

## Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen

### III. Überblick über die Methoden und bisherigen Ergebnisse<sup>\*1)</sup>

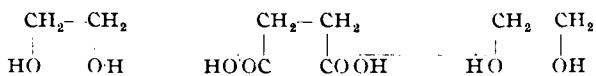
Von Dr. habil. G. V. SCHULZ  
und Dr. E. HUSEMANN, Freiburg i. Br.

Eingeg. 2. August 1937

Inhalt: I. Einleitung. — II. Bruttoreaktion und Primärvorgang. — III. Kettenwachstum und Kettenabbruch. — IV. Einiges über die bei der Polymerisation auftretenden Elementarvorgänge. — V. Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Katalysatoren. — Zusammenfassung.

#### I. Einleitung.

Die Vorgänge, bei denen hochmolekulare Stoffe entstehen, lassen sich in 2 große Gruppen einteilen, die als Polykondensation und als Kettenpolymerisation bezeichnet werden können<sup>2)</sup>. Ein Beispiel für die erstgenannte Art von Vorgängen ist die Veresterung von Glykol mit Bernsteinsäure:



Da bei dieser Veresterung immer wieder Moleküle entstehen, an deren Ende weitere „funktionelle“ Gruppen stehenbleiben, kann sich dieser Vorgang grundsätzlich beliebig lange wiederholen und so zu sehr großen Molekülen führen. Man ist auf diesem Wege bisher bis zu Molekulargewichten von 30000 gekommen. Carothers und Mitarbeiter haben diese Reaktionen mit besonderem Erfolg bearbeitet<sup>3)</sup>. Die Polykondensationen haben große technische Bedeutung, da die Bakelite und eine Reihe anderer Kunststoffe mit ihrer Hilfe hergestellt werden. Ferner ist anzunehmen, daß ein großer Teil der hochmolekularen Naturstoffe (z. B. Proteine, Polysaccharide) usw. durch Kondensation kleinerer Bausteine entstehen.

Unter Kettenpolymerisation verstehen wir dagegen einen Vorgang, bei dem aus ungesättigten niedermolekularen Verbindungen hochmolekulare Stoffe entstehen, die gesättigt (oder wenigstens gesättigter als die Ausgangsstoffe) sind und die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsprodukte haben. Die höchstmolekularen Verbindungen, die wir bisher synthetisch herstellen konnten, sind auf diesem Wege entstanden, z. B. ein Polystyrol vom Molekulargewicht 850000<sup>4)</sup>. Meistens treten diese Vorgänge an Vinylverbindungen auf (z. B. Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylsäure und ihre Ester, Butadien usw.), und es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß auch die Kettenpolymerisationen heute technisch sehr wichtig sind, da eine Reihe unserer neuen organischen Werkstoffe durch derartige Reaktionen hergestellt wird. Im folgenden wird über einige Arbeiten berichtet, die wir in den letzten Jahren im Freiburger Laboratorium ausgeführt haben. Bisher haben wir uns hauptsächlich, wenn auch nicht ausschließlich, mit der Polymerisation des Styrols beschäftigt, weil bei diesem die experimentellen Bedingungen besonders günstig liegen. Wir glauben aber aus Gründen, auf die nachher noch eingegangen wird, daß

<sup>\*</sup>) Vorgetragen in der Fachgruppe für Organische Chemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 10. Juli 1937.

<sup>1)</sup> 173. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 172. Mitteilung: E. Sauer, Über die Kristallstruktur der Cellulose, im Druck.

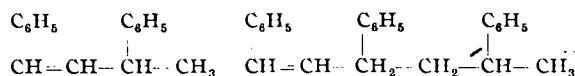
<sup>2)</sup> H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932, S. 148.

<sup>3)</sup> W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2548 [1929]; Chem. Reviews **8**, 354 [1931]; Trans. Faraday Soc. **32**, 39 [1936]; P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1877 [1937].

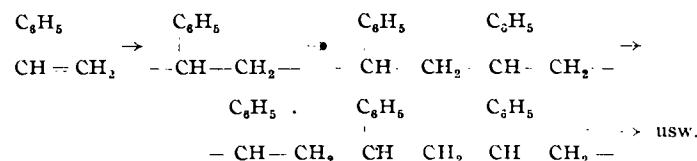
<sup>4)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 335 [1936]; diese Ztschr. **49**, 863 [1936].

der für das Styrol aufgestellte Mechanismus auch für andere Vinylpolymerisationen mehr oder weniger gültig ist.

Will man den Mechanismus der Kettenpolymerisationen aufklären, so hat man zuerst die Frage zu entscheiden, über welche Zwischenstufen er führt. Man könnte annehmen, daß z. B. die Polymerisation des Styrols schrittweise<sup>5)</sup> über die stabilen Verbindungen Distyrol, Tristyrol



usw. läuft. Durch Staudinger und Steinhofer<sup>6)</sup> wurde jedoch gezeigt, daß dies sehr unwahrscheinlich ist. Diese Verbindungen lagern nämlich nur außerordentlich träge weiteres Styrol an, so daß die Reaktion auf diesem Wege bereits bei verhältnismäßig niedermolekularen Verbindungen stehenbleiben würde, jedenfalls nicht zu Polymerisationsgraden der Größenordnung 10000 führen könnte. Es wurde deshalb von Staudinger ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der über radikalartige Zwischenstufen führt und durch folgendes Schema angedeutet werden kann:



Man hat hiernach anzunehmen, daß zunächst ein Monomeres aktiviert wird, was man sich z. B. als ein „Aufklappen“ der Doppelbindung vorstellen kann<sup>8)</sup>. Sodann lagert dieses „Diradikal“ weitere Styrolmoleküle unter Aufrechterhaltung des Radikalzustandes an. Dieser Vorgang setzt sich so lange fort, bis durch eine neuartige Reaktion die freien Endvalenzen abgesättigt werden. Die Reaktionskette ist dann abgebrochen und ein stabiles Makromolekül entstanden. Wir können hiernach für diese Polymerisationsvorgänge das Schema einer typischen Kettenreaktion aufstellen, die aus 3 Teileaktionen besteht: A. Primärakt (Aktivierung), B. Kettenwachstum, C. Kettenabbruch.

Man unterscheidet bekanntlich bei Kettenreaktionen Energieketten und Stoffketten. Während bei ersteren nur die Aktivierungsenergie durch einen Kettenmechanismus übertragen wird, überträgt sich bei der zweiten Art ein Radikalzustand im Verlauf der Reaktionskette. Der maßgebende Vorgang bei den Kettenpolymerisationen ist, wie aus obigem hervorgeht, als eine Stoffkette zu betrachten. Diese zeichnet sich aber vor den anderen (z. B. bei Gasreaktionen auftretenden) Stoffketten dadurch aus, daß alle von einer Reaktionskette erfaßten Moleküle in einem Makromolekül zusammenbleiben. Man könnte sie deshalb als Molekülketten bezeichnen.

<sup>5)</sup> G. S. Whithy u. M. Katz, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1160 [1928].

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 [1935].

