

schwach vernetzte quellen, stark vernetzte lösen sich überhaupt nicht. Wahrscheinlich wird das Einfrieren in der gleichen Reihenfolge zu höheren Temperaturen verschoben. Der Einfluß der Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften ist bekannt: Die Viskosität steigt an, desgleichen ihre Abhängigkeit von der Spannung (Strukturviskosität)<sup>19)</sup>, die Festigkeit nimmt zu. Dennoch sind wir nicht in der Lage, aus diesen Beobachtungen die Struktur im einzelnen anzugeben. Die Stärke der intermolekularen Kräfte läßt sich vielleicht eher aus der Temperaturabhängigkeit, z. B. der Viskosität, und der Geschwindigkeit der Volumennachwirkung oder der elastischen Nachwirkung ermitteln. Diese Geschwindigkeiten lassen sich durch eine Aktivierungs-

<sup>19)</sup> R. Houwink, l. c. S. 52.

wärme ausdrücken, die die wirkende Kraft angibt. Jedoch können verschiedene Kräfte nebeneinander wirksam sein oder bei der Messung verschiedener Eigenschaften in verschiedenem Maße zum Ausdruck kommen; wir wissen hierüber gar nichts. Daher müssen zunächst all diese Beeinflussungen an übersichtlichen Modellen im einzelnen gründlich untersucht werden, um einerseits mit größerer Sicherheit auf die Struktur unbekannter Kunststoffe schließen zu können und andererseits theoretischen Vorstellungen eine sichere experimentelle Grundlage zu geben. Eine möglichst gute Kenntnis der Beziehungen zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften wird zu der Beherrschung der Kunststoffe und damit zu ihrer Anwendung wesentlich beitragen. [A. 67.]

## Untersuchungen an wäßrigen Lösungen hochmolekularer Säuren und ihrer Salze\*)

Von Dozent Dr. W. KERN

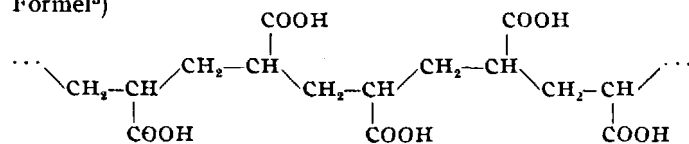
Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Brg.

Überg. 22. Juni 1938

### I. Einleitung.

Niedermolekulare, niederbasische organische Säuren sind in großer Zahl bekannt und auch eingehend untersucht. Auch an hochmolekularen, hochbasischen organischen Säuren und ihren Salzen, wie z. B. Nucleinsäuren, Polysaccharidsäuren, sauren Proteinen, sind zahlreiche und umfangreiche Untersuchungen ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Während aber die niedermolekularen, niederbasischen Säuren einen einfachen und bekannten Bau besitzen, ist dies bei den genannten hochbasischen Säuren nicht der Fall. Schon die Reindarstellung dieser Naturstoffe, insbes. in nativer Form, ist schwierig, ihr molekularer Aufbau aber außerordentlich kompliziert und nur teilweise bekannt. Ja, man kann sich fragen, ob es mit den heutigen Methoden überhaupt gelingen wird, die Konstitution dieser Stoffe ebenso sicher zu bestimmen wie diejenige der einfachen, niedermolekularen organischen Verbindungen.

Aus diesen Gründen haben schon vor längerer Zeit H. Staudinger u. Mitarb. im Rahmen der Untersuchungen über hochpolymere Verbindungen<sup>2)</sup> Modelluntersuchungen an synthetischen, hochmolekularen, polybasischen Säuren<sup>3)</sup> durchgeführt. Als eine solche Modellsubstanz diente die Polyacrylsäure, die entweder durch Polymerisation von monomerer Acrylsäure unter den verschiedensten Bedingungen erhalten wird oder aber durch Verseifung der Polyacrylsäureester. Die polymere Acrylsäure entsteht wie das Polystyrol und andere polymere Vinylverbindungen durch eine Kettenreaktion<sup>4)</sup>. Die Struktur der entstehenden Molekülkette wird durch die Formel<sup>5)</sup>



\*) Vorgetragen in der Fachgruppe Chemie der Kunststoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938.

