Technisches über Kolloidmessungen II

Von H. H. WEBER

Der Gültigkeitsbereich der Arrhenius-Formel und ihre Bedeutung für die Vorausberechnung der Viskosität von Mischungen zweier Kolloide

Von B. VON KERÉKJARTÓ

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 7b, 94—101 [1952]; eingegangen am 21. August 1951)

1. An Kollidon als Fadenmolekülen, Gelatine und L-Myosin als Eiweißstäbchen, Aktin und Aktomyosin als Fäden aus Eiweißmizellen und Ovalbumin als globulären Proteinteilchen wird gezeigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität durch die Formeln von Arrhenius sowie G. V. Schulz und Blaschke mit hoher Genauigkeit ausgedrückt wird bis hinauf zu einer relativen Viskosität von 2,5—3. Infolgedessen kann Z_η mit beiden Formeln aus einem Einzelversuch mit kleinerer relativer Viskosität als 2,5—3 berechnet werden.

2. Die Z_η -Werte nach Arrhenius stimmen mit den Z_η -Werten nach G. V. Schulz und Blaschke auf 1—4% überein, falls die Wechselwirkungskonstante von G. V. Schulz und Blaschke mit 0,39 und nicht mit 0,29 eingesetzt wird.

3. Die relative Viskosität von Kolloidmischungen hängt in der gleichen Weise von der Konzentration der Mischung ab.

4. Die relative Viskosität von Kolloidmischungen hängt von dem Mischungsverhältnis so ab, daß sie unter Berücksichtigung des Anteils der Komponenten aus deren Viskositätszahlen additiv errechnet werden kann. Dies gilt ausschließlich, wenn die Komponenten der Mischung nicht chemisch miteinander reagieren. Die Gültigkeit dieser Mischungsregel wird dadurch zu einem Kriterium, ob in einer Kolloidmischung Kolloid-Kolloid-Reaktionen stattfinden oder nicht.

5. Infolge der Gültigkeit der Arrhenius-Beziehung kann die Viskosität einer Kolloidmischung auch unter Umgehung der Z_η -Werte kürzer berechnet werden: Es kann der Logarithmus der relativen Viskosität der Mischung unmittelbar durch Addition der Logarithmen der relativen Viskosität der Komponenten unter Berücksichtigung ihres Anteils an der Mischung berechnet oder graphisch ermittelt werden.

6. Das bedeutet, daß die relative Viskosität der Mischung selbst sich nicht durch Addition, sondern durch Multiplikation der relativen Viskositäten der Komponenten ergibt, wenn die Viskosität der Komponenten in der Konzentration gemessen ist, in der die Komponenten in der Mischung vorhanden sind.

7. Durch Anwendung dieser Mischungsregel wird das viskosimetrische Ergebnis von Kaufmanns bestätigt, daß F-Aktin-L-Myosin-Mischungen ohne ATP sich zu Aktomyosin vereinigen und nach Zugabe von ATP wieder in die unveränderte F-Aktin- und L-Myosin-Komponente zerfallen.

Hiermit werden gleichzeitig bestimmte frühere Folgerungen über den Feinbau von Aktomyosin bestätigt.

8. Die geringe Brauchbarkeit der Formel von Bury für die Ermittlung der Hagenbach-Korrektur beruht nicht in erster Linie auf der Ungenauigkeit der Bestimmung der Zusatzdrucke, sondern darauf, daß die Formel den Zusammenhang zwischen Zusatzdruck und B-Konstante nicht richtig wiedergibt.

I.

Die außerordentliche Empfindlichkeit der Viskosität kolloider Lösungen gegen jede Zustandsänderung des Kolloids und die Einfachheit der Viskositätsbestimmung machen die Viskositätsmessung außerordentlich geeignet zur Kontrolle von Kolloidpräparationen: es dürfte kaum vorkommen, daß sich Kolloide bei der Reinigung, der Abtrennung von anderen Kolloiden oder der Mischung mit

anderen Kolloiden verändern, ohne daß sich die Viskosität verändert. Änderungen der Viskosität können als Änderungen des betreffenden Kolloids angesehen werden, wenn die Änderung der Viskosität auf einer Änderung der Viskositätszahl (Z_η) beruht. Denn die Viskositätszahl, $[\eta_{sp}/c]$ $\lim_{c \rightarrow 0}$ ist eine Materialkonstante, durch die die

¹ G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. 161, 161 [1943].

hydrodynamischen Wechselwirkungen der Kolloidteilchen ausgeschaltet werden, die η_{sp}/c konzentrationsabhängig machen¹.