<sup>7)</sup> Man kann den ersten Reaktionsschritt auch darin sehen, daß 2 Styrolmoleküle unter Bildung eines Distyrolradikals zusammen treten. (H. Dostal u. H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 299 [1935]). Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann eine Untersuchung der Reaktionsordnung des Primärvorgangs liefern. (Vgl. Abschnitt IV).

Das Ziel einer kinetischen Analyse der Kettenpolymerisationen besteht nun darin, deren Teilreaktionen so weit zu trennen, daß wir jede einzelne als einen definierten chemischen Vorgang erkennen können, der eine bestimmte Reaktionsordnung, Aktivierungswärme, Abhängigkeit von Beschleunigern und Inhibitoren usw. besitzt. Auf Grund einer solchen Analyse kann dann versucht werden, ein genaueres chemisches Modell für jeden Reaktionsschritt aufzustellen.

Zu Beginn der Untersuchung haben wir zunächst die methodische Frage zu stellen, welche Größen stehen uns als meßbare zur Verfügung und wie können wir von diesen meßbaren Größen aus auf die oben angeführten Reaktionsgrößen schließen.

## II. Bruttoreaktion und Primärvorgang.

Am leichtesten zu fassen ist die Gesamtreaktion (Bruttoreaktion), d. h. die Menge des gebildeten Hochpolymeren als Funktion der Zeit. Das entstandene Polystyrol lässt sich sehr einfach durch eine Fällungsreaktion bestimmen, da es im Gegensatz zum monomeren Styrol in Methanol vollständig unlöslich ist. Hierauf haben wir eine einfache und sehr genau arbeitende gravimetrische Bestimmungsmethode aufgebaut.

Müßt man den Umsatz als Funktion der Zeit, so erhält man Kurven, wie sie die Abb. 1a und 1b zeigen<sup>7)</sup>. Man sieht,

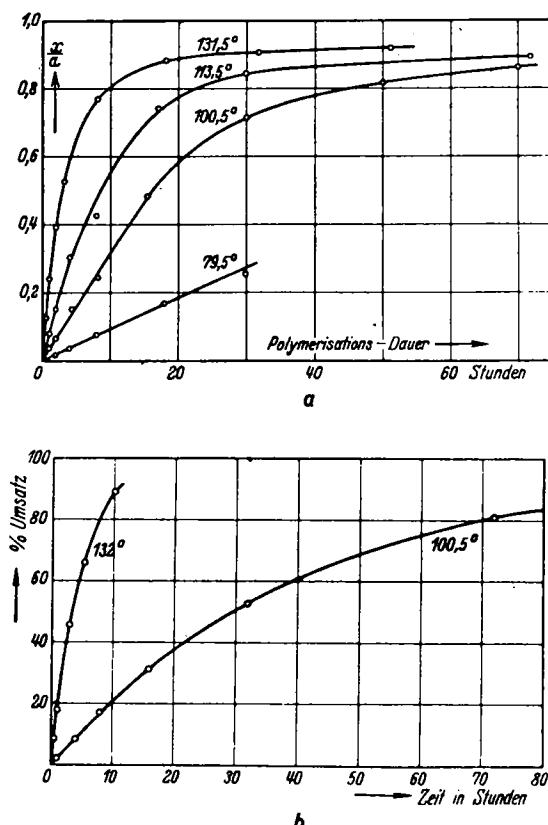


Abb. 1. Bruttoverlauf der Polymerisation von unverdünntem Styrol bei verschiedenen Temperaturen.

a) unter Luft, b) unter reinem Stickstoff polymerisiert.

dass die Temperatur in der üblichen Weise die Reaktion beschleunigt. Auch der Sauerstoff ist, wie aus einem Vergleich der beiden Abbildungen hervorgeht, von Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Am Anfang wirkt er etwas beschleunigend, gegen Ende der Reaktion dagegen hemmend. Im ganzen sind diese Kurven nicht sehr charakteristisch. Sie haben keine Induktionsperiode am Anfang, wie von anderen Autoren vermutet wurde, sondern die Reaktion setzt von Beginn ab glatt ein. Eine

<sup>7)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B, **34**, 187 [1936]; **36**, 184 [1937]; im folgenden als loc. cit. I und II zitiert.

Durchrechnung zeigt, daß der Reaktionsverlauf recht genau nach der ersten Ordnung geht. Fragen wir uns nun, was können wir auf Grund dieses Verlaufes über irgendeine der Teilreaktionen schließen, so müssen wir sagen: gar nichts. Man kann zwar auf Grund des Reaktionsverlaufes vermuten, daß der Primärvorgang nach der ersten Ordnung verläuft. Das wäre jedoch nur dann der Fall, wenn die Länge der Ketten während der ganzen Reaktion konstant bleibt, und das ist von vornherein nicht ohne weiteres anzunehmen.

Wir sind nun bei der Untersuchung der Kettenpolymerisationen in einer glücklicheren Lage, als man es sonst bei der Untersuchung thermischer Kettenreaktionen ist. Da bei ersteren alle an einer Reaktionskette beteiligten Einzelmoleküle schließlich in einem Makromolekül vereinigt werden, können wir die Länge der Reaktionsketten bestimmen, wenn wir das Molekulargewicht und damit den Polymerisationsgrad der entstehenden Polystyrole messen. Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung sind von uns in den letzten Jahren wesentlich vervollkommen worden. Bei unseren Polymerisationsversuchen wurde das Molekulargewicht  $M$  osmotisch und viscosimetrisch nach der Staudingerschen Gleichung

$$M = \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot \frac{1}{K_m} \quad (1)$$

bestimmt<sup>8)</sup> ( $\eta_{sp}$  = spezifische Viscosität,  $c_{gm}$  = Konzentration in Grundmolen pro Liter). Die  $K_m$ -Konstanten ermittelten wir durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen<sup>9)</sup>.

Wir bestimmten nun außer der Menge auch den Polymerisationsgrad des entstehenden Polystyrols als Funktion der Zeit. Hierbei kamen wir zu dem überraschenden, allerdings schon vorher von Staudinger und Frost<sup>10)</sup> gefundenen Ergebnis, daß die Kettenlänge während der ganzen Reaktion konstant bleibt (vgl. Tabelle 1), wenn man unverdünntes Styrol in flüssiger Phase polymerisiert. Bei einem Umsatz von 1—2% ist die Kettenlänge die gleiche wie gegen Ende der Reaktion, wo mehr als 90% umgesetzt sind. Wir müssen daraus schließen, daß das Kettenwachstum sehr schnell verläuft und daß die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion in erster Linie von der sehr viel langsameren Primärreaktion bestimmt wird.

Tabelle 1. Polymerisationsverlauf bei zwei Temperaturen.