<sup>1)</sup> Pauli u. Valkó: Elektrochemie der Kolloide, Springer, Wien, 1929; ferner: Kolloidchemie der Eiweißkörper, Steinkopff, Leipzig, 1933; Loeb: Die Eiweißkörper, Berlin 1924; Thomas: Colloidal Chemistry, 1934, u. a.

<sup>2)</sup> H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, im folgenden als „Buch“ zitiert; ferner die „Mitteilungen über hochpolymere Verbindungen“.

<sup>3)</sup> Staudinger u. Urech, Helv. chim. Acta 12, 1107 [1929]; H. Staudinger u. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2091 [1931]; H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333; Liebigs Ann. Chem. 502, 201 [1933].

<sup>4)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung von G. V. Schulz u. E. Husemann, diese Ztschr. 50, 767 [1937].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. Urech, Helv. chim. Acta 12, 1111 [1929].

wiedergegeben. Die Polyacrylsäuremoleküle sind sehr wahrscheinlich wie die Makromoleküle des Polystyrols<sup>6)</sup> verzweigt. Doch spielen diese Verzweigungen und auch die Endgruppen entsprechend ihrem geringen Anteil für die Eigenschaften der Polyacrylsäuren als polymere Säuren keine Rolle. Hierfür ist ausschließlich die angegebene Struktur der Molekülkette maßgebend.

Durch geeignete Variation der Polymerisationsbedingungen und auch durch Fraktionierung kann eine polymerhomologe Reihe von Polyacrylsäuren<sup>7)</sup> hergestellt werden, deren verschiedene Glieder sich nur im Durchschnittspolymerisationsgrad, nicht aber im Bauprinzip, unterscheiden. Dieser Durchschnittspolymerisationsgrad P kann aus Viskositätsmessungen auf Grund der Untersuchungen von Staudinger u. Trommsdorff<sup>8)</sup> über die Überführung von polymerhomologen Polyacrylsäureestern in polymeranaloge Polyacrylsäuren bestimmt werden. Die dargestellten Polyacrylsäuren besitzen einen Polymerisationsgrad P von 50–2000. In den polymeren Acrylsäuren stehen also bis zu 2000-basische Säuren zur Verfügung. Es war zu erwarten, daß solche Säuren Eigenschaften zeigen werden, die man an niedermolekularen, niederbasischen Säuren nicht findet.

Die hochmolekularen, polybasischen Säuren und ihre Salze gehören nach Staudinger<sup>9)</sup> zu den heteropolaren Molekülkolloiden. Man muß von solchen Kolloiden Eigenschaften erwarten, die einerseits durch ihre elektrolytische, andererseits durch ihre makromolekulare Natur bedingt sind. Dies hat sich besonders deutlich für die Viskosität der Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze zeigen lassen. Diese Lösungen haben eine auffallend hohe Viskosität, die von Staudinger u. Mitarb. eingehend untersucht wurde<sup>10)</sup>.

Vor kurzem konnte nun gezeigt werden<sup>11)</sup>, daß die spezifische Viskosität wäßriger Lösungen der reinen Polyacrylsäuren sich aus zwei Faktoren zusammensetzt, einem „ionalen Faktor“ und einem „makromolekularen Faktor“. Der ionale Faktor wird durch die H<sup>+</sup>-Konzentration, der makromolekulare Faktor durch die Größe der Makromoleküle bestimmt.

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2334 [1935].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333.

<sup>8)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 [1933].

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1682 [1935].

<sup>10)</sup> Vgl. Anm. 3.

<sup>11)</sup> W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 283 [1938]; diese Ztschr. 51, 193 [1938].

Von besonderem Interesse sind Untersuchungen an polyvalenten, makromolekularen Säuren bekannter Konstitution außer in biologischer Hinsicht<sup>12)</sup> auch im Hinblick auf ihre Elektrolytnatur. Man kann erwarten, daß sich aus dem Studium der Ionisation neue Gesichtspunkte für die Theorie polyvalenter Elektrolyte ergeben.