Es ist wünschenswert, die Viskositätszahl Z_η aus einer Einzelmessung der zufällig gegebenen Konzentration ermitteln zu können, wenn die Viskositätsmessung als Begleit- und Kontrollmethode anderer Kolloidmanipulationen dienen soll. Deshalb ist eine große Reihe von Formeln entwickelt worden, die es gestatten, aus einer beliebigen η_{sp}/c -Messung die Größe der Viskositätszahl Z_η zu extrapolieren². Die meisten dieser Formeln erlauben eine sehr genaue Extrapolation, wenn die Messung von η_{sp}/c innerhalb

tion ist die Formel von Arrhenius

$$\log \eta' = k c.$$

Überall da, wo diese Formel gilt, kann die Viskositätszahl Z_η berechnet werden als

$$Z_\eta = \frac{\log \eta' \cdot 2,303}{c}, \quad (1)$$

wie G. V. Schulz⁶ gezeigt hat. Ein wenig komplizierter ist die von G. V. Schulz und Blaschke¹ ermittelte Formel

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + k \eta_{sp})}. \quad (2)$$

Abb. 1. Abhängigkeit von η' von der Konzentration der Kolloidlösungen. Kurven 1 und 2: Aktomyosin, Kurve 1a = Kurve 1 ohne Hagenbach-Korrektur; Kurven 3—6 Gelatine, Kurve 5a = Kurve 5 ohne Hagenbach-Korrektur.

eines bestimmten — meist ziemlich breiten — Konzentrationsbereiches stattgefunden hat. Dieser Bereich liegt bei verschiedenen Formeln verschieden: bei hohen Konzentrationen und Viskositäten scheint die Formel von Fikentscher³, bei niedrigeren und mittleren Viskositäten z. B. die Arrhenius-Formel⁴ und die Formel von G. V. Schulz⁵ gute Resultate zu geben.

Für den gegebenen Zweck empfehlen sich die Formeln von Arrhenius und G. V. Schulz aus zwei Gründen:

1. Die einfachste Formel für die Charakterisierung der Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentra-

Sie ist in erster Linie deshalb ein wenig komplizierter, weil die Konstante k von Kolloid zu Kolloid ein wenig variiert. Wenn hohe Genauigkeit angestrebt wird, dann muß deshalb in einer gesonderten Versuchsreihe (Konzentrationsreihe) die Größe von k individuell ermittelt werden. G. V. Schulz⁶ selbst gibt als einen hinlänglich brauchbaren Mittelwert für k 0,285 an.

2. Es ist leicht, konzentriert anfallende Lösungen für die Anwendung dieser Formel zu verdünnen, während es viel umständlicher ist, verdünnt anfallende Lösungen zu konzentrieren, um die Fikentscher-Formel anwenden zu können.

Es wird infolgedessen an einer Reihe typischer Kolloide festgestellt, bis zu welcher Konzentration und Viskosität die Formeln von Arrhenius und

² W. Philippoff, Viskosität der Kolloide [1942], S. 169—173.

³ Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 [1932].

⁴ S. F. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 [1887].

⁵ G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. 158, 130 [1941].

⁶ G. V. Schulz, Kolloid-Z. 115, 90 [1949].

* $\log \eta' = \log \eta_{rel}$.

Konzentration g/l	$\log \eta'$	η_{sp}	Z_η		
			nach Arrhenius	nach G.V. Schulz $k = 0,39$	nach G.V. Schulz $k = 0,28$
1,215	0,09447	0,243	0,178 ₅	0,183	0,188
2,02	0,14922	0,41	0,170	0,174	0,176 ₇
2,82	0,20276	0,595	0,166	0,171 ₅	0,183
3,00	0,22011	0,66	0,168	0,175	0,183
3,63	0,26007	0,82	0,165	0,171	0,183
4,00	0,29226	0,96	0,168	0,174 ₅	0,188
4,43	0,32634	1,12	0,169	0,175 ₅	0,193
5,25	0,38471	1,42 ₅	0,169 ₅	0,175 ₅	0,194
Mittel:			0,169	0,175	

Tab. 1. Vergleich verschiedener Berechnungsarten von Z_η des L-Myosins.

Konzentration g/l	$\log \eta'$	η_{sp}	Z_η		
			nach Arrhenius	nach G.V. Schulz $k = 0,39$	nach G.V. Schulz $k = 0,28$
20,0	0,07555	0,19	0,086	0,088 ₅	0,090 ₅
37,5	0,14520	0,39 ₇	0,088 ₅	0,091 ₅	0,095 ₅
55,0	0,29952	0,62	0,087	0,091	0,096
75,5	0,29226	0,96	0,089	0,092	0,100
92,5	0,35603	1,27	0,088 ₅	0,092	0,101 ₅
Mittel:			0,088	0,091	

Tab. 2. Vergleich verschiedener Berechnungsarten von Z_η von Ovalbumin/Merck.

G. V. Schulz angewendet werden können. Es wird ferner festgestellt, in welcher Weise die Viskositätszahl Z_η einer kolloiden Mischung aus den Viskositätszahlen und dem Anteil der einzelnen kolloiden Komponenten errechnet werden kann, falls die kolloiden Komponenten nicht miteinander chemisch reagieren. Dadurch wird ein Kriterium gewonnen, ob in einer Mischung mehrerer Kolloide Kolloid-Kolloid-Reaktionen stattfinden oder nicht. Sie finden dann statt, wenn die gefundene Viskositätszahl Z_η der Mischung von der „richtig“ berechneten Viskositätszahl Z_η abweicht.

