

## 286. W. Kern: Über hochpolymere Verbindungen, 114. Mittel.<sup>1)</sup>: Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten Molekulargewichte von Gemischen von Polymer-homologen.

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Für Stoffe, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, bestehen mehrere Möglichkeiten der Molekulargewichts-Bestimmung, und zwar durch Bestimmung des osmotischen Druckes einer Lösung oder solcher Größen, die diesem proportional sind (Erniedrigung des Schmelzpunktes, der Dampfspannung), und auf viscosimetrischem Wege<sup>2)</sup>. Die Bestimmung des osmotischen Druckes bedeutet die Bestimmung der Anzahl der gelösten Moleküle, die viscosimetrische Methode die Bestimmung der Länge derselben. Für einheitliche Stoffe<sup>3)</sup> geben beide Methoden dieselben Resultate, bei Gemischen von Polymer-homologen ist dies nicht der Fall. H. Staudinger hat mehrfach darauf hingewiesen<sup>4)</sup>, daß die nieder- und hochmolekularen Anteile eines solchen Gemisches die Viscosität und die osmotischen Eigenschaften der Lösungen verschieden beeinflussen. In gleichkonzentrierten Lösungen sind kleine Moleküle, ihrer großen Zahl entsprechend, osmotisch wirksam, sind aber von geringem Einfluß auf die Viscosität; lange Moleküle machen sich dagegen wegen ihrer geringen Anzahl osmotisch nur wenig bemerkbar, haben aber einen stark viscositäts-erhöhenden Einfluß. Da nun sowohl osmotisch als auch viscosimetrisch Molekulargewichte von Faden-Molekülen bestimmt werden<sup>5)</sup>, sollen bei Gemischen von Polymer-homologen diese Verhältnisse einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Ein polymer-homologes Gemisch bestehe aus  $n$  Gliedern einer polymer-homologen Reihe mit den Molekulargewichten  $M_1, M_2 \dots M_n$ . Die Konzentration der untersuchten Lösung sei  $c$ , und der auf eine Molekülart vom Molekulargewicht  $M_i$  entfallende Anteil  $c_i$ , so daß  $c = \sum_{i=1}^n c_i$ . Über die Gestalt der Molekulargewichts-Verteilungskurve, also über die Größe der  $c_i$ , sei keine Voraussetzung gemacht.

An dieser Lösung kann das Durchschnitts-Molekulargewicht viscosimetrisch und osmotisch bestimmt werden.

Für die osmotische Molekulargewichts-Bestimmung gilt:

$$p = a \cdot \frac{c}{M_0}$$

<sup>1)</sup> 113. Mittel.: B. 68, 1225 [1935].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, B. 65, 267 [1932]; ferner H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose [Springer, Berlin 1932]; im folgenden als „Buch“ zitiert.

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933]; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, Helv. chim. Acta 16, 418 [1933]; H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. 40, 434 [1934]; H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 707 [1935]; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 727 [1935].

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 12, 941 [1929]; B. 62, 247 [1929]; für die Cellulose vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2335 [1930]; B. 65, 274 [1932]; Buch, S. 64 u. 169.

<sup>5)</sup> Auf die ultra-zentrifugale Methode von The Svedberg, die zur Untersuchung von Gemischen von polymer-homologen Stoffen besondere Bedeutung hat (vergl. R. Sigmer, Helv. chim. Acta 17, 726 [1934]) soll hier nicht eingegangen werden.

Dabei ist  $p$  der gefundene osmotische Druck oder eine ihm proportionale Größe,  $a$  eine Konstante,  $c$  die Konzentration und  $M_0$  das aus der obigen Gleichung berechenbare osmotische Durchschnitts-Molekulargewicht.

In genügender Verdünnung, wenn sich die Faden-Moleküle in Lösung gegenseitig nicht stören, gilt für den osmotischen Druck  $p$ :

$$p = \sum p_i \quad \text{wobei} \quad p_i = a \cdot \frac{c_i}{M_i}$$

$p_i$  ist der Anteil des osmotischen Druckes der in der Konzentration  $c_i$  vorhandenen Moleküle  $M_i$ . Es folgt:

$$p = \sum p_i = a \cdot \sum \frac{c_i}{M_i} = a \cdot \frac{c}{M_0}$$

$$M_0 = \frac{c}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \dots \dots \dots (I).$$

Das Viscositäts-Gesetz für das Gemisch von Polymer-homologen lautet:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M_v$$