## II. Die Titrationskurve polyvalenter Säuren.

Die Dissoziation ein- und mehrbasischer Säuren ist theoretisch<sup>13)</sup> und experimentell<sup>14)</sup> vielfach bearbeitet worden. Bei niederbasischen Säuren können aus den experimentellen Daten die Dissoziationskonstanten berechnet werden. Bei so hochbasischen Säuren wie den polymeren Acrylsäuren ist aber eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten der einzelnen Dissoziationsstufen besonders auch wegen der Polymolekularität<sup>15)</sup> makromolekularer Verbindungen nicht möglich. Um die Dissoziation der Polyacrylsäuren zu erfassen, wurde deshalb ihre Titrationskurve wie diejenige einer einbasischen Säure behandelt. Dabei ergibt sich folgende Beziehung:

$$\alpha' = \frac{1}{1 + (h/k_m)^{1-A}} \quad (1)$$

Hierbei ist:

$$\alpha' = \text{Titrationgrad}^{16)} = \frac{c_k}{c_{gm}} + \frac{c_h - c_{oh}}{c_{gm}} = \frac{c_k}{c_{gm}} + \frac{h - oh}{c_{gm}}$$

$c_k$  = Äquivalentkonzentration des Kations

$c_h$  = Äquivalentkonzentration und  $h$  = Aktivität des  $H^+$

$c_{oh}$  = Äquivalentkonzentration und  $oh$  = Aktivität des  $OH^-$

$c_{gm}$  = Grundmolare Konzentration der Säure

$k_m$  = Titrationskonstante<sup>17)</sup> für den Titrationsgrad  $\alpha' = 0,5$  (mittlere Titrationskonstante)

$A$  = Konstante.

Die Gleichung ist der Dissoziationsgleichung für einbasische Säuren von *Michaelis* analog bis auf den Exponenten  $1-A$ . Außerdem wurde an Stelle der  $H^+$ -Konzentration die potentiometrisch bestimmbare  $H^+$ -Aktivität eingesetzt<sup>18)</sup>. Die Beziehung (1) kann in einer übersichtlichen graphischen Form dargestellt werden. Setzen wir:

$$k' = k_m^{1-A} \cdot h^A \quad (2)$$

so wird:

$$\alpha' = \frac{1}{1 + \frac{h}{k'}} \quad \text{oder} \quad k' = h \cdot \frac{\alpha'}{1 - \alpha'}$$

$k'$  bezeichnen wir als Titrationskonstante. Nach Beziehung (2) erhält man Geraden, wenn man die Titrationskonstante  $k'$  gegen  $h$  im beidachsig logarithmischen System aufträgt<sup>19)</sup>. In Abb. 1 sind solche Geraden für die Polyacrylsäure (PA), die Thymusnucleinsäure<sup>20)</sup> (TN) und die Agarsäure<sup>21)</sup> (A) eingezeichnet. Für einbasische Säuren wird  $k'$  die *Michaelis*sche Dissoziationskonstante<sup>22)</sup>. Für

einbasische Säuren ergeben sich also in der Darstellung der Abb. 1 Geraden parallel zur Ordinate. Polybasische Säuren werden durch Geraden charakterisiert, die einen Winkel mit der  $p_H$ -Achse bilden. Aus diesen Geraden können die

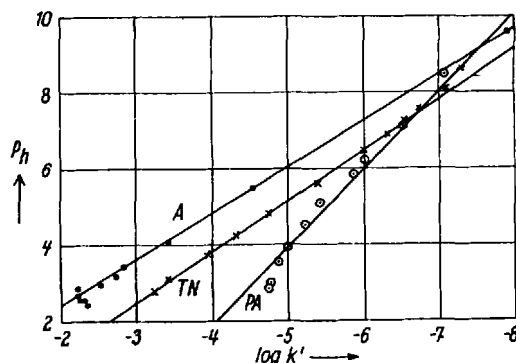


Abb. 1. Abhängigkeit der Titrationskonstante  $k'$  vom  $p_H$  bei Polyacrylsäure (PA:○), Thymusnucleinsäure (TN:×) und Agarsäure (A:·).

mittleren Titrationskonstanten  $k'_m$  und die Konstanten  $A$  bzw.  $1-A$  graphisch ermittelt werden (Tab. 1). Die mittlere Titrationskonstante  $k'_m$  wird im wesentlichen durch die Art der sauren Gruppen bestimmt. Für einbasische Säuren und ebenso für polybasische Säuren, deren saure Gruppen einen genügenden Abstand voneinander haben, wird  $A = 0$ . Für beliebige polybasische Säuren nimmt  $A$  Werte an zwischen 0 und  $<1$ .  $A$  ist besonders vom Abstand der sauren Gruppen in den Makromolekülen der polymeren Säuren abhängig; je größer dieser Abstand ist, um so mehr wird sich  $A$  dem Werte 0 nähern.