II.

Es werden als hochpolymeres Fadenkolloid untersucht *Kollidon*, $k = 90$, als wohldefinierte Eiweißstäbchen (Länge ~ 2000 Å, Dicke ~ 20 Å) Lösungen von *L-Myosin*, als weniger definierte Eiweißstäbchen *Gelatine* (Merck, Darmstadt), als lange Eiweißfäden (Länge bis zu mehreren μ , Dicke 50—250 Å) *Aktomyosin-Lösungen* und als Sphärokolloid *Ovalbumin* (Merck, Darmstadt) nach Abtrennung denaturierter und größerer Partikel durch eine Kombination von Dialyse und Zentrifugieren.

Konzentration g/l	$\log \eta'$	η_{sp}	Z_η		
			nach Arrhenius	nach G.V. Schulz $k = 0,39$	nach G.V. Schulz $k = 0,28$
1,0	0,07518	0,189	0,173	0,176	0,179 ₅
2,0	0,15014	0,413	0,173	0,176	0,179
6,0	0,44560	1,79	0,173	0,175 ₅	0,199
6,5	0,48430	2,05	0,172 ₅	0,175	0,199
Mittel:			0,173	0,175 ₅	
7,0	0,51983	2,31	0,169 ₅	0,174	0,199
7,5	0,55023	2,55	0,169	0,171	0,199
8,0	0,58092	2,81	0,168	0,167	0,199
9,5	0,68034	3,79	0,164	0,161	0,196 ₅

Tab. 3. Vergleich verschiedener Berechnungsarten von Z_η des Kollidons ($k = 90$).

$\log \eta'$ aller dieser Kolloide folgt der Arrhenius-Formel bei niedrigen Konzentrationen und Viskositäten sehr genau. Dies geht aus Abb. 1 unmittelbar anschaulich hervor und ergibt sich in den Tab. 1—3 aus der Konstanz der Z_η -Werte, die auf Grund dieser Formel berechnet sind. Die Konzentration, oberhalb der die Arrhenius-Beziehung nicht mehr gilt, ist für die einzelnen Kolloide sehr verschieden: sie wird bei dem Sphärokolloid Ovalbumin mit etwa 90 g/l noch nicht erreicht (Tab. 3), sie wird bei Kollidon (Tab. 1) und Gelatine (Abb. 1) mit ~ 7 g/l überschritten, während bei Aktomyosin diese Grenze bereits bei 2—3 g/l liegt. Bei Kollidon und Gelatine bleibt der gefundene $\log \eta'$ oberhalb dieses Grenzwertes hinter dem berechneten Wert zurück, bei Aktomyosin überschreitet $\log \eta'$ den berechneten Wert. Diese Sonderstellung des Aktomyosins hat bereits Jaisle⁷ auf eine Überlagerung der wahren Viskosität durch Strukturviskosität zurückgeführt. Seine Angaben können bestätigt werden. Ein einfacheres Bild ergibt sich, wenn die Gültigkeitsgrenze der Arrhenius-Formel nicht auf die Konzentration, sondern auf die Viskosität bezogen wird. Die Arrhenius-Formel scheint mit Sicherheit zu gelten, solange η' unter 2,5—3 und $\log \eta'$ unter 0,4—0,5 bleibt.

In diesem Konzentrationsbereich sind auch die nach G. V. Schulz und Blaschke⁵ berechneten Viskositätszahlen konstant, wenn der k -Wert in der Formel dieser Autoren 0,39 gesetzt wird, — statt des von ihnen selbst vorgeschlagenen Mittelwertes 0,285. Mit der Konstante 0,39 stimmen außerdem die Viskositätszahlen nach G. V. Schulz mit den Viskositätszahlen nach Arrhenius auf 1—4% überein.

⁷ F. Jaisle, Biochem. Z. **321**, 451 [1951].

1	2	3	4	5
Mischungsverhältnis	$c/c_m \cdot Z_\eta$		$2 + 3 = Z_{\eta_m}$ berechnet	Z_{η_m} beobachtet
	Gelatine	L-Myosin		
0:1	—	0,171	0,171	0,171
2:8	0,038 ₂	0,136 ₅	0,174 ₇	0,175
4:6	0,076 ₄	0,102 ₅	0,178 ₉	0,179
6:4	0,114 ₆	0,068 ₄	0,182	0,182
8:2	0,152 ₈	0,034 ₂	0,187	0,187
1:0	0,191	—	0,191	0,191

Tab. 4. Viskositätszahlen von Gelatine-L-Myosin-Mischungen (Z_{η_m}).

