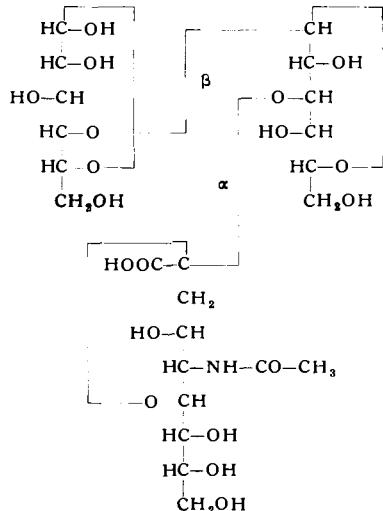


ist auf Grund optischer Vergleiche α -ketosidisch mit der Lactose verknüpft⁵). Das vollständige⁶) Formelbild des niedermolekularen Virus-substrats ist somit:



Es ergibt sich, daß Influenza-Virus und das *receptor destroying enzyme* der Cholera-vibronen die enzymatische Hydrolyse von α -Halbacetalen einer α -Ketosäure bewirken. Dieselbe α -Ketosidase-wirkung⁷) haben wir auch beim Mumps-Virus gefunden.

Eingegangen am 18. November 1957 [Z 546]

¹⁾ R. Kuhn u. R. Brossmer, diese Ztschr. 68, 211 [1956]; Chem. Ber. 89, 2013 [1956]. — ²⁾ Konfiguration der Lactaminsäure (N-Acetyl-neuraminsäure, Schaf-Sialinsäure): R. Kuhn u. R. Brossmer, diese Ztschr. 69, 534 [1957]. — Dort frühere Literatur zur Konstitution. — ³⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 69, 23 [1957] und zwar S. 29. — ⁴⁾ Die krist. β -Säure mutarotiert in CH_3SOCH_3 aufwärts: $[\alpha]_D^{25} = -115^\circ$ (7 min) $\rightarrow -24^\circ$ (Endwert)⁵). — ⁵⁾ Bei β -ketosidischer Bindung sollte die Lactaminsäure-lactose linksdrehend sein; $[\alpha]_D^{25}$ ist jedoch $+16^\circ$ (H_2O); vgl. die Argumente für die α -glykosidische Bindung der L-Fucose in den Oligosacchariden der Frauenmilch: R. Kuhn, H. H. Baer u. A. Gauhe, Chem. Ber. 88, 1135 [1955]; 89, 2514 [1956] und für die α -glykosidische Bindung der L-Rhamnose in den Solanum-Alkaloiden: R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, ebenda 88, 1492, 1690 [1955]. — ⁶⁾ Ohne die verknüpfende Hydroxyl-Gruppe der Lactose und ohne die α - oder β -Art der Bindung angeben zu können, hat bereits A. Gottschalk, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 23, 645 [1957], aus der Unspaltbarkeit durch β -Galaktosidase den Schluß gezogen, daß die N-Acetyl-neuraminsäure mit der Galaktose-Hälfte der Lactose verknüpft ist; es sei jedoch darauf hingewiesen, daß es Derivate der Lactose gibt, z. B. N-Acetyl-lactosamin, die durch β -Galaktosidase nicht gespalten werden, obwohl der Galaktose-Rest unsubstituiert ist. — ⁷⁾ R. Brossmer, Dissert. Heidelberg, 15. Sept. 1957.

Zur Messung der Adsorption von Hochpolymeren

Von Prof. Dr. F. PATAI und Dipl.-Chem. C. SCHLIEBENER

Institut für Chemische Technologie der T. H. München

Bei Untersuchungen der Adsorption von Hochpolymeren an festen Oberflächen wird die adsorbierte Menge meist als Differenz der Konzentrationen der Hochpolymeren zu Beginn und nach der jeweiligen Adsorptionszeit bestimmt¹⁾. Sie ergibt sich damit als Differenz großer Zahlen und ist erst nach genügend langen Adsorptionszeiten bzw. bei genügend großen Konzentrationsunterschieden genau erfassbar. Ferner findet bei jeder Messung ein Eingriff in das Adsorptionsgleichgewicht statt, so daß die Adsorptionsgeschwindigkeit auf diesem Wege nicht befriedigend genau bestimmt werden kann. Auch scheinen die bisher verwendeten Adsorbentien, in der Regel körnige Pulver, oft für die kettenförmigen Hochpolymeren ungenügend definiert.