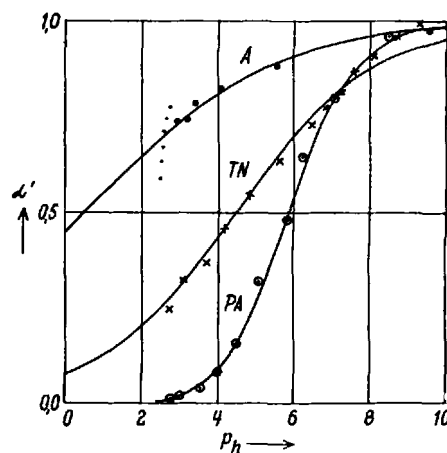


Abb. 2. Titrationsgrad  $\alpha'$  in Abhängigkeit vom  $p_H$  bei Polyacrylsäure (PA:○), Thymusnucleinsäure (TN:×) und Agarsäure (A:·).

In Abb. 2 ist der Titrationsgrad  $\alpha'$  in Abhängigkeit vom  $p_H$  angegeben. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (1) mit Hilfe der Konstanten der Tabelle 1 berechnet. Man kann aus dieser Darstellung erkennen, daß die angegebene Gleichung die Versuchsergebnisse gut wiedergeben kann. Die vorhandenen Abweichungen der Agarsäure bei niederem Titrationsgrad sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß diese Säure wie auch andere Polysaccharidsäuren bei diesen Titrationsgraden noch nicht gelöst ist. Die Abweichungen der Thymusnucleinsäure bei hohen Titrationsgraden beruhen darauf, daß sich bei  $p_H > 8$  auch sehr schwach saure Gruppen<sup>23)</sup> bemerkbar machen, die in unserer Darstellung nicht berücksichtigt wurden.

<sup>23)</sup> Die Analyse der verschiedenen Arten von dissoziierenden Gruppen der Thymusnucleinsäure durch *Levene* u. *Simms*, J. biol. Chemistry 70, 327 [1926], wird durch unsere Darstellung nicht berührt.

<sup>12)</sup> W. Kern, Int. Kongreß für Chemie in Rom 1938.

<sup>13)</sup> L. Michaelis, Biochem. Z. 106, 83 [1920]; Bjerrum: Erg. exakt. Naturwiss. 5, Berlin 1927; Pauli u. Valkó, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929, S. 112; Simms, J. Amer. chem. Soc. 48, 1239, 1251 [1926].

<sup>14)</sup> Van Slyke, J. biol. Chemistry 52, 525 [1922]; Hastings u. van Slyke, ebenda 58, 269 [1922]; Simms u. Levene, ebenda 70, 319 [1926]; Kilpi u. Mitarb., Z. physik. Chem. Abt. A 180, 414 [1937] und frühere Arbeiten.

<sup>15)</sup> G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 102 [1938].

<sup>16)</sup> Der Titrationsgrad entspricht den von Simms, J. Amer. chem. Soc. 48, 1239 [1926], eingeführten „korrigierten Basen-äquivalenten“; Simms gibt die Konzentration der Säure in Molen an.

<sup>17)</sup> W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A. 181, 253 [1938].

<sup>18)</sup> S. Kilpi, ebenda 181, 473 [1938]; W. Kern, ebenda 182, 145 [1938].

<sup>19)</sup> Oder auch  $\log k'$  gegen  $p_H$ .

<sup>20)</sup> Messungen von Levene u. Simms, J. biol. Chemistry 70, 327 [1926].

<sup>21)</sup> Messungen von Hoffman u. Gortner, ebenda 65, 271 [1925].

<sup>22)</sup> Dies ist nicht ganz exakt, da wir in (1)  $h$  an Stelle von  $c_h$  eingesetzt haben.

Tabelle 1.