Oberhalb einer relativen Viskosität von etwa 3 ($\log \eta' \sim 0,5$) fallen die Viskositätszahlen nach G. V. Schulz deutlich stärker ab, als die nach Arrhenius berechneten. Die Gültigkeitsgrenze scheint also für beide Formeln bei derselben Viskosität zu liegen⁸.

III.

Die Gültigkeit der behandelten Formeln hängt nicht von der Monodispersität des Kolloids ab. Denn nur die L-Myosin-Lösungen unserer Versuche sind monodispers.

Daß die Arrhenius-Beziehung in Mischungen von ganz verschiedener Teilchengröße und Teilchengestalt gilt, geht daraus hervor, daß $\log \eta'$ auch in beliebigen Mischungen von Kollidon mit Ovalbumin und Gelatine geradlinig von der Konzentration abhängt, falls $\eta' = 0,4$ nicht überschritten wird (Abb. 2).

IV.

Wenn durch Ermittlung von Z_η die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Teilchen ausgeschaltet sind, ist zu erwarten, daß die Viskositätszahl einer Kolloidmischung sich aus der Viskositätszahl der Komponenten additiv zusammensetzt nach der Formel

$$Z_{\eta_m} = \frac{c_1}{c_m} Z_{\eta_1} + \frac{c_2}{c_m} Z_{\eta_2} \quad (3)$$

⁸ Wird in der G. V. Schulz-Formel $k = 0,28$ statt $k = 0,39$ verwendet — d. h. wird die Korrektur für die hydrodynamischen Wechselwirkungen verkleinert —, so wären die Viskositätszahlen nach Schulz in dem höheren Viskositätsbereich ($\eta' = 3-5$) konstant, während bei den niedrigeren Viskositätswerten ($\eta' < 3$) die Viskositätszahlen mit der Konzentration zunehmen.

(Größen mit dem Index m beziehen sich im folgenden immer auf die Kolloidmischung, mit den Indices 1 und 2 auf deren Komponenten.)

Abb. 2. Die Abhängigkeit von $\log \eta'$ von der Gesamtkonzentration mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Kurve 1: 1 Ovalbumin, 0 Kollidon; Kurve 1a: 1 Ovalbumin, 0,167 Kollidon; Kurve 1b: 1 Ovalbumin, 0,25 Kollidon; Kurve 1c: 1 Ovalbumin, 1 Kollidon; Kurve 1d: 0,25 Ovalbumin, 1 Kollidon; Kurve 1e: 0 Ovalbumin, 1 Kollidon. Kurve 2: Kollidon-Gelatine 1:1, Kurve 3: Kollidon-L-Myosin 1:1 (identisch mit Kurve 1e).

Abb. 3. Z_η von Kolloidmischungen. Ordinate: Z_η , Abszisse: Mischungsverhältnis. Kurve 1: Ovalbumin-Gelatine, Kurve 2: Ovalbumin-L-Myosin, Kurve 3: L-Myosin-Kollidon, Kurve 4: Kollidon-Aktin, Kurve 5: Kollidon-Gelatine. Z_η der zuerst angeführten Komponente ist jeweils am linken Ende, Z_η der anderen Komponente jeweils am rechten Ende der Abszisse eingezeichnet.

Diese Erwartung ist unabhängig davon, ob Z_η nach einer der beiden bisher behandelten Formeln oder nach einer anderen Formel ermittelt ist, falls nur die Extrapolation auf $[\eta_{sp}/c] \lim_{c \rightarrow 0} = Z_\eta$ zu einem richtigen Ergebnis geführt hat.

Diese Erwartung ist für L-Myosin-Gelatine-Mischung bestätigt in Tab. 4. Die Gültigkeit der Formel (3) bedeutet gleichzeitig, daß Z_η in einem Mischungsdiagramm zweier Kolloide geradlinig vom Mischungsverhältnis so abhängt, daß die Z_η -Gerade die Z_η -Werte der beiden Stammlösungen verbindet. In dieser Form ist die Gl. (3) dargestellt für Mischungen von Ovalbumin-Gelatine, Ovalbumin-L-Myosin, L-Myosin-Kollidon, Kollidon-Aktin, Kollidon-Gelatine (Abb. 3) und Ovalbumin-Kollidon (Abb. 4, Kurve 1).

Dagegen liegen die Z_η -Werte eines Mischungsdiagrammes nicht mehr auf der Verbindungsgeraden

Abb. 4. Z_η von Ovalbumin-Kollidon-Mischungen. Kurve 1: Gesamtkonzentration 2,75 g/l, Kurve 2: Gesamtkonzentration 25 g/l, sonst wie Abb. 3.

der Stammlösungen, wenn der Gültigkeitsbereich der Arrhenius-Beziehung überschritten ist (vgl. Abb. 4, Kurve 2). Hier beträgt die Gesamtkonzentration der Mischung nicht mehr 2,75 g/l wie in Kurve 1, sondern 25 g/l. Mit dieser Konzentration aber ist der Gültigkeitsbereich der Arrhenius-Beziehung für Kollidon weit überschritten. Infolgedessen sind die nach Arrhenius berechneten Z_η -Werte zu niedrig und die Kurve sinkt mit zunehmendem Kollidonanteil mehr und mehr unter die „richtige“ Mischungsgerade ab.