Temperatur	Zeit in h	Umsatz %	Polymerisationsgrad	$k_A \cdot 10^6$ (sec <sup>-1</sup> ) nach Gl. (4)
100,5°	1	2,0	1900	2,97
	2	4,1	1930	3,05
	4	8,3	1900	3,19
	8	17,1	(1800)	3,44
	16	31,2	1920	3,41
	32	52,6	1900	3,40
	72	81,0	1890	3,40
	136	90,0	1820	(2,19)
132°	0,5	8,9	1420	37,0
	1	18,0	1370	39,4
	3	45,6	1370	41,0
	5,17	65,8	1370	41,6
	10,17	88,6	1380	43,4
	24,25	93,9	1370	(24,7)

Auf Grund dieses Ergebnisses ist uns der Primärakt jetzt sehr einfach zugänglich. Es ergab sich, wie bereits gesagt, für die Bruttoreaktion ein Verlauf nach der ersten Ordnung, also wenn die Anfangsmenge  $a$ , die zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge  $x$  ist, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (2)$$

Um die Geschwindigkeit der Primärreaktion hieraus zu erhalten, brauchen wir nur den Bruttoumsatz durch den Polymerisationsgrad zu dividieren, denn ist beispielsweise der Polymerisationsgrad 1000, so kommt auf 1000 ver-

<sup>8)</sup> Die Meßanordnungen sind bei G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A, **176**, 317 [1936]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., **48**, 479 [1937] beschrieben.

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935]; H. Staudinger, diese Ztschr. **49**, 801 [1936]; G. V. Schulz, ebenda **49**, 863 [1936].

<sup>10)</sup> H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 [1935].

brauchte Moleküle nur eins, das durch den Primärakt angeregt ist. Wir erhalten somit statt Gleichung (2)

$$\frac{1}{P} \frac{dx}{dt} = k_A(a-x), \quad (3)$$

und durch Integration hieraus für die Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion

$$k_A = -\frac{\ln(1-x/a)}{P \cdot t}. \quad (4)$$

In der Tabelle 1 sind die Konstanten nach Gleichung (4) ausgerechnet. Man sieht, daß sie tatsächlich mit hoher Annäherung konstant sind, d. h. also, daß die Primärreaktion nach der ersten Ordnung verläuft.

Wir haben ferner die Temperaturabhängigkeit der Konstanten untersucht. Sie folgt sehr genau der Arrhenius-Gleichung

$$\ln k_A = A - q/RT, \quad (5)$$

wie aus der Abb. 2 hervorgeht. In ihr ist der Logarithmus der Konstante in der üblichen Weise als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich hierbei eine Gerade, aus deren Neigung man die Aktivierungs-wärme  $q_A$  der Primärreaktion ausrechnen kann. Wir finden

für sie 23500 cal. Flory<sup>11)</sup> berechnete für die entsprechende Aktivierungs-wärme des Vinylacetates 23100 cal, ein Hinweis darauf, daß der Primärakt in beiden Fällen der gleiche ist.

Die eben geschilderte Methode, den Primärakt kinetisch zu erfassen, ist natürlich nicht auf thermische Polymerisationen beschränkt. Auch bei Anwesenheit von Katalysatoren und sonstigen Eingriffen in den Polymerisationsverlauf können wir ja außer dem Bruttoumsatz den Polymerisationsgrad messen, und daher ist der Primärvorgang unter allen Umständen kinetisch leicht zugänglich.

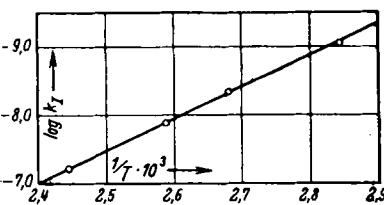


Abb. 2.

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante d. Primärreaktion ( $k_A$ ) nach Gleichung (5).

beschränkt. Auch bei Anwesenheit von Katalysatoren und sonstigen Eingriffen in den Polymerisationsverlauf können wir ja außer dem Bruttoumsatz den Polymerisationsgrad messen, und daher ist der Primärvorgang unter allen Umständen kinetisch leicht zugänglich.

### III. Kettenwachstum und Kettenabbruch.

(Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Temperatur.)

Es bereitet größere Schwierigkeiten, die beiden anderen Teilvorgänge, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch, kinetisch zu erfassen. Ein Versuch, das Kettenwachstum unmittelbar zu messen, führte zu keinem genauen Ergebnis außer dem, daß der Wachstumsprozeß für unsere Meßmethode zu schnell vor sich geht. Er ist nach höchstens 1–2 min beendet<sup>12)</sup>. Man kann jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, das Geschwindigkeitsverhältnis der Abbruch-zur Wachstumsreaktion bestimmen.

Vorher sei aber noch darauf hingewiesen, daß von verschiedenen Seiten Reaktionsmechanismen vorgeschlagen wurden, bei denen eine Begrenzung der Kettenlänge ohne Zuhilfenahme einer ausgesprochenen Abbruchreaktion zustande kommt. In der Tat würden auch ohne Abbruch keine unendlich langen Moleküle entstehen. Wie Dostal und Mark<sup>13)</sup> zeigten, tritt schon durch die Konkurrenz der wachsenden Ketten um die monomeren Moleküle ein die Kettenlänge begrenzender Faktor in Erscheinung. Jedoch kann diese Annahme den tatsächlichen Verlauf der Reaktion nicht erklären. Die Kettenlänge ist ja, wie wir sahen, während der ganzen Reaktion konstant, also die Moleküle hören bereits mit ihrem Wachstum auf, wenn

<sup>11)</sup> P. L. Flory, J. Amer. chem. Soc. **59**, 241 [1937].

<sup>12)</sup> Schulz und Husemann I. c. I, S. 210. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Wachstumsreaktion mindestens  $10^{10}$  mal schneller abläuft als die Primärreaktion.

<sup>13)</sup> H. Dostal u. H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B. **29**, 299 [1935].

noch Monomeres im Überschuß zur Verfügung steht. — Ferner wurde früher von Staudinger<sup>14)</sup> und neuerdings von Bawn<sup>15)</sup> angenommen, daß die Reaktionsfähigkeit der wachsenden Ketten mit ihrer Länge abnimmt, und dadurch bei einer gewissen Größe des Moleküls die Reaktion gewissermaßen einschläft. Von Staudinger wurde diese Annahme allerdings bald wieder aufgegeben, weil die freie Valenz, die dann die Ketten an ihren Enden haben müßten, nicht nachweisbar war.

Daß ein echter Kettenabbruch vorliegen muß, läßt sich nun dadurch zeigen, daß man eine weitere Größe experimentell bestimmt, nämlich die Verteilung der verschiedenen Molekulargewichte im Reaktionsprodukt. Die hochmolekularen, durch Kettenpolymerisation entstehenden Produkte sind außerordentlich un-einheitliche Gemische von Polymerhomologen<sup>16)</sup>. Wir konnten z. B. ein Polyisobutylene in die Reihe von Fraktionen zerlegen, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind<sup>16a)</sup>. Die erste Fraktion hat hier ein 140mal größeres Molekulargewicht als die letzte. Man kann nun die relativen Mengenanteile der verschiedenen Polymerisationsgrade durch eine Funktion, die Verteilungsfunktion, zum Ausdruck bringen, die man aus der Fraktioniertabelle ausrechnet.

Tabelle 2. Fraktionierung eines Polyisobutylen.