Mittlere Titrationskonstante  $k'_m$  und A-Werte für polybasische Säuren.Polyacrylsäure,  $c_{gm} = 0,125$ , 20°;

Thymusnucleinsäure, Probe T 3 von Levene u. Simms, J. biol. Chemistry 70, 330 [1926];

Agarsäure von Hoffman u. Gortner, ebenda 65, 271 [1925].

Säure	Saure Gruppe	$k'_m$	A	1-A
Einbasische Säuren . . .		$k'$	0,0	1,0
Polyacrylsäure . . . . .	—COOH	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,5
Thymusnucleinsäure . .	$\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,75	0,25
Agarsäure . . . . .	—OSO <sub>3</sub> H	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,82	0,18

### III. Die Leitfähigkeit wässriger Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze.

Wässrige Lösungen der freien Polyacrylsäuren und ihrer Alkalisalze zeigen eine erhebliche Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeit entspricht bei den freien Polyacrylsäuren fast völlig der potentiometrisch bestimmten  $H^+$ -Aktivität und ist vom Polymerisationsgrad der polymeren Säuren und damit auch von der Viscosität der Lösung weitgehend unabhängig; dabei liegt der Polymerisationsgrad der Säuren zwischen 200 und 2000, die spezifische Viscosität der wässrigen Lösungen ( $c_{gm} = 0,0625$ ) zwischen 7,6 und 87,0. Bei den polyacrylsauren Alkalisalzen ist die Leitfähigkeit der Lösungen ebenfalls unabhängig vom Polymerisationsgrad der Säuren und von der spezifischen Viscosität, die z. B. beim polyacrylsauren Natrium ( $c_{gm} = 0,0625$ ) mit steigendem Polymerisationsgrad ( $P = 200-2000$ ) von 154 bis 7860 zunimmt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Leitfähigkeit nicht von der „Makroviscosität“, die wir z. B. im Capillarviscosimeter messen, beeinflußt wird. Wir müssen uns vorstellen, daß die makromolekularen Säureanionen ein weitmaschiges Netzwerk bilden, das zwar die Makroviscosität stark beeinflußt, das aber die kleinen  $H^+$ - oder Alkaliionen ungehindert durchwandern können. Für diese kleinen Ionen ist nur die „Mikroviscosität“ maßgebend. Diese Anschauungen entsprechen denjenigen von Arrhenius<sup>24</sup>), Lüdeking<sup>25</sup>) und Green<sup>26</sup>). In unserem Falle sind die Verhältnisse besonders übersichtlich, weil die Viscosität der wässrigen Lösungen nicht durch Zugabe verschiedener Mengen von z. B. Gelatine variiert wird, sondern bei gleichbleibender Menge an gelöster Substanz nur durch Variation des Polymerisationsgrades der polymeren Säuren.

### IV. Der osmotische Druck wässriger Lösungen hochmolekularer Säuren und ihrer Salze.

Die Kenntnis des osmotischen Druckes wässriger Lösungen hochmolekularer Säuren und ihrer Salze ist in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Einmal kommen polybasische Säuren im pflanzlichen und tierischen Organismus vor; sodann werden Lösungen von Salzen hochmolekularer Säuren in der Technik angewandt (z. B. die Viscose).

Die Messung des osmotischen Druckes der wässrigen Lösungen der Alkalisalze der Polyacrylsäuren erfolgte nach der Gleichgewichtsmethode in Osmometern<sup>27</sup>) aus Hartgummi oder Polystyrol gegen reines Wasser. Dabei war besonders darauf zu achten, daß kein Donnan-Effekt<sup>28</sup>) und keine Membranhydrolyse die Meßergebnisse fälschte. Deshalb wurde nach beendeter osmotischer Messung der Alkaligehalt der Lösungen bestimmt. Der Alkaliverlust ist meist sehr gering;

<sup>24</sup>) Arrhenius, Öfvers. Stockholmer Acad. 6, 121 [1885].

<sup>25</sup>) Lüdeking, Wiedemanns Ann. 87, 172 [1889].

<sup>26</sup>) Green, J. chem. Soc. London 93, 2023 [1908]. Vgl.: Hatochek: Viscosität der Flüssigkeiten, 1929, S. 158. Ulich in Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, II, S. 150. Leipzig 1933.