Ist in der beschriebenen Weise rechnerisch (vgl. Tab. 4) oder graphisch (vgl. Abb. 3 und Abb. 4, Kurve 1) die Viskositätszahl der Mischung ermittelt, so kann aus der Viskositätszahl die Viskosität der Mischung leicht ermittelt werden: bei Gültigkeit der Arrhenius-Beziehung ist der

$$\log \eta'_m = \frac{Z_{\eta_m} c_m}{2,303} \quad (4)$$

oder nach der Formel von G. V. Schulz-Blaschke ist

$$\eta_{sp_m} = \frac{Z_{\eta_m} c_m}{1 - Z_{\eta_m} c_m k_m}$$

Beide Berechnungsarten sind so lange gleichwertig, wie für die Konstante der G. V. Schulz-Formel gilt

$$k_1 = k_2 = k_m.$$

Wenn k_1 und k_2 sich voneinander stärker unterscheiden, entsteht das Problem, welcher Wert für k_m zu wählen sei. In diesem Fall ist die Berechnungsart auf Grund der Arrhenius-Beziehung überlegen, weil dort ein analoges Problem fehlt.

Immer ist die Arrhenius-Formel dadurch überlegen, daß sie gestattet, η' der Mischung ohne den Umweg über die Z_η -Werte zu berechnen. Um für ein Mischungsdiagramm die Z_η -Werte der beiden Komponenten zu erhalten, wird man $\log \eta'$ der Komponenten etwa für die Konzentration der Mischung (c_m) bestimmen und dann diesen $\log \eta'$ entspr. Gl. (1) mit $2,303/c_m$ multiplizieren. Um dann aus Z_η der Mischung wieder deren $\log \eta'$ zu erhalten, muß entspr. Gl. (4) Z_{η_m} durch $2,303/c_m$ dividiert werden. Infolgedessen können diese beiden zahlenmäßig gleichen und entgegengesetzten Schritte eingespart werden. Es können also in den Mischungsdiagrammen der Abb. 3—5 die Z_η -Ordinaten ersetzt werden durch $\log \eta'$ -Ordinaten, wobei für die beiden reinen Komponenten jeweils $\log \eta'$ für die Konzentration eingetragen wird, die in der Mischungsreihe vorhanden ist. Auf der Verbindungsgerade dieser beiden $\log \eta'$ -Werte liegen dann die $\log \eta'$ -Werte aller Mischungsproportionen.

Aber auch rechnerisch — nicht nur graphisch — kann der $\log \eta'$ einer Mischung einfacher, als über Z_η , festgestellt werden: Wird nämlich in (4) Z_{η_m} durch die rechte Seite der Gl. (3) ersetzt, werden ferner dabei für Z_{η_1} und Z_{η_2} die Werte der Gl. (1) eingeführt und schließlich berücksichtigt, daß nach Arrhenius $\log \eta'/c = k$ ist, so ergibt sich

$$\log \eta'_m = c_1 k_1 + c_2 k_2. \quad (5)$$

Hier sind k_1 und k_2 die Arrhenius-Konstanten der beiden Komponenten.

V.

Die Gl. (5) kann in eine Form gebracht werden, in der die gegenseitige hydrodynamische Beeinflussung

der beiden Kolloide der Mischung sehr deutlich wird. Werden nämlich k_1 und k_2 in (5) wieder ersetzt durch $\log \eta'_1/c_1$ und $\log \eta'_2/c_2$, so ergibt sich

$$\log \eta'_m = \log \eta'_1 + \log \eta'_2$$

und also

$$\eta'_m = \eta'_1 \eta'_2.$$

Es verhalten sich also additiv nicht etwa die relativen Viskositäten selbst — auch nicht die spezifischen Viskositäten —, sondern nur die Logarithmen der relativen Viskosität der Komponenten. Die relativen Viskositäten der Komponenten müssen nicht addiert, sondern *multipliziert* werden, um die relative Viskosität der Mischung zu erhalten. Dies gilt dann, wenn die relativen Viskositäten der Komponenten in derselben Konzentration gemessen sind, in der sich die Komponenten der Mischung vorfinden. Dies sei betont, weil gelegentlich⁹ angenommen wird, die spezifische Viskosität einer Mischung setze sich additiv aus den spezifischen Viskositäten der Komponenten zusammen. Diese Annahme trifft nur zu, wenn die spezifische Viskosität sehr klein ist (etwa $\leq 0,1$). Nur in diesem Fall ergibt sich für die Mischung die gleiche Viskosität, durch Addition der spezifischen Viskosität und durch Multiplikation der relativen Viskosität.

VI.

