

quevillé. Des expériences de biréfringence d'écoulement permettant de mettre en évidence ces différences de structure ont été décrites récemment par l'un de nous¹. Soit $(tg \alpha)_0$ la valeur extrapolée à concentration nulle de $tg \alpha$, pente de la tangente au départ de la courbe $\varphi(G)$ donnant la position des lignes neutres de la solution en écoulement en fonction du gradient de vitesse G de l'écoulement. Il s'agit de mesurer $(tg \alpha)_0$ pour les solvants de viscosités différentes. Dans le travail cité, on comparait le comportement des molécules de virus de la mosaïque du tabac (bâtonnets rigides) et celui des molécules de polystyrène (chaînes pelotonnées). Les variations de viscosité du solvant étaient obtenues en faisant varier la température de l'expérience.

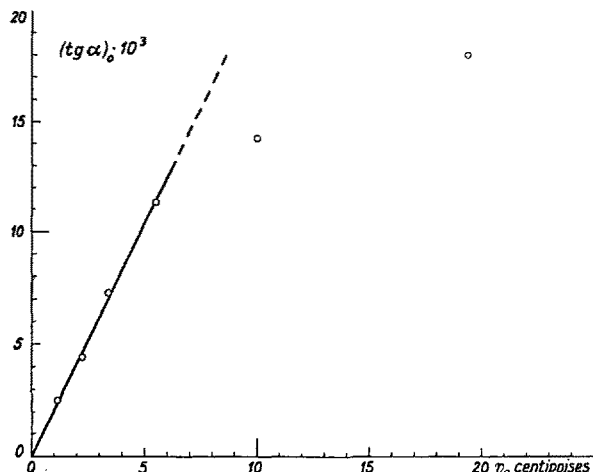


Fig. 1.

Nous avons repris ici ces expériences sur des molécules d'acide thymonucléique². Les variations de la viscosité η_0 ont été réalisées en employant comme solvant un mélange eau avec 10% de ClNa et de glycérine en proportion variable. Nous avons pu ainsi faire varier la viscosité du solvant dans un rapport de 1 à 20.

a) La figure 1 représente en fonction de la viscosité η_0 les valeurs de $(tg \alpha)_0$ pour six concentrations différentes en glycérine. On obtient ainsi une courbe qui, à l'approximation des expériences, passe par l'origine des coordonnées.

Ainsi le comportement de $(tg \alpha)_0$ en fonction de η_0 pour les faibles valeurs de η_0 rappelle-t-il celui que l'on connaît pour la molécule de virus de la mosaïque du tabac³. On se souvient que les points expérimentaux se placent dans le cas du virus de la mosaïque du tabac sur une droite passant par l'origine des coordonnées en accord avec la théorie de l'orientation⁴, tandis que dans le cas du polystyrène la courbe, conformément à la théorie de la déformation, possède une ordonnée à l'origine positive.

La courbe obtenue ici présente pour les valeurs élevées de la viscosité η_0 une forte concavité dirigée vers le bas.

b) La figure 2 représente en fonction de η_0 les valeurs de $[(n_y - n_x)/Gc]_0$, c'est-à-dire les valeurs extrapolées à gradient de vitesse nul et à concentration nulle du rap-

port $(n_y - n_x)/Gc$. Pour les faibles valeurs de η_0 la quantité $[(n_y - n_x)/Gc]_0$ est proportionnelle à η_0 , tandis que pour les valeurs élevées de η_0 la courbe montre une faible concavité dirigée vers le bas.

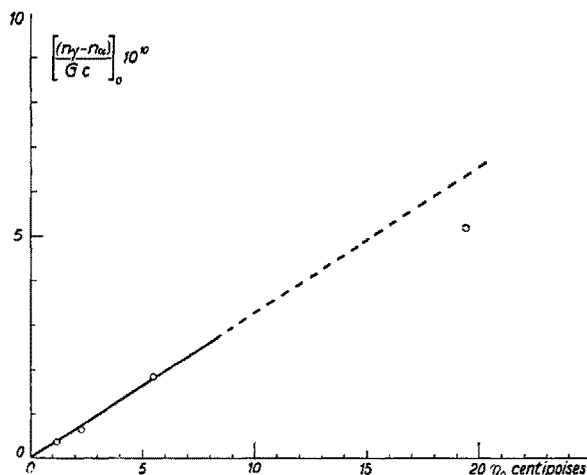


Fig. 2.