$M_v$  ist das durch obige Gleichung berechenbare viscosimetrische Durchschnitts-Molekulargewicht. In genügender Verdünnung gilt:

$$\eta_{sp_i} = K_m \cdot c_i \cdot M_i$$

$\eta_{sp_i}$  ist der Viscositäts-Anteil der in der Konzentration  $c_i$  vorhandenen Moleküle  $M_i$ . Es folgt:

$$\eta_{sp} = \sum \eta_{sp_i} = K_m \cdot \sum c_i \cdot M_i = K_m \cdot c \cdot M_v$$

$$M_v = \frac{1}{c} \cdot \sum c_i \cdot M_i \dots \dots \dots (II).$$

Die erhaltenen Werte für  $M_0$  und  $M_v$  (Gleichung I und II) sind demnach für beliebige Gemische von Polymer-homologen nicht gleich. Die folgende Rechnung zeigt, daß das viscosimetrische Durchschnitts-Molekulargewicht eines Gemisches von Polymer-homologen stets größer ist als das osmotische.

$$\text{Für } M_0 = \frac{c}{\sum_i \frac{c_i}{M_i}} \quad \text{und} \quad M_v = \frac{1}{c} \cdot \sum_k c_k \cdot M_k$$

$$\text{gilt } \frac{M_v}{M_0} = \frac{1}{c^2} \cdot \sum_i \frac{c_i}{M_i} \cdot \sum_k c_k \cdot M_k = \frac{1}{c^2} \cdot \sum_{i,k} c_i \cdot c_k \cdot \frac{M_k}{M_i}$$

Nun ist aber der Koeffizient des Gliedes  $c_i \cdot c_k$ :

$$\frac{M_k}{M_i} + \frac{M_i}{M_k} = \frac{M_k^2 + M_i^2}{M_i \cdot M_k} > 2,$$

$$\text{weil } M_k^2 - 2 M_i \cdot M_k + M_i^2 = (M_k - M_i)^2 > 0$$

$$\text{für beliebiges } M_i \neq M_k \quad \text{und demnach} \quad \sum_{i,k} c_i \cdot c_k \cdot \frac{M_k}{M_i} > c^2$$

$$\text{also: } \frac{M_v}{M_0} > 1 \quad \text{und damit } M_v > M_0.$$

Das osmotische und das viscosimetrische Molekulargewicht werden identisch für  $n = 1$ , also für einen Stoff, der aus einheitlichen Molekülen besteht. Diese Bedingung ist bei Hochmolekularen, die aus einem Gemisch von Polymer-homologen bestehen, nicht erfüllt; sie kann für diese auch durch häufiges fraktioniertes Lösen und Fällen nicht erreicht werden, weil die Löslichkeits-Unterschiede benachbarter Polymer-homologer nicht genügend groß sind<sup>6)</sup>. Die Fraktionierung liefert keine einheitlichen, sondern nur polymer-einheitliche Stoffe. Durch häufiges fraktioniertes Lösen oder Fällen kann erreicht werden, daß die zu untersuchenden Fraktionen eine gewisse Homogenität in ihrer Zusammensetzung aus Polymer-homologen zeigen. Gut fraktionierte Gemische werden so beschaffen sein, daß eine mittlere Molekulart mengenmäßig überwiegt und die Molekulargewichts-Verteilungskurve nach beiden Seiten monoton abnimmt<sup>7)</sup>. Außerdem wird durch fortgesetztes Fraktionieren die Anzahl  $n$  der Polymer-homologen immer kleiner. Unter diesen Voraussetzungen ist das viscosimetrische und das osmotische Durchschnitts-Molekulargewicht nicht sehr verschieden.

Für die Untersuchung einer polymer-homologen Reihe ist also die sorgfältige Fraktionierung der durch Polymerisation oder durch Abbau erhaltenen Gemische sehr wichtig<sup>8)</sup>. Nicht oder schlecht fraktionierte Gemische von Polymer-homologen können erhebliche Abweichungen des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht zeigen. Dieses Verhalten hat die Untersuchung der Hochmolekularen sehr erschwert und wohl auch dazu geführt, daß von verschiedenen Forschern die einfache Beziehung zwischen Viscosität und Kettenlänge angezweifelt wurde<sup>9)</sup>.