Fraktion	Anteil in %	Polymerisationsgrad
I	6,4	3500
II	9,0	2770
III	15,4	2210
IV	19,4	1500
V	13,0	950
VI	22,0	600
VII	11,3	295
VIII	3,5	etwa 25

Wir unterscheiden für jeden Stoff 2 Verteilungsfunktionen, die Häufigkeitsverteilungsfunktion und die Massenverteilungsfunktion<sup>17)</sup>. Die erstere gibt die relativen Anzahlen der Moleküle verschiedenem Molekulargewichtes (gerechnet in Molen pro Grundmol des Gemisches) an, die zweite deren relative Massen in 1 Gramm des Gemisches. Diese beiden Funktionen können sich sehr stark voneinander unterscheiden, da Moleküle, die der Molzahl nach relativ schwach vertreten sind, der Masse nach sehr viel stärker hervortreten können, wenn sie ein großes Molekulargewicht haben.

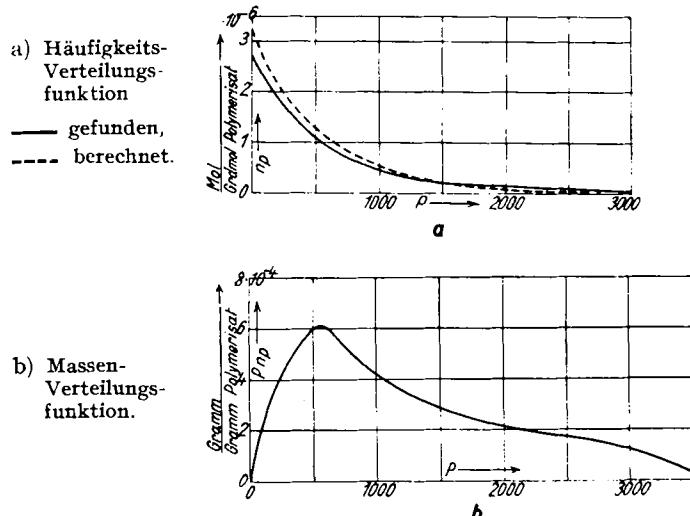


Abb. 3. Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade in einem Polymerisat von Polyisobutylene.

In Abb. 3a ist die Häufigkeits-Verteilungsfunktion des eben beschriebenen Polyisobutylen graphisch aufgetragen. Die Abscisse gibt die verschiedenen Polymerisationsgrade, die Ordinate deren relative Mengen (in Mol pro Grundmol Polymerisat) an. Man sieht, daß z. B.

<sup>14)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1073 [1920] ferner Buch, S. 151.

<sup>15)</sup> C. E. H. Bawn, Trans. Faraday Soc. **32**, 178 [1935].

<sup>16)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 [1926]; Buch S. 9.

<sup>16a)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 379 [1935].

<sup>17)</sup> G. V. Schulz, ebenda **32**, 27 [1936].

der Polymerisationsgrad 500 etwa 2,5mal so häufig ist wie der Polymerisationsgrad 1000 usw. Drückt man die Kurve durch eine Gleichung aus, so erhält man

$$n_p = \text{const. } \alpha^P. \quad (6)$$

Hierbei ist  $n_p$  die Anzahl Mole der Moleküle vom Polymerisationsgrad  $P$  in einem Grundmol des Polymerisates. Die Konstante  $\alpha$  liegt dicht unter 1 (z. B. in diesem Fall 0,998); der Wert  $\alpha^P$  nimmt also erst bei höheren Werten von  $P$  merklich ab. Aus der Funktion (6) geht hervor, daß die niederen Polymeren in einem Polymerisat der Häufigkeit nach überwiegen. Prozentual ist jedoch ihr Anteil sehr gering, da der Masse nach die höheren Polymeren wegen ihrer großen Molekulargewichte bei weitem überwiegen. Man sieht das deutlich aus Abb. 3b, die die Massenverteilungsfunktion des gleichen Polyisobutylens darstellt. Der Masse nach überwiegt ein bestimmter höherer Polymerisationsgrad. Wie eine genauere Rechnung zeigt, ist dieser zugleich der mittlere Polymerisationsgrad des Gemisches. — Ein Polystyrol, das wir fraktionierten, zeigte die gleiche Verteilung wie das eben beschriebene Polyisobutyle<sup>18)</sup>.

Es läßt sich nun ableiten, daß bei Vorliegen einer Abbruchreaktion gerade die Verteilung auftreten muß, die wir am Polystyrol und Polyisobutyle experimentell bestimmt haben. Eine genaue Rechnung ergibt, daß

$$\alpha = 1 - v_c/v_B \quad (7)$$

ist, wobei  $v_B$  die Geschwindigkeit der Wachstums-,  $v_c$  die der Abbruchreaktion ist. Wir können ferner aus Gleichung (6) und (7) den mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  eines Polymerisates in Beziehung zu diesen Geschwindigkeiten setzen und finden dabei die sehr einfache Beziehung

$$\bar{P} = v_B/v_c. \quad (8)$$

Auf Grund dieses Ergebnisses ist jetzt durch Messung des Polymerisationsgrades eine weitere sehr wichtige reaktionskinetische Größe, nämlich das Geschwindigkeitsverhältnis der Wachstums- und der Abbruchreaktion der Messung zugänglich.

Da diese beiden Reaktionen zweifellos verschiedene Aktivierungswärmen haben, werden sie von der Temperatur auch in verschiedener Weise beeinflußt. Es ist deshalb

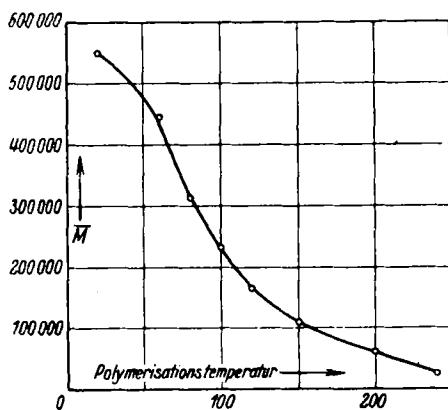


Abb. 4. Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichtes von der Polymerisationstemperatur.

ohne weiteres verständlich, daß die Temperatur das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten verschiebt und damit auch zufolge von Gleichung (8) den Polymerisationsgrad sehr stark beeinflußt. In Abb. 4 sind die Molekulargewichte der bei verschiedenen Temperaturen polymerisierten Polystyrole graphisch dargestellt. Man sieht, daß diese im Bereich von 20—240° um mehr als eine Größen-

<sup>18)</sup> Loc. cit. I.

ordnung variieren<sup>19)</sup>. Es läßt sich nun theoretisch begründen, daß das Geschwindigkeitsverhältnis  $v_c/v_B$  genau so wie eine einfache Reaktionsgeschwindigkeit der Arrheniuschen Gleichung gehorchen muß. Allerdings sind in dem hierfür gültigen Ausdruck

$$\ln \frac{v_c}{v_B} = A - \frac{Q}{RT} \quad (9)$$

$A$  und  $Q$  zusammengesetzte Werte aus den entsprechenden  $a$ - und  $q$ -Werten der Teilreaktionen. Aus Abb. 5 ist zu erkennen, daß die Gleichung (9) für Polystyrol recht gut erfüllt ist; denn trägt man  $\ln v_c/v_B$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur auf, so erhält man wie bei einer gewöhnlichen Reaktionsgeschwindigkeit eine Gerade. Aus den Gleichungen (8) und (9) ergibt sich

$$\ln \bar{P} = -A + Q/RT, \quad (10)$$

ein sehr einfacher und theoretisch durchsichtiger Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der Polymerisationstemperatur<sup>20)</sup>.