Die hier erörterte Mischungsregel der Viskosität bedeutet, daß für die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Komponenten nur ihre Viskosität maßgeblich ist, während die physikalischen Eigenschaften — Achsenverhältnis, Konzentration usw. — belanglos sind, auf denen jeweils die betreffende Viskosität der Komponenten beruht: z. B. das Auftreten von L-Myosin in einer Konzentration von 1,2 g/l bewirkt in einer kolloidfren Lösung einen Zuwachs der relativen Viskosität von 0,245. Das Auftreten derselben L-Myosin-Konzentration in einer kolloidhalti-

gen Lösung mit einer relativen Viskosität von 1,96 bewirkt einen viel größeren Viskositätszuwachs, nämlich 0,47. Merkwürdig und interessant ist hieran, daß es völlig gleichgültig ist, ob die Viskosität von 1,96 durch eine L-Myosin-Konzentration von 4 g/l oder eine Ovalbumin-Konzentration von 75,5 g/l oder auch etwa 3,9 g/l Kollidon erzeugt ist. Die den L-Myosin-Effekt von 0,24 auf 0,47 steigernde Wechselwirkung ist in allen Fällen gleich.

VII.

Die Erfahrungsgrundlagen der dargestellten Mischungsregel sind an Kolloiden gewonnen, die nicht

Abb. 5. Z_η von L-Myosin-F-Aktin-Mischungen. Kurve 1: Vor Zusatz von ATP, Kurve 2: 2 Min. nach Zusatz von ATP, sonst wie Abb. 3.

miteinander chemisch reagieren. Ihre praktische Bedeutung soll an Mischungen von F-Aktin und L-Myosin demonstriert werden, von denen bekannt ist, daß sie miteinander reagieren. Es ist gesichert¹⁰, daß die beiden Proteine sich in ATP-Abwesenheit zu F-Aktomyosin vereinigen und in ATP-Anwesenheit wieder in ihre Komponenten dissoziieren¹¹. Abb. 5 zeigt, daß die Z_η -Werte einer F-Aktin-L-Myosin-Mischung sehr viel höher liegen als die Verbindungsgerade der Z_η -Werte der beiden Komponenten, daß sie aber exakt auf die Verbindungsgerade herunterfallen, wenn durch ATP-Zusatz aus der F-Aktomyosin-Verbindung eine Mischung von L-Myosin und F-Aktin gemacht wird. Damit werden die Ergebnisse von Kaumanns¹² bestätigt, die zeigten,

¹² Vgl. H. H. Weber [1950]¹⁰.

⁹ Vgl. W. F. H. M. Mommaerts, Exp. Cell Res. 2, Nr. 1 [1951].

¹⁰ H. H. Weber, in „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“, Bd. 59, Physiologie, Tl. III, Abschnitt Muskel (FIAT-Review, Dieterich'sche Verlagsbuchhdlg., Wiesbaden 1948); O. Snellman u. T. Erdős, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 3, 523 [1949]; H. H. Weber, Meyerhof-Festschrift Biochimica et Biophysica Acta 4, 12 [1950]; P. Johnson u. R. Landolt, Nature [London] 165, 430 [1950]; bestätigt von Mommaerts⁹.

¹¹ A. Szent-György u. Mitarbb., Stud. Inst. med. Chem. Univ. Szeged, 2 [1942].

daß die Aktomyosin-Viskosität sich auf ATP in die Viskosität der Mischung der beiden Komponenten verwandelt.

Die Versuchsreihe der Abb. 5 hat für die Muskelforscher aber noch eine weitere Bedeutung: der Abfall der Z_{η} -Werte auf die Verbindungsgerade erfolgt auf ATP-Zusatz *sofort*. Das aber heißt, daß nach ATP-Zusatz die Komponenten sofort mit ihrer ursprünglichen Form und Viskosität freigesetzt werden. Das bedeutet, daß sich offenbar L-Myosin und Aktin zu Aktomyosin vereinigt haben, ohne daß dabei ein tieferer Umbau der Komponenten stattgefunden hat.

Das ist deshalb bemerkenswert, weil die langen F-Aktin-Fäden in einem mehr oder minder reversiblen Gleichgewicht mit annähernd sphärischen G-Aktin-Partikeln stehen. Es wäre deshalb denkbar gewesen, daß bei der Aktomyosin-Bildung die F-Aktin-Fäden sich in Gestalt kürzerer Bruchstücke zwischen die L-Myosin-Stäbchen eingeschaltet hätten. Der Aktomyosin-Faden hätte in diesem Fall alternierend aus G-Aktin und L-Myosin bestanden. Das mitgeteilte Ergebnis zeigt, daß die F-Aktin-Fäden bei der Aktomyosinbildung erhalten bleiben und daß sich die L-Myosin-Stäbchen offenbar außen an die F-Aktin-Fäden ansetzen¹³.