Daß Gemische von Polymer-homologen bei gleichem kryoskopischem Molekulargewicht eine verschiedene spezifische Viscosität haben können, sei an einem Beispiel erläutert: Ein einheitliches Produkt vom Molekulargewicht  $M_1 = 1000$  wird mit einem Produkt höheren Molekulargewichts  $M_2$  vermischt, so daß kryoskopisch ein Produkt vom Molekulargewicht  $M_k = 1500$

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. W. Kern, im Buch, S. 226.

<sup>7)</sup> Quantitative Aussagen über die  $c_1$  sind bisher nur mit Hilfe der Ultra-zentrifuge von The Svedberg möglich. The Svedberg, Kolloid-Ztschr. **51**, 10 [1930]; B. **67**, (A) 117 [1934], hier auch weitere Literatur; von R. Signer, Helv. chim. Acta **17**, 726 [1934], wurde eine Methode zur ultra-zentrifugalen Bestimmung der Poly-dispersität angegeben und auf Poly-styrole angewendet.

<sup>8)</sup> vergl. die Beispiele in der Arbeit über Poly-styrole von H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 169; vergl. weiter H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2335 [1930], die darauf hinweisen, daß bei Cellulosen und ihren Derivaten nur nach guter Fraktionierung richtige Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht zu erwarten sind.

<sup>9)</sup> Die Fraktionierung und Reinigung eines Gemisches von Polymer-homologen ist auch von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung des Durchschnitts-Molekulargewichts auf chemischem Wege, nämlich durch quantitative Bestimmung einer Endgruppe. Die quantitative Endgruppen-Bestimmung bedeutet, ähnlich wie die osmotische Molekulargewichts-Bestimmung, die Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Moleküle. Niedermolekulare Verunreinigungen kommen also voll zur Geltung. Vielleicht können so die Befunde verschiedener Autoren erklärt werden, daß bei der Cellulose Kupferzahl und viscosimetrisch bestimmtes Molekulargewicht in keinem Zusammenhang stehen; niedermolekulare Verunreinigungen erhöhen die Kupferzahl, während besonders die hochmolekularen Anteile die Viscosität beeinflussen.

vorzuliegen scheint. In Fig. 1 sind die Konzentrationen ( $c_1$  und  $c_2$ ) von  $M_1$  und  $M_2$  in Abhängigkeit vom Molekulargewicht  $M_2$  des zugemischten variablen Bestandteiles aufgetragen. Fig. 2 zeigt das kryoskopische und

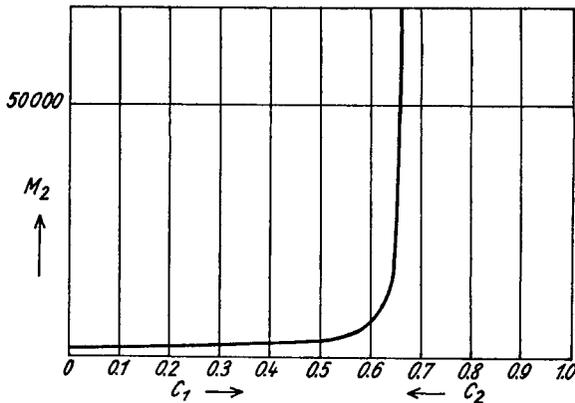


Fig. 1. Mischungs-Verhältnis eines Polymeren vom Molekulargewicht  $M_1 = 1000$  mit einem Polymeren von variablem Molekulargewicht  $M_2$  (Ordinate) bei gleichbleibendem kryoskopischem Durchschnitts-Molekulargewicht  $M_k = 1500$ .  $c_1$  = Konzentration von  $M_1$ ,  $c_2$  = Konzentration von  $M_2$ .

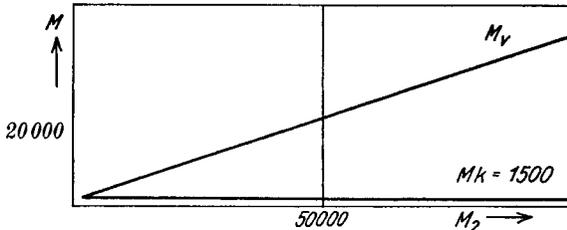


Fig. 2. Das kryoskopische ( $M_k = 1500$ ) und viscosimetrische Molekulargewicht ( $M_v$ ) eines Gemisches von zwei Polymeren vom Molekulargewicht  $M_1 = 1000$  und variablem  $M_2$ .