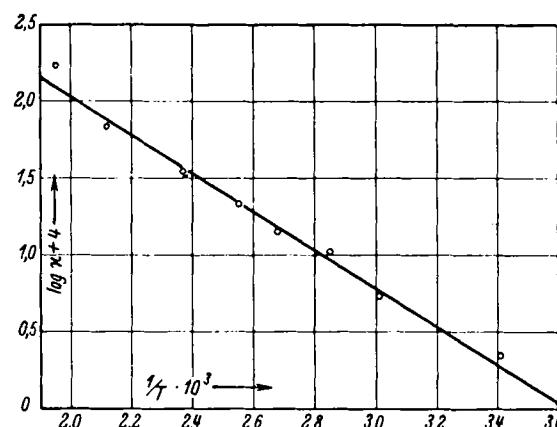


Abb. 5. Geschwindigkeitsverhältnis  $x$  der Abbruch- und Wachstumsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.

Man kann aus der Neigung der Geraden in Abb. 6  $Q$  ausrechnen und erhält so für das Polystyrol 5700 cal. Es ist nun interessant, daß kürzlich Flory<sup>21)</sup> auch für eine Reihe anderer Vinylpolymerivate solche  $Q$ -Werte ausgerechnet hat und daß diese sehr nahe dem für das Polystyrol gefundenen Wert liegen (Vinylacetat 3200 cal, Methacrylsäuremethylester 3500 cal, Acrylsäureäthylester 4800 cal). Man darf auch hieraus wieder den Schluß ziehen, daß sämtliche Vinylpolymerisationen nach dem gleichen oder einem sehr ähnlichen Mechanismus verlaufen.

#### IV. Einiges über die bei der Polymerisation auftretenden Elementarvorgänge.

Die kinetische Analyse einer komplizierten Reaktion hat zunächst zum Ziel, die Reaktionsordnung der Teilreaktionen (sowie ihre Aktivierungswärmen, sterische Faktoren usw.) zu ermitteln. Erst wenn diese Aufgabe gelöst ist, kann man spezielle Mechanismen für die bei ihr auftretenden Elementarvorgänge mit Erfolg diskutieren. Nun ist die Kinetik der Kettenpolymerisationen gegenwärtig noch nicht so weit geklärt, daß man über bestimmte Mechanismen sicher entscheiden könnte. Da aber die Diskussion über die Elementarvorgänge bereits im Gange ist und die Untersuchungen der nächsten Zeit stark beein-

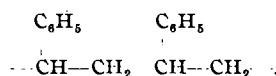
<sup>19)</sup> Es handelt sich hier natürlich nur um die Polymerisationstemperatur. Die einmal gebildeten Polystyrolmoleküle sind von der Temperatur nicht mehr abhängig (Staudinger: Buch, S. 205).

<sup>20)</sup> Genau genommen muß noch die Molekulerverzweigung berücksichtigt werden (Schulz u. Husemann I. e. I), doch fällt diese Korrektur nicht sehr stark ins Gewicht.

<sup>21)</sup> P. J. Flory, loc. cit.

flussen wird, sei bereits jetzt ein kurzer Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten gegeben.

Im **Primärakt** entstehen aus den normalen Styrolmolekülen, wie bereits erwähnt, angeregte und reaktionsfähige Gebilde. Die einfachsten Annahmen, die man hier machen kann, sind das „Aufklappen“ der Doppelbindung (d. h. das Auftreten eines energiereicherem Zustandes eines Einzelmoleküles) oder das Zusammentreten zweier Styrolmoleküle zu einem Distyrolradikal folgender Form



Eine genaue Untersuchung der Reaktionsordnung des Primäraktes sollte zwischen diesen beiden Möglichkeiten leicht entscheiden lassen, da die erste einem monomolekularen, die zweite einem bimolekularen Mechanismus entspricht. Die oben erwähnten Untersuchungen des Primäraktes scheinen eindeutig für den ersterwähnten Mechanismus zu sprechen. Jedoch zeigen Polymerisationsversuche an Styrol in Lösung, daß der Fall nicht ganz so einfach liegt. Im gelösten Zustand sollte bei unimolekularer Anregung die Primärgeschwindigkeit proportional der Verdünnung abnehmen, bei bimolekularer Anregung proportional dem Quadrat der Verdünnung. Genauere Messungen zeigten jedoch, daß die Geschwindigkeitsabnahme zwischen diesen beiden Idealfällen liegt<sup>22)</sup>.

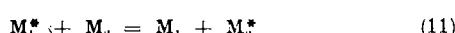
Diese Komplikationen sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das Lösungsmittel nicht nur als Verdünnungsmittel wirkt, sondern mehr oder weniger aktiv in den Reaktionsmechanismus eingreift<sup>23)</sup>. Andererseits ist auch damit zu rechnen, daß der aktivierte Zustand des Primärproduktes nur eine kurze Lebensdauer besitzt und daher leicht durch „Desaktivierung“ verschwindet, wenn er nicht durch rasches Weiterreagieren der Radikale stabilisiert wird. Bei wachsender Verdünnung muß sich dieser Vorgang verstärken und die Reaktion langsamer werden. Um die Frage des Primäraktes endgültig zu klären, werden noch größere Versuchsserien nötig sein.

Von besonderem Interesse wäre eine Aufklärung des Elementarvorganges beim **Kettenabbruch**, weil in erster Linie durch diesen die Kettenlänge bestimmt wird. Es sind grundsätzlich zwei Gruppen von Abbruchmechanismen denkbar:

1. solche, bei denen zwar die individuelle Kette beendet wird, jedoch ein Radikal übrigbleibt, das wieder Ausgangspunkt einer neuen Kette wird<sup>24)</sup>.

2. solche, bei denen kein neues Radikal entsteht.

Ein Abbruch der ersten Art kann dadurch zustande kommen, daß ein Radikal mit einem Molekül derart reagiert, daß letzteres abgesättigt wird und letzteres in einen Radikalzustand übergeht. Er kann durch folgendes Schema angedeutet werden:



wobei  $\text{M}^*$  ein Radikal,  $\text{M}$  ein Molekül bedeutet. Besondere Mechanismen hierfür sind z. B. bei Flory<sup>25)</sup> angegeben. Ein einfacher Fall dieser Art tritt ein, wenn ein Radikal einem Molekül ein H-Atom wegnimmt. In die Kategorie dieser Abbruchmechanismen gehört auch der von dem einen von uns vorgeschlagene Abbruch durch monomere Moleküle<sup>26)</sup>. Nach den neueren Erfahrungen scheint jedoch dieser Abbruchmechanismus bei Polymerisationen im flüssigen Zustand keine größere Rolle zu spielen.