<sup>27</sup>) W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A. 181, 268 [1938].

<sup>28</sup>) Donnan, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 572 [1911]; Chem. Reviews 1, 73 [1924]; ferner T. R. Bolam: Die Donnan-Gleichgewichte. 1934.

Versuche, bei denen dieser Verlust 10% überschritt, wurden nicht berücksichtigt. Außerdem wurden kryoskopische Messungen ausgeführt, die mit den osmotischen Messungen Übereinstimmung zeigten.

Der osmotische Druck wässriger Lösungen der freien Polyacrylsäuren und ihrer Salze wird erwartungsgemäß nur durch die niedervalenten  $H^+$  bzw. Kationen, die Gegenionen<sup>29</sup>), bestimmt, nicht durch die makromolekularen polyvalenten Anionen. Bei den freien Säuren entspricht der osmotische Druck fast völlig der potentiometrisch bestimmten  $H^+$ -Aktivität.

Die wässrigen Lösungen der Salze der Polyacrylsäuren mit einwertigen Kationen zeigen einen osmotischen Druck, der viel kleiner ist, als man auf Grund der Kationenkonzentration erwarten sollte. So findet man für wässrige Lösungen der neutralen Alkalisalze der Polyacrylsäuren in einem großen Konzentrationsgebiet einen osmotischen Druck, der nur etwa ein Fünftel des Druckes beträgt, der sich aus der Alkalikonzentration unter der auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie berechtigten Annahme der völligen Dissoziation errechnet; der osmotische Koeffizient beträgt also 0,2. Dieser Wert wurde für eine ganze Reihe von polyacrylsauren Salzen fast unabhängig von der Art des einwertigen Kations gefunden. Die erhebliche Herabsetzung der osmotischen Aktivität der einwertigen Kationen kann nur durch eine starke „elektrostatische Inaktivierung“ der monovalenten Kationen durch die polyvalenten Anionen erklärt werden. Eine rein „räumliche Inaktivierung“ kann aus mehreren Gründen nicht angenommen werden. Eine solche räumliche Inaktivierung müßten auch homöopolare Molekülkolloide zeigen; sie ist aber bisher nie gefunden worden<sup>30</sup>).

Bei den Salzen polyvalenter Säuren mit mehrwertigen Kationen kann man eine noch stärkere elektrostatische Inaktivierung der Kationen und damit eine noch stärkere osmotische Aktivitätsminderung der Kationen erwarten. Leider sind die Erdalkalisalze der Polyacrylsäuren wie auch die Salze anderer mehrwertiger Metallionen unlöslich. Löslich sind aber die polyacrylsauren Salze einiger zweibasischer organischer Amine. Es wurden deshalb die Salze der Poly-

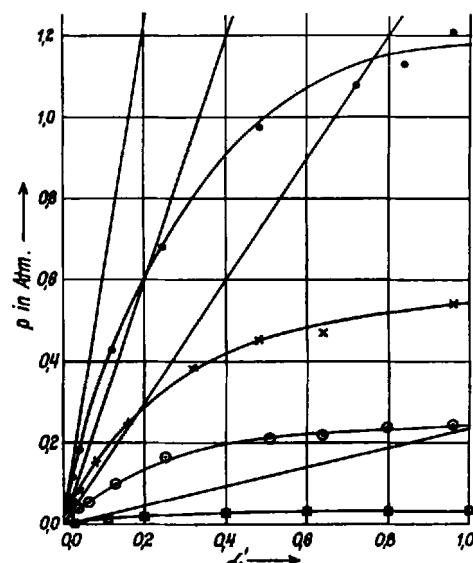


Abb. 3. Der osmotische Druck  $p$  von wässrigen Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 340 in Abhängigkeit vom Titrationsgrad  $\alpha'$  bei 20°. (Konzentration in Grundmolen  $c_{gm} = 0,010$ :  $\square$ ;  $c_{gm} = 0,0625$ :  $\odot$ ;  $c_{gm} = 0,125$ :  $\times$ ;  $c_{gm} = 0,250$ :  $\cdot$ ). Die Geraden bedeuten den aus der Kationenkonzentration berechneten osmotischen Druck  $\bar{p}$ .