das viscosimetrische Molekulargewicht der in Fig. 1 eingezeichneten Gemische in Abhängigkeit vom Molekulargewicht  $M_2$  des zugemischten höhermolekularen Anteils. Während das kryoskopische Durchschnitts-Molekulargewicht  $M_k$  des Gemisches konstant bleibt ( $M_k = 1500$ ), steigt die Viscosität der Lösung und damit das viscosimetrische Durchschnitts-Molekulargewicht  $M_v$  mit wachsendem Molekulargewicht  $M_2$  des zugemischten Anteiles stark an. In Tabelle 1 sind die Molekulargewichte  $M_1$  und  $M_2$ , ihre Konzentrationen bei gleichem kryoskopischem Durchschnitts-Molekulargewicht  $M_k = 1500$  und das viscosimetrische Molekulargewicht  $M_v$  angegeben. Man kann aus Fig. 1 und 2 und Tabelle 1 erkennen, daß das kryoskopische und das viscosimetrische Molekulargewicht erst dann wesentlich verschieden werden, wenn die Molekulargewichte ( $M_1$  und  $M_2$ ) der beiden Polymeren sich wie 1 : 3 verhalten. Dies zeigt insbesondere, daß die durch das Mischungs-Verhältnis bedingten

Abweichungen des kryoskopischen vom viscosimetrischen Molekulargewicht bei gut fraktionierten Gemischen nicht sehr groß sind.

Tabelle 1.

Kryoskopisches ( $M_k = 1500$ ) und viscosimetrisches Molekulargewicht ( $M_v$ ) eines Gemisches von 2 Polymeren vom Molekulargewicht  $M_1 = 1000$  und ansteigendem  $M_2$ .

$M_1$	$c_1$	$M_2$	$c_2$	$M_k$	$M_v$
1000	0.33	2000	0.67	1500	1667
1000	0.50	3000	0.50	1500	2000
1000	0.62	10000	0.38	1500	4400
1000	0.65	20000	0.35	1500	7650
1000	0.66	100000	0.34	1500	34700
1000	0.67	1000000	0.33	1500	331000

Hrn. Prof. Dr. H. Staudinger, auf dessen Anregung diese Notiz verfaßt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

## 287. H. Albers: Über die Hemmbarkeit der Phosphatase durch Schwefelverbindungen (V. Mitteil. zur Kenntnis der Phosphatasen).

[Aus d. Biochem. Institut d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 26. Juni 1935.)

Die Art der Regelung des Phosphat-Stoffwechsels in der Zelle ist bisher nur zum geringen Teil aufgeklärt. Sicher spielen dabei Phosphatasen eine wichtige Rolle. Es schien ein bestechender Gedanke, auch für die Regelung des durch die Phosphatasen bedingten Umsatzes das Sauerstoff-Potential innerhalb der Zelle verantwortlich zu machen, und in der Tat konnten Waldschmidt-Leitz und Schöffner<sup>1)</sup> eine Hemmung der Nieren-Phosphatase durch Sulfhydrylkörper wohl bei der spaltenden, nicht aber bei der synthetisierenden Wirkung feststellen. Cystin als S.S-Körper war ohne Einfluß. Edlbacher und Kutscher<sup>2)</sup> fanden für die Phosphatase in Tumorgewebe ähnliche Einflüsse. Lohmann<sup>3)</sup> hingegen konnte beim Neutralpunkt keine Hemmung der Nieren-Phosphatase durch Glutathion feststellen, Köster und Bersin<sup>4)</sup> fanden darüber hinaus und im Gegensatz zu einer kurz vorher erschienenen Arbeit von Schöffner und Bauer<sup>5)</sup> auch beim optimalen  $p_H = 9$  keine Hemmung, solange sich die Zusätze in physiologisch annehmbaren Grenzen hielten.

Die vorliegenden, sich widersprechenden Untersuchungen sind sämtlich mit verhältnismäßig rohen Ferment-Präparaten durchgeführt; es war daher wünschenswert, die Widersprüche durch Verwendung möglichst weitgehend gereinigter und enzymatisch einheitlicher Phosphatase-Präparate aufzuklären.

<sup>1)</sup> Waldschmidt-Leitz u. Schöffner, Naturwiss. **20**, 122 [1932]; dies. u. Scharikova, Ztschr. physiol. Chem. **214**, 75 [1932].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **207**, 1 [1932].

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **262**, 157 [1933].

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **231**, 153 [1935], s. das. **222**, 180 [1933].

<sup>5)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **225**, 245 [1934].