen neben zwei Acetyl-glucosaminen, sämtliche an ein niederes Polysaccharid gebunden. Für die Gesamtsäure würde sich hier ein Verhältnis von 71 % RHSO_4 zu 29 % Glykuronsäure, also nicht allzuweit von der Relation 66 % RHSO_4 :33 bei unserem Agar-Sol, ergeben. Alle diese Befunde legen die Frage nahe, ob nicht allein die Glykoproteide der Schleimstoffe und im Knorpel, sondern auch andere Proteine mit anorganischen Gruppen, wie Phosphorsäure, dieselben mittels eines Kohlehydratanteiles⁵⁾ verknüpft enthalten und ob hier gleichfalls Uronsäure als ständiger Begleiter auftritt. Eine elektrochemische Methodik, wie sie in den Untersuchungen dieser Reihe entwickelt

¹⁾ *Howell* and *Holt*, Am. J. Physiol. **47**, 328 (1918); *Howell*, Johns Hopkin's Hosp. Bull. **42**, 199 (1928).

²⁾ *E. Jorpes*, Biochem. J. **29**, 1817 (1935); *E. Jorpes* und *S. Bergström*, Z. physiol. Ch. **244**, 253 (1936); Biochem. J. **33**, 47 (1939).

³⁾ *Reinert* und *Winterstein*, Arch. intern. Pharmakodyn. **62**, 47 (1939).

⁴⁾ *A. F. Charles* and *A. R. Todd*, Biochem. J. **34**, 112 (1940).

⁵⁾ Von den bekannten Aminosäuren der Proteine würde einzig das Serin die Gruppe $\cdot \text{CH}_2\text{OH}$ enthalten, welche bei den Monosegliedern zur Veresterung anorganischer Säuren dient. Zu den Monoamino-dicarbonsäuren würde Serin in einem ähnlichen Verhältnis stehen, wie die Monoseglieder zur Glykuronsäure.

werden konnte, würde hier wohl eine vorherige Abtrennung des Kohlehydratanteiles vom Protein erforderlich machen.

7. Zusammenfassung.

1. Ein schonend bereitetes, durch Elektrodialyse und Elektrodekanation hochgereinigtes Agar-Sol wurde elektrochemisch charakterisiert und insbesondere das Verhalten sowohl des reinen acidoiden, wie auch des neutralisierten Natrium-Agarat-Sols bei Verdünnung näher untersucht.

2. Die acidoiden Form zeigt mit fortschreitender Verdünnung einen konstanten Grenzwert des Aktivitätskoeffizienten $a_H/n_H = f_a \sim 0,66$.

3. Dieser Grenzwert erwies sich als identisch mit dem analytisch ermittelten Koeffizienten mSO_4/n_H . Das wird aus der Annahme verständlich, dass $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Säuregruppen aus veresterter Schwefelsäure bestehen, $\frac{1}{3}$ von Glykuronsäure gebildet wird, deren Ionisation bei der acidoiden Form durch die Schwefelsäure praktisch unterdrückt ist. Die Zahl der Monosereste je Säuregruppe wird im Mittel zu 3,6 bestimmt.

4. Als Merkmal eines polyvalenten Kolloides genügender Ladungsdichte dient die Relation der Abweichungskoeffizienten $f_a/f_A > 1$, die bei unseren Agarsolen 1,1—1,12 beträgt. Sie zeigt mit fortschreitender Verdünnung zunächst das charakteristische Absinken $f_a/f_A < 1$, als Annäherung zum Verhalten typischer, molekulardisperser Elektrolyte.

5. Der Gang der Äquivalentleitfähigkeit A_c oder von $A_c/A_0 = f_A$ des Natrium-Agarates mit zunehmender Verdünnung weist auf eine Aufspaltung von Assoziaten bei einer kritischen Konzentration $C_{Na} \sim 5 \times 10^{-4} \text{-n.}$ hin. Der Kurvenverlauf zeigt bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit demjenigen von Paraffinketten-Salzen (Seifen).

6. Es werden einige charakteristische Besonderheiten des elektrostatischen intramolekularen Viskositätseffektes bei acidoiden und Agarat-Solen festgestellt.

7. Aus dem Aufbau des Agar-Sols lassen sich beachtenswerte allgemeine, biochemische Zusammenhänge ableiten.

Der eine von uns (Dr. Sternbach) erlaubt sich für die seinerzeitige (1937) Gewährung eines Auslandsstipendiums der Feliks Wiślicki-Stiftung seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

44. Über p-Methoxy-cyclohexyl-essigsäure von Paul Ruggli, Oskar Leupin und Albert Businger.

(21. III. 41.)

Da wir p-Methoxy-cyclohexyl-essigsäure für einige Synthesen brauchten, versuchten wir zuerst, sie durch Hydrierung der bekannten p-Methoxy-phenyl-essigsäure (Anisyl-essigsäure) mit Platin-oxyd darzustellen. Dabei entsteht aber neben der gewünschten Verbindung als Hauptprodukt Cyclohexyl-essigsäure, indem die Methoxygruppe wahrscheinlich als Methanol abgespalten und die entstehende Doppelbindung wieder hydriert wird. Es kamen daher zwei andere Wege in Betracht, nämlich 1. die Umsetzung von p-Methoxy-cyclo-