C'est pour les faibles valeurs de η_0 que les mesures ainsi que leur interprétation présentent le plus de sécurité. Le résultat b) compatible avec la théorie de l'orientation des particules rigides, l'est aussi avec les différentes théories de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaînes et ne permet pas de conclure. Il confirme toutefois l'existence d'une anomalie pour les valeurs élevées de η_0 .

Le résultat a) montre que la molécule d'acide thymonucléique se comporte ici comme un bâtonnet rigide.

Ce résultat confirme et précise certaines conclusions de SIGNER, CASPERSSON et HAMMARSTEN¹.

Nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à M. le Prof. CH. SADRON, Directeur du C.E.P.M. L'un de nous (H. Sch.) a bénéficié d'une bourse de la « Schweizerische Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie » qu'il tient à remercier également très vivement.

H. SCHWANDER et R. CERF

Institut de Chimie de l'Université de Berne et Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg, le 10 novembre 1950.

Zusammenfassung

Aus Messungen des Orientierungswinkels bei der Strömungsdoppelbrechung in Lösungen verschiedener Viskosität lassen sich Schlüsse auf die Starrheit der gelösten Makromoleküle ziehen.

Bestimmungen an einem Präparat von Natrium-Thymonukleinat (gelöst im System H₂O-NaCl-Glycerin) ergaben ein Verhalten, wie es an Lösungen langgestreckter, starrer Teilchen beobachtet wurde.

¹ Siehe Note 4, links unten.

Zur Molekulargewichtsverteilung von Blutersatzpräparaten aus Polyvinylpyrrolidon

Das von FIKENTSCHER und HERRLE¹ entwickelte Polyvinylpyrrolidon (Kollidon) hat in den Kriegs- und

¹ R. CERF, C. r. Acad. Sci. 230, 81 (1950); J. Chim. Phys. 47, 663 (1950).

² Pour la préparation de l'échantillon cf. R. SIGNER et H. SCHWANDER, Helv. chim. acta 32, 853 (1949).

³ Cf. A. PETERLIN et H. A. STUART, Z. Physik 112, 1 (1939).

⁴ R. SIGNER, T. CASPERSSON et E. HAMMARSTEN, Nature 141, 122 (1938).

¹ Bros Final Report No. 354. – H. FIKENTSCHER und K. HERRLE, Modern Plastics 23, 157, 212 (1945). – G. HECHT und H. WEESE, Münch. Med. Wschr. 90, 11 (1943). – E. KLEES, Münch. Med. Wschr. 90, 29 (1943).

Nachkriegsjahren als Blutersatz sowie als Vehikel-substanz¹ Verwendung gefunden.

Kürzlich haben AMMON und Mitarbeiter² gezeigt, daß am Hund und am Kaninchen ein Teil des verabreichten Peristons gespeichert wird und in den Organen histologisch nachweisbare Veränderungen verursacht. Nur etwa 40–60 % des Peristons werden durch den Harn ausgeschieden.

AMMON und BRAUNSCHEIDT² vermuten, daß nur die niedrigmolekularen Anteile des Polyvinylpyrrolidons die Nieren passieren, während die höhermolekularen Anteile vornehmlich in der Milz und in den Lymphknoten abgelagert werden.

Wir haben nun zwei käufliche Injektionslösungen auf ihre Polydispersität hin untersucht, indem wir die Eindampfrückstände nach dem Entsalzen fraktionierten und die Molekulargewichte mit Hilfe von Ultrazentrifugen- und Viskositätsmessungen bestimmten.

Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse³:

Handelspräparat I		Handelspräparat II	
%-Gehalt	Durchschnittsmolekulargewicht	%-Gehalt	Durchschnittsmolekulargewicht
11,8	54000	13,4	76000
13,2	52500	7,8	54000
11,1	35000	11,3	42500
11,1	34000	9,9	28000
15,3	25000	12,7	22500
10,4	19500	8,5	16200
7,0	13200	10,6	12600
4,8	11800	10,6	11000
4,2	8700	2,7	5800
11,1	2700	12,7	5400

Obwohl die Permeabilität der Niere für synthetische Stoffe noch nicht genau bekannt ist⁴, scheint uns die von AMMON und Mitarbeitern gegebene Deutung zumindest für Vinylpolymere in Anbetracht der gefundenen breiten Molekulargewichtsverteilung richtig zu sein.

An der Ratte konnten wir mit Polyvinylalkohol⁵ histologisch nachweisen, daß Fraktionen von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 75000 in verschiedenen Organen (Milz, Leber, Niere) reichlicher abgelagert werden als Fraktionen von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 25000.