<sup>22)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>23)</sup> Vgl. H. Süß, K. Pilch u. H. Rudorfer, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 287 [1937].

<sup>24)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379 [1935].

<sup>25)</sup> P. J. Flory, loc. cit.

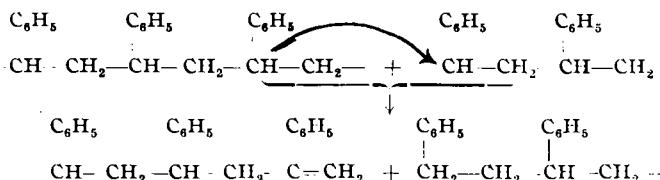
<sup>26)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379 [1935].

Ein Abbruch der zweiten Art kann nur durch Reaktion zweier Radikale untereinander zustande kommen, da nur dann keine freien Valenzen übrigbleiben. Daß ein derartiger Abbruch eine entscheidende Rolle bei den Polymerisationsvorgängen spielen muß, ergibt sich schon daraus, daß die wachsenden Ketten (mindestens, nachdem sie über die ersten Stadien hinausgewachsen sind) an ihren Enden zweifellos reelle freie Valenzen besitzen. Würden diese nicht in dem Maße, wie neue Ketten entstehen, verschwinden, so müßte sich die Reaktion bis zur Explosion beschleunigen. Für die Beseitigung dieser Valenzen sind in erster Linie zwei Wege denkbar:

a) Zwei wachsende Ketten reagieren miteinander unter Übertragung eines H-Atoms (die Vereinigung zweier Radikale ist weniger wahrscheinlich<sup>27)</sup>).

b) Die Valenzen an den beiden Enden einer Kette sättigen sich gegenseitig ab, sei es durch Ringschluß oder durch Übertritt eines H-Atoms.

Für den unter a) genannten Abbruch schlagen Staudinger und Steinhofer<sup>28)</sup> folgenden Mechanismus vor:



Es läßt sich natürlich durch kinetische Untersuchungen nicht beweisen, daß ein H-Atom übertragen wird; jedoch läßt es sich sehr wahrscheinlich machen, daß der Kettenabbruch vorwiegend durch eine Reaktion zweier wachsender Moleküle untereinander zustande kommt.

Trifft ein derartiger Abbruch zu, so muß offenbar jeder Vorgang, der die Konzentration der gerade im Wachstum befindlichen Moleküle im Verhältnis zur Konzentration der monomeren erhöht, den Abbruch im Verhältnis zum Wachstum beschleunigen und somit nach Gleichung (8) den Polymerisationsgrad erniedrigen. Wir können dieses z. B. durch Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel erreichen. Nehmen wir an, daß der Primärorgang nach der ersten Ordnung verläuft, so wird die relative Anzahl der pro Zeiteinheit angeregten Moleküle hierdurch nicht verändert. Da jedoch durch die Verdünnung die bimolekulare Wachstumsreaktion verlangsamt wird, erhöht sich die stationäre Konzentration der wachsenden Moleküle im Verhältnis zu der der monomeren. Dadurch werden erstere jetzt verhältnismäßig häufiger miteinander reagieren, d. h. die Abbruchreaktion wird im Verhältnis zur Wachstumsreaktion beschleunigt. Rechnet man einmal unter diesen stark idealisierten Voraussetzungen (Primärakt genau nach der ersten Ordnung, kein Einfluß des Lösungsmittels außer dem der Verdünnung), so ergibt sich, daß

$$\bar{P} = \text{const. } \sqrt{c} \quad (12)$$

( $c$  = Konzentration des Styrols) ist<sup>29)</sup>. Die Tabelle 3 zeigt, daß diese Gleichung für Styrol in Toluol (ebenso übrigens in Cyclohexan und Chlorbenzol) mit recht guter Annäherung erfüllt ist. Es scheint demnach, daß eine Reihe indifferenter Lösungsmittel existiert, in denen sich der Kettenabbruch in dieser einfachen Weise vollzieht. Andere Lösungsmittel scheinen wieder stärker in den Reaktionsverlauf einzutreten<sup>30)</sup>.

<sup>27)</sup> F. O. Rice u. K. K. Rice: The free Aliphatic Radicals, Baltimore 1935; R. N. Meinert, J. Amer. chem. Soc. **55**, 979 [1933]; Cramer, ebenda **56**, 1234 [1934].

<sup>28)</sup> H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 [1935].

<sup>29)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, loc. cit. II.

<sup>30)</sup> Z. B. Tetrachlorkohlenstoff nach Messungen von Süß, Pilch und Rudorfer, loc. cit.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Kettenlänge von der Verdünnung.  
(Styrol in Toluol bei 132°)

Konzentration g/l	Mol/l	P	$\bar{P}/V_c$
900	8,65	1420	483
600	5,78	1220	510
400	3,85	980	500
200	1,93	715	515
100	0,96	500	510
50	0,48	288	420

Der unter b) genannte unimolekulare Kettenabbruch spielt bei der Polymerisation des unverdünnten Styrols bzw. in höherkonzentrierten Lösungen keine erhebliche Rolle<sup>31</sup>). Man muß jedoch mit der Möglichkeit rechnen, daß er bei der Polymerisation in stark verdünnten Lösungen auftritt und dort zu einer Verkleinerung des Polymerisationsgrades über das durch Gleichung (12) gegebene Maß hinaus führen kann. Die Bedingungen hierfür werden wahrscheinlich denen gleichen, die Ziegler<sup>32</sup>) für Ringschlußreaktionen langgestreckter Moleküle beschreibt.

## V. Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Katalysatoren.

Es gibt eine große Anzahl von Verbindungen, die die Polymerisationsreaktionen katalytisch beeinflussen, und diese gehören auffallenderweise sehr verschiedenen Stoffklassen an. So wirken einige Halogenide, wie z. B. Zinn-tetrachlorid und Borfluorid, ferner Alkalialkyde, Peroxyde usw. auf die Polymerisation beschleunigend ein. Eine kinetische Analyse der Katalysatorwirkung hat vor allem die Frage zu entscheiden: welchen Teilvergang beeinflußt der Katalysator? Da die Kettenpolymerisationen aus 3 Teilvergängen zusammengesetzt sind, können wir theoretisch 3 Haupttypen von Katalysatoren unterscheiden, denn eine Beschleunigung der Bruttoreaktion kann zu stehen kommen

1. durch Beschleunigung des Primärorganges,
2. durch Beschleunigung des Kettenwachstums,
3. durch Hemmung des Kettenabbruchs.

Nun ist es eine allgemeine Beobachtungstatsache, daß bei Beschleunigung der Reaktion durch Katalysatoren die Kettenlänge der entstehenden Produkte abnimmt<sup>33</sup>). Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß die bisher untersuchten Katalysatoren (wenigstens ihrer Hauptwirkung nach) nicht der zweiten oder dritten Kategorie angehören können, denn bei Beschleunigung des Wachstums oder Hemmung des Abbruchs müßte offenbar die Kettenlänge zunehmen. Wir haben die Wirkung einiger Katalysatoren nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten untersucht und fanden besonders übersichtliche Verhältnisse beim Benzoylperoxyd vor. Deshalb sei über diese Versuche noch kurz einiges mitgeteilt<sup>34</sup>).