Methodischer Teil

Die Aktinpräparation erfolgte nach der jüngsten Vorschrift von Straub¹⁴ mit dem Unterschied, daß nach der Behandlung mit den verschiedenen wäßrigen Lösungen statt 2-mal 5—7-mal mit Aceton gewaschen wurde. Die Extraktion des Acetontrockenpulvers und die Polymerisierung erfolgte in der üblichen Weise.

Die L-Myosinlösungen wurden durch Fraktionierung und Umfällung nach Portzehl, Schramm und Weber¹⁵ hergestellt. Das gleiche gilt für die Lösung natürlichen Aktomyosins (vgl. Abb. 1).

Das Kollidon, $k = 90$, war ein Geschenk der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik.

Das Ovalbumin und Gelatine waren käufliche Merck-Präparate. Die drei letzten Kolloide wurden in 0,5-m. KCl gelöst. Da die Gelatinelösung im Eisschrank erstarrte, wurde sie vor Ansatz der Verdünnungen und Mischungen jedesmal erwärmt.

Die Viskositätsmessungen fanden bei $p_H 7,0 (\pm 0,1)$ und $15^\circ C (\pm 0,05)$ im Ubbelohde-II-Viskosimeter statt.

Die Hagenbach-Korrektur wurde durch eine sehr sorgfältige Eichung des Ubbelohde-II-Viskosimeters ersetzt. Es wurden 3 Verfahren angewendet:

1. Es wurden die Durchlaufzeiten von Glycerin-Wasser-Mischungen bestimmt, mit Hilfe der recht genauen A-

Konstanten der Fabrik¹⁶ auf eine scheinbare kinematische Viskosität umgerechnet und mit der wahren kinematischen Viskosität¹⁷ verglichen. Aus der Differenz wurde die Korrektur der Durchlaufzeit berechnet, durch deren Anwendung sich die wahre kinematische Viskosität ergibt.

2. Das gleiche Verfahren wurde angewendet mit reinem Wasser als Eichflüssigkeit, dessen kinematische Viskosität durch Temperaturänderungen variiert wurde. Für eine Durchlaufzeit von 12,5 bis 20 Sek., — höhere Durchlaufzeiten sind mit Wasser auch bei $0^\circ C$ nicht zu erzielen —, betrug die Differenz der beiden Eichverfahren 0,1 Sek.; die Korrektur der Durchlaufzeit selbst betrug dabei nach beiden Verfahren etwa 1 Sek. für eine Durchlaufzeit von 20 Sek. und 1,7 Sek. für eine Durchlaufzeit von 12,5 Sekunden.

3. Bei der Druckmethode wurde Wasser der Versuchstemperatur verwendet, dessen Durchlaufzeit durch die Anwendung von Über- und Unterdruck variiert wurde. Bei dieser Form der Eichung liegt die Schwierigkeit in der genauen Feststellung des jeweils wirksamen Drucks. Dieser Druck setzt sich zusammen aus der Flüssigkeitssäule des Viskosimeters selbst, H_i , und dem positiven oder negativen Zusatzdruck H_e . Nach dem Verfahren von Bury kann H_i ermittelt werden, H_e wird an einem Manometer abgelesen, das nicht mit Wasser gefüllt sein darf, sondern mit einer Flüssigkeit geringer Adhäsion und Oberflächenspannung gefüllt sein muß, z. B. Xylol.

Wenn der Überdruck durch wassergefüllte Niveaugefäße hergestellt wird, ist die Druckabnahme während des Viskosimeterdurchlaufs ungleichmäßig, weil das Wasser in den Niveaugefäßen träge und zäh ist. Der Überdruck muß also durch einen Gasballon hergestellt werden und der Überdruck muß genau in dem Augenblick abgelesen werden, an dem der Meniskus im Viskosimeter die obere und die untere Marke passiert. Wird H_e vorher bei gefülltem Viskosimeter abgelesen, so ergibt sich ein zu hoher Wert. Denn H_e sinkt bereits ab, während der Meniskus im Viskosimeter von seiner Anfangsstellung über der Eingangsmarke auf die Eingangsmarke herabsinkt. Wird die Schlußablesung von H_e erst eine gewisse Zeit nach Beendigung der Messung und dem Schließen der Druckleitung zum Viskosimeter vorgenommen, so wird die Schlußablesung ebenfalls einige mm zu hoch. Während des Viskosimeterdurchflusses dehnt sich das Gas im Ballon annähernd adiabatisch aus und kühlt sich infolgedessen ab. Nach Beendigung der Messung nimmt der Ballon Wärme aus der Umgebung auf, und der Druck steigt wieder über den Stand hinaus, den er unmittelbar am Ende der Messung hatte.

Diese Fehlerquellen wurden ebenso beachtet wie die banalen Fehlerquellen (mangelnde Temperaturkonstanz des Gasballons usw.). Die maximale Differenz dieses Eichverfahrens gegenüber der Eichung mit Glycerin-Wasser-Mischungen betrug $\sim 0,1$ Sek. bei einer Durchlaufzeit von 25 Sek. und einem Korrekturmittelwert von 0,9 Sekunden.