<sup>29</sup>) Im Sinne von Pauli.

<sup>30</sup>) So zeigt z. B. Naphthalin in einer Benzollösung eines sehr hochmolekularen Polystyrols seine volle osmotische Wirksamkeit, W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A. 181, 279 [1938].

acrylsäuren mit Äthylendiamin und Tetramethyläthylendiamin untersucht. Hierbei wurden erwartungsgemäß noch wesentlich niedrigere osmotische Koeffizienten gefunden. Für das neutrale polyacrylsäure Salz des Äthylendiamins ergab sich ein osmotischer Koeffizient von 0,044. Dies bedeutet, daß nur etwa 4% der vorhandenen zweiwertigen Ionen osmotisch wirksam sind oder daß dieses Salz nur zu diesem Bruchteil dissoziiert ist.

Hieraus ergeben sich einige Gesichtspunkte für die Wirkungsweise der organischen Permutite. Die treibende Kraft des Basenaustausches ist vermutlich die verschieden starke elektrostatische Inaktivierung der niedervalenten Kationen verschiedener Wertigkeit.

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen der Polyacrylsäuren wurde auch mit zunehmender Neutralisation, also steigendem Titrationsgrad<sup>31)</sup> untersucht [bei 4 verschiedenen Konzentrationen ( $c_{gm} = 0,01; 0,0625; 0,125$  und  $0,25$ ); Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 340; Neutralisation mit Natronlauge]. Hierbei zeigt der osmotische Druck einen sehr interessanten Verlauf (Abb. 3). Er nimmt zuerst linear zu und entspricht anfangs nahezu dem auf Grund des Titrationsgrades berechneten osmotischen Druck, der ebenfalls in Abb. 3 eingezeichnet ist. Mit zunehmendem Titrationsgrad biegen die Kurven um und steigen nur noch langsam an. Abb. 4 zeigt für eine der Säurekonzentrationen ( $c_{gm} = 0,125$ ) den Verlauf des osmotischen Koeffizienten:

$$g_o = \frac{p}{\bar{p}} \quad (3)$$

$p$  = gefundener osmotischer Druck;

$\bar{p}$  = aus der Kationenkonzentration berechneter osmotischer Druck.

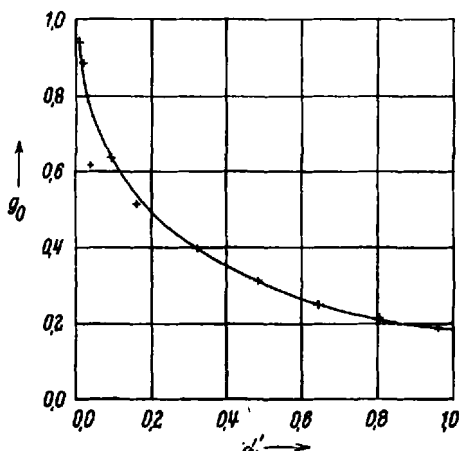


Abb. 4. Der osmotische Koeffizient  $g_o$  von wäßrigen Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 340 in Abhängigkeit vom Titrationsgrad  $\alpha'$  bei 20°. (Konzentration  $c_{gm} = 0,125 \times$ ).

$g_o$  nimmt mit steigender Neutralisation stark ab und erreicht in der Nähe des Neutralpunktes den Wert 0,2, wie er für die neutralen Natriumsalze der Polyacrylsäuren gemessen wurde. Dieses Verhalten zeigt, daß mit zunehmender Neutralisation entsprechend der zunehmenden Aufladung der makromolekularen Anionen die elektrostatische Inaktivierung der monovalenten Kationen durch die polyvalenten Anionen zunimmt.