Eine Meßreihe, die die Abhängigkeit der Polymerisation von unverdünntem Styrol von der Katalysatorkonzentration zum Gegenstand hat, ist in Tab. 4 wiedergegeben. Die Konzentration des Benzoylperoxydes ist maximal im Verhältnis 1 : 30 variiert. Wie man sieht, wird hierdurch die Bruttogeschwindigkeit im Verhältnis 1 : 5,5, der Polymerisationsgrad im umgekehrten Verhältnis verändert. Um einfache Verhältnisse zu bekommen, sind nur die Anfangsgeschwindigkeiten gemessen.

Den Schlüssel zur Aufklärung dieser Verhältnisse liefert die Untersuchung der Primärreaktion. Wir können deren Geschwindigkeit, wie im Abschnitt II gezeigt wurde, er-

Tabelle 4. Beeinflussung der Polymerisation von unverdünntem Styrol durch Benzoylperoxyd bei 50°.

Konzentration des Benzoylperoxyds in Mol/l · 10 <sup>4</sup>	Zeit in h	Umsatz in %	Bruttogeschwindigkeit (Mol pro l pro s)	Polymerisationsgrad
0	172	5,1	$0,075 \cdot 10^{-4}$	etwa 4600
0,825	4,0	1,6	$0,96 \cdot 10^{-4}$	2080
0,825	8,0	3,15	$0,94 \cdot 10^{-4}$	1950
1,65	2,5	1,39	$1,34 \cdot 10^{-4}$	1480
1,65	7,67	4,21	$1,34 \cdot 10^{-4}$	1415
4,13	3,0	2,66	$2,15 \cdot 10^{-4}$	985
4,13	5,0	4,55	$2,20 \cdot 10^{-4}$	962
8,25	1,0	1,25	$3,02 \cdot 10^{-4}$	700
8,25	2,0	2,42	$2,92 \cdot 10^{-4}$	675
16,5	1,75	3,72	$4,91 \cdot 10^{-4}$	515
16,5	2,67	5,63	$4,90 \cdot 10^{-4}$	520
24,8	1,0	2,52	$5,7 \cdot 10^{-4}$	390
24,8	2,0	4,7	$5,3 \cdot 10^{-4}$	395

halten, indem wir die Bruttogeschwindigkeit durch den Polymerisationsgrad dividieren. Es ergeben sich dann die Zahlen, die in der zweiten Spalte der Tabelle 5 stehen. Aus ihnen geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Primärreaktion sehr genau der Katalysatorkonzentration proportional ist. Dasselbe zeigt auch die Abb. 6. Für die Primärreaktion gilt also — bei konstanter Temperatur — die einfache Gleichung

$$v_A = \text{const. } c_{\text{kat}} \quad (13)$$

( $v_A$  = Primärgeschwindigkeit,  $c_{\text{kat}}$  = Konzentration des Katalysators).

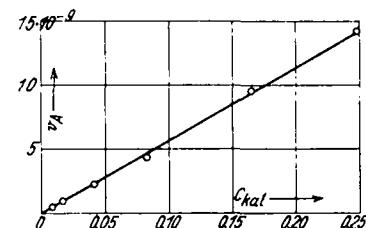


Abb. 6. Geschwindigkeit des Primäraktes in Abhängigkeit von d. Katalysatorkonzentration  $c_{\text{kat}}$  (Styrol, unverdünnt + Benzoylperoxyd, 50°).

Tabelle 5. Vergleich der gefundenen und der berechneten Werte für die Geschwindigkeit der Primärreaktion ( $v_A$ ), den Polymerisationsgrad (P) und die Bruttogeschwindigkeit ( $v_{\text{br}}$ ).

$c_{\text{kat}} \cdot 10^4$ (Mol/l)	$v_A \cdot 10^4$ gef. ber. nach (13)	P gef. ber. nach (14)	$v_{\text{br}} \cdot 10^4$ gef. ber. nach (15)
0,825	0,475	2010	0,95
1,65	0,945	1420	1,34
4,13	2,22	975	2,2
8,25	4,35	690	3,0
16,5	9,5	520	4,9
24,8	14,2	395	5,5
			0,99
			1,35
			2,15
			3,0
			4,15
			5,15

Wodurch kommt nun die Verkleinerung der Kettenlänge zustande? Hierfür wären 2 Mechanismen denkbar. Man könnte einmal annehmen, daß der Katalysator nicht nur den Primärakt, sondern gleichzeitig auch den Kettenabbruch beschleunigt. Das ist jedoch von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, da diese beiden Reaktionen (gleichgültig, welchen speziellen Mechanismus man annimmt) sehr verschieden voneinander sind. Es läßt sich demgegenüber zeigen, daß wir gar keine spezielle Wirkung des Katalysators auf den Kettenabbruch anzunehmen brauchen, wenn wir diesen, wie im vorigen Abschnitt besprochen, als eine Reaktion zweier wachsender Moleküle untereinander auffassen. In diesem Fall muß allein durch die Vermehrung der gleichzeitig wachsenden Ketten, die der Katalysator verursacht, ihre Reaktion untereinander, also der Abbruch, beschleunigt, und der Polymerisationsgrad verkleinert werden. Recht so! wir unter diesen einfachen Voraussetzungen (der Katalysator beeinflußt nur den Primärakt nach Gleichung (13), greift aber in die anderen beiden Teilvergängen nicht ein) die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades von der Katalysatorkonzentration aus, so erhalten wir

$$\bar{P} = \text{const.}' \sqrt{c_{\text{kat}}} \quad (14)$$

$$v_{\text{br}} = \text{const.}'' \sqrt{c_{\text{kat}}} \quad (15)$$

In der Tabelle 5 sind die gemessenen Werte den nach den Gleichungen (13) bis (15) berechneten gegenübergestellt. Die Abb. 6 und 7, in denen die ausgezogenen Kurven den berechneten, die Punkte den gemessenen Werten entsprechen, zeigen, wie gut hier die Übereinstimmung ist. Variiert man die Konzentration des Styrols

<sup>31</sup>) G. V. Schulz u. E. Husemann, loc. cit. I.

<sup>32</sup>) K. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 [A], 139 [1934].

<sup>33</sup>) Vgl. H. Staudinger: Buch, S. 159; G. V. Schulz u. E. Husemann, loc. cit. I. — Diese Regel gilt nur für Polymerisationen im homogenen System. Im heterogenen System (Emulsionspolymerisation) sind Beschleunigungen ohne Verkleinerung des Polymerisationsgrades möglich.

<sup>34</sup>) Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst an anderer Stelle.

oder die Temperatur, so ändern sich zwar, wie zu erwarten, die mit const. bezeichneten Ausdrücke, jedoch die Gleichungen selbst bleiben erhalten. Wir dürfen hieraus schließen, daß das Benzoylperoxyd (und wohl auch andere Peroxydkatalysatoren) nur den Primärakt beschleunigt, jedoch in die anderen Teilreaktionen nicht eingreift, daß es also in die erste der oben erwähnten 3 Klassen von Katalysatoren gehört.