¹⁵ H. Portzehl, G. Schramm u. H. H. Weber, Z. Naturforschg. **5b**, 61 [1950].

¹⁶ Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.

¹⁷ Nach D'Ans u. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker [1943].

¹³ Vgl. H. H. Weber, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **137**, 52 [1950].

¹⁴ G. Feuer, F. Molnar, E. Pettko u. F. B. Straub, Hung. Acta Physiol. **1**, 4—5, 150 [1948].

Die aus allen drei Verfahren ermittelte Korrekturkurve dürfte damit auf mindestens 0,1 Sek. richtig sein.

Daß diese Sorgfalt bei Ermittlung der Hagenbach-Korrektur notwendig ist, zeigt Abb. 1, in der den korrigierten Kurven 1 und 5 die nicht unbeträchtlich abweichenden unkorrigierten Kurven 1a und 5a beigegeben sind.

Die Fehlerhaftigkeit der Bury-Formel¹⁸ für die Berechnung der Konstante B: Die Eichwerte der Hagenbach-Korrektur gaben gleichzeitig eine Gelegenheit zu prüfen, wie weit die Bury-Formel zur Ermittlung der B-Konstante richtig ist. Nach der Bury-Formel ist die kinematische Viskosität (ν)

$$\nu = a(H_i + H_e)t - \frac{b}{t}.$$

In dieser Formel ist $a = A/H_i$ und $b = AB$, wobei A die A-Konstante und B die Hagenbachsche B-Konstante der klassischen Viskosimetergleichung sind. H_i ist der innere Druck des Viskosimeters, H_e der Zusatzdruck (vgl. oben) und t die gemessene Zeit. Infolgedessen wird hieraus in der üblichen Schreibweise

$$\begin{aligned} \nu &= A \left(\frac{H_i + H_e}{H_i} t - \frac{B}{t} \right), \\ B &= \frac{\left(A \frac{H_i + H_e}{H_i} t - \nu \right) t}{A}. \end{aligned} \quad (6)$$

Die vereinfachte Fundamentalgleichung¹⁹ dagegen lautet

$$\nu = A \left(t - \frac{B}{t} \right). \quad (7)$$

Sie gilt nur, wenn keine äußeren Zusatzdrucke angewandt werden, so daß der gesamte Druck immer konstant $= H_i$ ist. Infolgedessen ist die wirksame Druckhöhe (in diesem Fall $= H_i$) in die A-Konstante einbezogen. Diese in der Konstante A darinsteckende Druckhöhe H_i ändert sich bei

der Anwendung äußerer Zusatzdrucke durch den Zahlenfaktor $(H_i + H_e)/H_i$. In der klassischen Viskosimetergleichung (7) wird die wirksame (in A darinsteckende) Druckhöhe H_i nicht nur mit t , sondern auch mit B/t multipliziert. Analog sollte bei der Verwendung von Zusatzdrucken ebenfalls die wirksame — jetzt durch den Zahlenfaktor $(H_i + H_e)/H_i$ modifizierte — Druckhöhe mit dem B-Glied multipliziert werden, d. h. die Formel sollte richtig die Gestalt annehmen.

$$\nu = A \frac{H_i + H_e}{H_i} \left(t - \frac{B}{t} \right).$$

Es sollte dann sein

$$B = \frac{\left(A \frac{H_i + H_e}{H_i} t - \nu \right) t}{A \frac{H_i + H_e}{H_i}}. \quad (8)$$

Wird nun B einmal nach Formel (6) und einmal nach Formel (8) berechnet und daraus jedesmal die Korrektur der Durchlaufzeit B/t ermittelt, so ergeben sich aus Formel (8) dieselben Korrekturwerte wie bei der voraussetzungslosen oben beschriebenen Eichung. Die Korrekturwerte nach Bury dagegen werden um so unrichtiger, je größer die angewendeten Zusatzdrucke sind. Sie werden im steigenden Umfang zu klein, wenn steigende negative Zusatzdrucke angewendet werden und zu groß bei positiven Zusatzdrucken.

Daß die Bury-Formel nur zur Ermittlung von H_i , nicht aber zur Ermittlung von B geeignet ist, scheint schon bekannt zu sein²⁰. Dagegen ist die Begründung, man könne die wirksame Höhe nicht genau genug messen, nur begrenzt richtig. Die Hauptschwäche des Originalverfahrens liegt in der Fehlerhaftigkeit der Formel. Wenn diese ausgemerzt ist, ist das Verfahren mit anderen Verfahren zur Ermittlung der B-Konstante in seiner Güte vergleichbar.

Für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Hans H. Weber zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁸ C. R. Bury, J. chem. Soc. [London] 1934, 1380.

¹⁹ E. Hagenbach, Ann. Physik 109, 385 [1860].

²⁰ l. c. 2, S. 56.