Wir haben daher eine neue Methode entwickelt, die ein einfaches und zügiges Arbeiten sowie die Bestimmung von Adsorptionsgeschwindigkeiten erlaubt. Sie benutzt die Änderung des Auftriebs, die das in eine Polymerlösung eingetauchte Adsorbens durch die Adsorption der Hochpolymeren erleidet. Dazu wurde eine zweischalige Analysenwaage verwendet, deren eine Schale durch einen an einem dünnen Kupferdraht befestigten Rechen ersetzt ist, an dem das in die Lösung tauchende Adsorbens befestigt ist. Jede Änderung der adsorbierten Menge wird durch die der Auftriebsänderung proportionale Gewichtsänderung direkt gemessen. Da bei Verdunsten von Lösungsmittel aus der Lösungsoberfläche durch die Auftriebsänderung eine Adsorption vorgetauscht wird, muß das Lösungsgefäß (Größe: 8×17×17 cm) bis auf die Kupferdraht-Durchführung sorgfältig abgedichtet werden.

Als gut definierte Adsorbentien wurden Folien aus Cellophan®, Polyvinylalkohol, Aluminium und Glas verwendet; es wurden jeweils 18 Folien der Größe 5×12 cm pro Versuch benutzt.

Bild 1 zeigt Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit. Adsorbiert wurde, an Folien aus Cellophan 600 der Fa. Kalle, in Butanon gelöstes Polyvinylacetat von einem $M_w = 10000$, das keine Verzweigung über Ester-Brücken aufwies. Die Folien waren vorher in Butanon sorgfältig konditioniert worden.

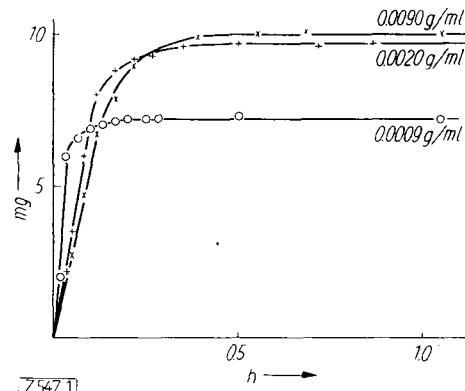


Bild 1. Adsorptionsgeschwindigkeit von Polyvinylacetat an Cellophan-Membranen bei 25 °C

Trägt man die ermittelten Mengen im Gleichgewicht gegen die Konzentration auf, so erhält man Adsorptionsisothermen, wie sie Bild 2 für zwei Polyvinylacetate vom mittleren Molekulargewicht $M_w = 10000$ und $M_w = 300000$ zeigt.

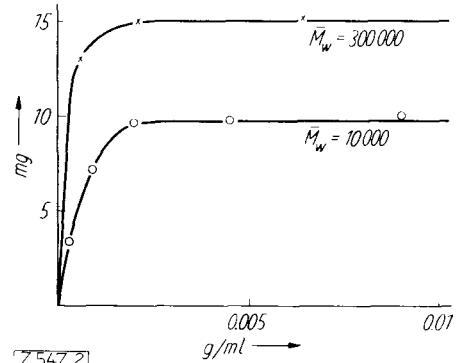


Bild 2. Adsorptionsisothermen von Polyvinylacetaten an Cellophan-Membranen bei -25 °C

Die Ergebnisse bestätigen, daß die adsorbierte Menge im Gleichgewicht mit steigender Molekülgröße steigt. Die Berechnung der Belegungsfaktoren nach Jenckel¹⁾ ergibt für

$$\begin{aligned} M_w &= 10000 & F &= 29 \text{ und für} \\ M_w &= 300000 & F &= 45. \end{aligned}$$

Das Adsorptionsgleichgewicht wird am schnellsten bei niedriger Konzentration und niederm Molekulargewicht erreicht²⁾. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist größenordnungsmäßig kleiner als die Adsorptionsgeschwindigkeit³⁾ und speziell für hohe Molekulargewichte bei mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Vorgängen zu vernachlässigen.

Eingegangen am 19. November 1957 [Z 547]

¹⁾ Vgl. E. Jenckel u. B. Rumbach, Z. Elektrochem. 55, 612 [1951]; H. G. Fendler u. H. A. Stuart, Makromolekulare Chem. 70, 193 [1956]. — ²⁾ Prof. F. R. Eirich, Brooklyn, wies uns freundlicherweise auf ähnliche Ergebnisse mit teilweise hydrolysierten Polyvinylacetaten hin, die er auf dem International Congress of Surface Activity in London im April dieses Jahres vorgetragen hat.

Zur Einwirkung von Carbonium-Ionen auf Phosphorigsäure-triester und Bildung von Phosphonsäureestern

Von Prof. Dr. K. DIMROTH
und Dipl.-Chem. A. NÜRENBACH

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Beim Studium der Hydrolyse von Phosphorigsäure-estern, wobei wir ausgehend von Tri-[β -phenyläthyl]-phosphit den β -Phenyläthylalkohol optisch bestimmten, haben wir gefunden, daß die Triester schon durch Spuren von Mineralsäuren in die Diester übergehen; diese sind im Gegensatz zu den Triestern enorm