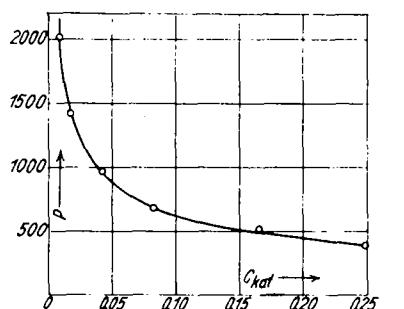


Abb. 7. Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.  $c_{\text{kat}}$  (Punkte gemessen, Kurve nach (14) berechnet.)

Polymerisationsgrades auch für die Katalyse durch  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{BF}_3$  festgestellt worden<sup>36)</sup>. Andererseits zeigen Versuche

<sup>35)</sup> H. Staudinger: Buch; sowie unveröffentlichte Versuche von uns.

von Ziegler<sup>36)</sup>, daß die Beschleunigung der Polymerisation des Butadiens durch Alkalialkylen auf einer Beschleunigung des Kettenwachstums beruht. Wir hätten demnach in den Alkalialkylen Katalysatoren der 2. Klasse vor uns.

### Zusammenfassung.

Das Ziel der vorangegangenen Ausführungen bestand in erster Linie darin, zu zeigen, daß man die Vorstellungen, die auf dem Gebiet der Kettenreaktionen entwickelt wurden sind, auf die Polymerisationsreaktionen mit Erfolg anwenden kann. Im bisherigen Stadium der Untersuchungen war es notwendig, zunächst die experimentellen Methoden zu entwickeln, die dem speziellen Gebiet der Kettenpolymerisationen angepaßt sind. In weiteren Untersuchungen werden jetzt diese Methoden unter möglichst weit varierten Bedingungen auf die Polymerisationsvorgänge angewandt, um die Elementarprozesse vollständig aufzuklären und damit auch in technischer Hinsicht die Polymerisationsvorgänge völlig zu beherrschen. Daß dieses Ziel nicht mehr in unerreichbarer Ferne steht, dürfte bereits aus den bisherigen Ergebnissen hervorgehen.

[A. 94.]

<sup>36)</sup> K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, Liebigs Ann. Chem. 511, 13 [1934]; K. Ziegler u. L. Jakob, ebenda 511, 52 [1934].

## Ersatz des Eiweißes durch fabrikmäßig herzustellende Stickstoffverbindungen bei Wiederkäuern

Von Prof. Dr. PAUL EHRENBURG, Breslau

Agrikulturchemisches und bakteriologisches Institut der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität

Eingelegt am 31. Mai 1937

Bekanntlich sind die anscheinend gleichwertigen und gleichartigen Eiweißstoffe, mit denen wir in Nahrungs- und Futtermitteln zu tun haben, und die wir eben als „Eiweiß“ kennzeichnen, in Wirklichkeit wechselnd zusammengesetzt. Das geht so weit, daß sogar im Körper desselben Tieres, etwa einer Milchkuh, sich recht verschiedenartiges Eiweiß vorfindet.

Das im Blut z. B. gegenüber dem vorkommende Casein, das aus den Serumglobulin Zellen der Milchdrüse entsteht, enthält in der Milch entsteht:

Glykokoll .....	3,5 %	0 %
Alanin .....	2,2 %	0,9 %
Valin .....	2,0 %	1,0 %
Leucin .....	18,7 %	10,5 %
Serin .....	—	0,2 %
Cystin .....	1,2 %	0,1 %
Phenylalanin .....	3,8 %	3,5 %
Tyrosin .....	6,6 %	4,5 %
Histidin .....	2,8 %	2,6 %
Prolin .....	2,8 %	3,1 %
Tryptophan .....	4,4 %	1,5 %
Lysin .....	8,9 %	5,8 %
Arginin .....	3,9 %	4,8 %
Asparaginsäure .....	2,5 %	1,2 %
Glutaminsäure .....	8,5 %	15,5 %

Wir sind daher genötigt, bei Fragen der tierischen Ernährung mehr und mehr mit den Bestandteilen des Eiweißes, also den Aminosäuren und ihren in den einzelnen Nährstoffen und Nahrungsmitteln vorhandenen Mengen, zu rechnen. Von den Aminosäuren werden aber nur die in der Nahrung besondere Bedeutung besitzen, welche der Tierkörper nicht selbst aufzubauen vermag. So liefert im

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 67, 489 [1910]; ebenda 71, 252 [1911]; ebenda, mit R. Oeser, 89, 141, 151 [1914]; ebenda 148, 294 [1925]. Vgl. auch die Übersicht bei F. Bergel, ebenda 223, 66 [1934]. M. Neber, ebenda 233, 83 [1935]; u. a. m.

Versuch der Pflanzenfresser so viel Glykokoll, daß man mit Sicherheit folgern kann, daß dieser Eiweißbaustein vom Tiere selbst hergestellt zu werden vermag. Auch vom Lysin hält man die Bildung im Tierkörper für möglich. Ja, es hat den Anschein, als ob nach F. Knoops<sup>1)</sup> und späteren Versuchen Ammoniak, das irgendwoher im Blute kreist, sich mit höheren, stickstofffreien Säuren zu wichtigen Eiweißbausteinen zu vereinigen vermag. Derart gewissermaßen neu gebildete Eiweißbausteine könnten voraussichtlich sich beim Aufbau von Eiweiß im Tierkörper durchaus beteiligen. Da die erforderlichen stickstofffreien Säuren aus Kohlenhydraten der Nahrung zur Verfügung stehen dürfen, läge hier der Anfang einer Möglichkeit des Ersatzes von Nahrungseiweiß durch Kohlenhydrate und Ammoniak vor, der sich unter günstigsten Bedingungen vielleicht gelegentlich zu verwirklichen vermag<sup>2)</sup>. Allerdings bedingt das Einbringen größerer Mengen Ammoniak in die Blutbahn oder auch nur in den eigentlichen Magen schwere Gefahren für das Säugetier.

Eine andere und einer praktischen Verwertung wesentlich näher kommende Möglichkeit des Aufbaus von Aminosäuren und wohl auch schon von wirklichem, wenn auch artfremdem Eiweiß bieten uns die Wiederkäuer, in deren viergeteiletem, mit besonders großen Gärräumen ausgestatteten Magen sehr weitgehende Umsetzungen durch Vermittlung von Kleinlebewesen vor sich gehen. Die Bakterien nehmen unter üblichen Verhältnissen beim Rind 11,7%, beim Schaf 10% vom Gesamtstickstoff des Panseninhalts in ihrer Körpermasse in Anspruch. Da im Futter, falls es sich nicht um ausgesprochenes Futter aus Gärbehältern handelt, der Anteil des Bakterienstickstoffs meist verschwindend klein sein dürfte, muß somit eine überaus

<sup>2)</sup> D. Prjanischnikow, Biochem. Z. 150, 407 [1924]; Stoklasa-Festschrift, Paul Parey, Berlin 1928, S. 297.