#### V. Die Pufferung des osmotischen Druckes der Kationen in wäßrigen Lösungen von Salzen hochmolekularer Säuren.

Die aufgefundene Abhängigkeit der osmotischen Aktivität der Kationen bei zunehmender Neutralisation läßt sich vergleichen mit der Abhängigkeit der  $H^+$ -Aktivität der Lösung einer niedervalenten schwachen Säure bei steigender Neutralisation. Die  $H^+$ -Aktivität in wäßrigen Lösungen einer schwachen Säure und ihres Natriumsalzes

ist gepuffert. Ebenso ist die osmotische Aktivität der Natriumionen in einer wäßrigen Lösung der Polyacrylsäure und ihres Natriumsalzes gepuffert. Diese Pufferung ist sowohl gegen Verdünnung als auch gegen fortschreitende Neutralisation oder deren umgekehrten Vorgang<sup>32)</sup> vorhanden. Wird eine wäßrige Lösung von polyacrylsäurem Natriumsalz verdünnt, so ändert sich der osmotische Druck der Lösung nicht in dem Maße wie z. B. in einer wäßrigen Lösung des Na-Salzes einer niederbasischen Säure. Ebenso ist bei Zugabe von Natronlauge, also fortschreitender Neutralisation, die Zunahme des osmotischen Druckes der sauren polyacrylsäuren Natriumsalzlösung wesentlich geringer als in einer entsprechenden Lösung einer niedervalenten Säure.

In Anlehnung an die Wasserstoffionenpuffer oder Wasserstoffionenmoderatoren<sup>33)</sup> bezeichnen wir Stoffe, die eine Pufferung der osmotischen Aktivität der Kationen bewirken, als Kationenpuffer oder Kationenmoderatoren. Polyvalente makromolekulare Säuren sind demnach Kationenpuffer. Polyvalente hochmolekulare Basen sind entsprechend Anionenpuffer<sup>34)</sup>.

Die Pufferung der osmotischen Aktivität der Kationen durch polyvalente, hochmolekulare Säuren ist von mehreren Faktoren abhängig. Der Einfluß eines polyvalenten Anions auf Kationen wird um so größer sein, je mehr Säuregruppen in den Makromolekülen vorhanden sind und je geringer ihr Abstand ist. Eine makromolekulare Säure, die nur wenige Säuregruppen im Makromolekül enthält, und bei der diese Gruppen einen großen Abstand haben, wird nur einen geringen Einfluß auf die niedervalenten Kationen ausüben; bei genügend großem Abstand der Säuregruppen wird sich die hochmolekulare Säure wie eine monovalente Säure verhalten. Dagegen wird eine polyvalente Säure mit zahlreichen Säuregruppen, deren Abstand in den Makromolekülen klein ist, einen sehr großen Einfluß auf die Kationen ausüben, wie wir ihn bei den Polyacrylsäuren aufgefunden haben. Die Pufferung der Kationen durch polyvalente Säuren hängt weiter vor allem von der Ladung der Kationen ab. Einwertige Kationen werden in ihrer osmotischen Wirksamkeit von den polyvalenten Anionen nicht so stark beeinflusst wie zwei- und mehrwertige Kationen.

Die biologische Bedeutung der Kationenpufferung durch makromolekulare polybasische Säuren wurde an anderer Stelle behandelt<sup>35)</sup>.

#### VI. Zusammenfassung.

1. Synthetische, makromolekulare, polyvalente Säuren werden als Modelle für natürliche hochmolekulare Säuren und das Eiweiß untersucht.

2. Die Titrationskurven polybasischer Säuren (Polyacrylsäure, Thymusnucleinsäure, Agarsäure) können durch eine experimentelle Gleichung mit zwei Konstanten dargestellt werden. Diese Gleichung steht in einem engen Zusammenhang mit der Dissoziationsgleichung für einbasische Säuren von Michaelis.

3. Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Salzen polybasischer Säuren ist nicht von der „Makroviscosität“, sondern nur von der „Mikroviscosität“ abhängig.

4. Der osmotische Druck wäßriger Lösungen polybasischer Säuren zeigt eine starke „elektrostatische Inaktivierung“ der niedervalenten Kationen durch die polyvalenten, makromolekularen Anionen.

5. Polybasische, makromolekulare Säuren sind Kationenpuffer oder -moderatoren. Die Pufferung der Kationen ist mit der  $H^+$ -Pufferung in wäßrigen Säure-Salz-Gemischen vergleichbar. [A. 56.]

<sup>31)</sup> Z. B. Membranhydrolyse.

<sup>32)</sup> Koppel u. Spiro, Biochem. Z. 65, 410 [1914].

<sup>33)</sup> Versuche von E. Brenneisen.

<sup>34)</sup> W. Kern, Int. Kongreß für Chemie in Rom 1938.