Da ein Abbau im Organismus unwahrscheinlich und nach den Ergebnissen von AMMON und BRAUNSCHEIDT⁶ auszuschließen ist, kann angenommen werden, daß für die Ausscheidung von Vinylpolymeren die Molekülgröße ausschlaggebend ist.

¹ H. BENNHOLD und R. SCHUBERT, *Klin. Wschr.* 23, 30 (1944). – G. BERGOLD, *Z. Naturforschg.* 3b, 300 (1948). – R. SCHUBERT, *Schweiz. Med. Wschr.* 80, 140 (1950); *Deutsche Med. Wschr.* 73, 551 (1948); *Ärztl. Forschg.* 3, 425 (1949). – W. KIKUTH et al., *Z. Naturforschg.* 3b, 342 (1948).

² R. AMMON und G. BRAUNSCHEIDT, *Biochem. Z.* 319, 370 (1949). – R. AMMON und W. MÜLLER, *Dtsch. Med. Wschr.* 74, 465 (1949).

³ Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse im Zusammenhang mit der Fraktionierung technischer Produkte erscheint in der Zeitschrift „Die makromolekulare Chemie“.

⁴ A. GRÖNWALL und B. INGELMANN, *Acta Physiol. Scand.* 9, 1 (1945). – E. BAYLISS et al., *J. Physiol.* 77, 386 (1933.)

⁵ Für den Ablagerungsversuch wählten wir nicht Polyvinylpyrrolidon, sondern Polyvinylalkohol, weil dieser färbereich in den Geweben nachgewiesen werden kann. – W. C. HUEPER, *Arch. Path.* 34, 883 (1942); *Amer. J. Path.* 18, 895 (1942).

⁶ R. AMMON und G. BRAUNSCHEIDT, *Biochem. Z.* 319, 370 (1949). – R. AMMON und W. MÜLLER, *Dtsch. Med. Wschr.* 74, 465 (1949)

Über Ablagerungsversuche von definierten Polyvinylalkoholfractionen soll später an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

K. DIALER, A. STUDER und K. VÖGLER

Wissenschaftliche Laboratorien der Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, den 15. Dezember 1950.

Summary

The molecular weight distribution of two commercial blood substitutes of the polyvinyl-pyrrolidone type is determined.

The width of this distribution is discussed in relation to excretion experiments.

It is shown by histological methods that fractions of polyvinylalcohol of an average molecular weight of 75,000 are retained in the organs to a greater extent than fractions of an average molecular weight of 25,000.

New Data on the Physico-chemical Properties of Heparin

One of us (PÁLOS) pointed out that thrombin can be oxidized and becomes in its oxidized form inactive, further that heparin inhibits this oxidation completely in γ -quantities¹.

This hitherto unknown property of heparin induced us to examine the behaviour of heparin (Hoffmann-La Roche) in an oxidizing resp. oxidizing-reducing system. We did not succeed in our past experiments in reactivating the oxidized and thus inactivated thrombin, we made use of the experiments on oxidizing-reducing systems. We chose for our experiments the methylene blue-leukomethylene blue-ascorbic acid-dehydroascorbic acid system and proceeded as follows:

To a solution of methylene blue diluted 1:5000 we added the same quantity of 1% ascorbic acid solution and by boiling reduced the methylene blue to leukomethylene blue. As in our system the quantity of ascorbic acid was in excess of the quantity of methylene blue the system, besides dehydroascorbic acid, also contained ascorbic acid. The ascorbic acid prevented the immediate oxidation of the leukomethylene blue, and therefore our system remained nearly colourless and contained methylene blue only in traces. When heparin in concentration of varying γ -quantities $\frac{(20-200\gamma)}{4-5\text{ ml}}$

was added to our system the leukomethylene blue underwent oxidation and was reoxidized to methylene blue. The quantity depends on the amount of heparin, whereas the controls without any heparin remained colourless, that is the oxidation of leukomethylene blue did not take place.

We used for measurements PULFRICH's Stufenphotometer.

We had further to clear up whether heparin alters the equilibrium of the leukomethylene blue-dehydroascorbic acid system, whether heparin itself is an oxidizing substance or achieves its effect through transfer of oxygen from other sources. Our experiments proved that heparin does not upset the equilibrium of the leukomethylene blue-dehydroascorbic acid system and is not an oxidizing substance either, but it transfers the oxygen of the air or of any other oxidizing material available, or positive charges, with such vigour that the oxidation of

¹ L. A. PÁLOS, *Exper.* 5, 207 (1949).