

an, so ist z. B. der Einfluß anderer Salze auf das Gleichgewicht außer Betracht gelassen und der Anwendungsbereich der Formeln ist nicht angegeben (die Formeln sind auf Grund des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet, das nur für verdünnte Lösungen gilt).

Unter Verwendung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes für Calcit und der experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten von *Frear* und *Johnston* ergibt die Berechnung, daß bei reinen Calciumbicarbonat-Wässern keine Abweichung von der *Tillmansschen* Formel auftritt. Dagegen ist der Wert für freie Kohlensäure bei gips-haltigen Calciumbicarbonat-Wässern stark herabgesetzt. Vortr. empfiehlt daher bei höheren Ionenkonzentrationen der Berechnung der freien Kohlensäure die thermodynamische Konstanten und Aktivitäten zugrunde zu legen.

G. WOKER, Bern: *Schwefel-haltige negative Biokatalysatoren der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung und ihre funktionelle Bedeutung.*

Ausgehend von der Tatsache, daß gesunde und kranke Milch einen überraschend großen Unterschied des Katalasewertes ergibt, zeigen weitere Versuche, daß hauptsächlich S-haltige Aminosäuren für diesen Unterschied verantwortlich sind. Die Fähigkeit, die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu hemmen, wird mit Hilfe der gasvolumetrischen Methode im Gärungsröhren an einer Reihe biologisch wichtiger schwefel-haltiger Verbindungen geprüft. Die Untersuchungen wurden sowohl mit reinem H_2O_2 als auch an positiv katalysierten Systemen (Hämoglobin) ausgeführt und ergeben für Cystin, Cystein, Methionin, Glutathion, Biotin, Aneurin, Penicillin, Kaliumrhodanid und mit H_2S gesättigtem Wasser eindeutige Herabsetzung des freiwerdenden Sauerstoffs gegenüber dem Kontrollversuch.

Diese Versuchsergebnisse wurden zuerst als negative Katalyse der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung erklärt. Weitere Versuche ließen jedoch erkennen, daß die schwefel-haltige Substanz sich in einer Umsetzung an der Reaktion des Systems beteiligt. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten: 1) Direkter H_2O_2 -Verbrauch durch die S-haltige Verbindung. 2) Reaktion der S-haltigen Substanz mit dem Sauerstoff im Moment seiner Entstehung. 3) Konkurrenz der katalytischen Reaktion mit der Oxydation der S-haltigen Verbindung. Eine solche Konkurrenzreaktion wird auch durch Zugabe peroxydierender Systeme zum katalysierten H_2O_2 ausgelöst. Die Menge des entwickelten Sauerstoffs wird z. B. auch durch p-Phenyldiamin herabgesetzt. Die Oxydations-

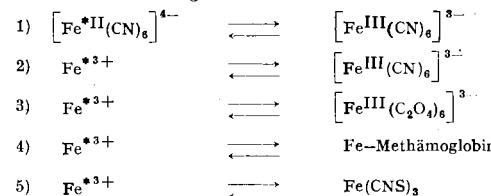
wirkung zeigt sich an der typischen Farbreaktion. Die durch die Oxydation der S-haltigen Verbindungen entstehenden Sulfosäuren setzen den pH -Wert des Systems herab, wodurch eine Verminderung der H_2O_2 -Zersetzung eintritt.

Die Katalase- und Peroxydase-Reaktionen können daher nach einer schon 1912 von *G. Woker* aufgestellten Konkurrenzhypothese erklärt werden. Danach wird das Additionsprodukt Ferment- H_2O_2 , da es sowohl der Katalase- wie auch der Peroxydasereaktion gemeinsam ist, von beiden nebeneinanderlaufenden Reaktionen verschiedenen rasch verbraucht. Bei rascher Sauerstoff-Übertragung überwiegt die Peroxydreaktion.

Es wird diskutiert, ob nicht schwefel-haltige, biologisch wichtige Stoffe (z. B. Insulin) auf Grund dieser Reaktion das Auftreten von Wasserstoffsperoxyd, das sich bei der Oxydation bildet, im Blute verhindern.

E. WIKLER, Lausanne: *Contribution à l'étude des échanges isotopiques du fer.*

Es werden die Versuchsergebnisse über den Austausch von radioaktivem Eisen mitgeteilt. Das dabei verwendete radioaktive ^{59}Fe mit einer Halbwertszeit von 44 Tagen wurde durch seine β -Strahlung bestimmt. Es wurden die folgenden Austauschreaktionen studiert:



Der langsame Austausch bei 1) deutet auf einen Elektronenaustausch zwischen den beiden Komplexen. Bei 2) findet im Dunkeln kein Austausch statt, während unter der Einwirkung von Sonnenlicht oder einiger Jod-Krystalle ein schwacher Austausch feststellbar ist. Sofortiger totaler Austausch findet zwischen dem Eisen(III)-Ion und dem Eisen des Oxalat-Komplexes 3) statt. Ein nur ganz schwacher Austausch wurde in 4) festgestellt, während in 5) der Austausch erwartungsgemäß rasch und vollständig erfolgt.

Hä. [VB 139]

Erweitertes Kolloquium über makromolekulare Chemie Freiburg/Breisgau

am 8./9. Juli

Freitag Vormittag

H. STAUDINGER, Freiburg: *Einige Fragen der makromolekularen Chemie.*

Es gibt wesentliche Unterschiede in der Behandlung niedermolekularer und makromolekularer Stoffe. Monodispersität und Krystallinität sind bei makromolekularen Stoffen kein Beweis für Einheitlichkeit (manchmal selbst nicht bei niedermolekularen Stoffen, z. B. Carotin). Da man nicht mit letzter Sicherheit eine Konstitutionsformel von makromolekularen Naturstoffen aufstellen kann, bestehen prinzipielle Schwierigkeiten für ihre Synthese. Bei manchen Naturstoffen (Kautschuk, Polysaccharide) ist das physikalisch festgestellte Teilchengewicht identisch mit dem Molekulargewicht (Molekel: Verband von durch Hauptvalenzen verbundenen Atomen). Bei anderen Naturstoffen (Eiweiß) sind die physikalischen Teilchengewichte vermutlich nicht identisch mit den chemischen Molekulargewichten. Makromolekulare Naturstoffe können einheitlich sein, künstliche makromolekulare Stoffe sind es nie. Die Schwierigkeit der Protein-Forschung geht aus der Zahl der möglichen Aminosäuren-Kombinationen hervor (ca. 10^{120} -Zahl der Wassermoleküle der Erde = 10^{46}). Lösungen von Makromolekülen sind nicht immer molekular, es gibt auch Lösungen von makromolekularen Assoziaten (z. B. Polyisobutylene in schlechten Lösungsmitteln). Der Ausdruck „Micelle“ soll für Seifenaggregate und Farbstoffaggregate vorbehalten bleiben, die aus niedermolekularen Komponenten bestehen. Die technische Bedeutung der makromolekularen Stoffe geht z. B. aus den Einfuhrwerten von 1937 hervor, damals führte Deutschland makromolekulare Stoffe im Wert von 1,7 Milliarden RM ein (Leder, Textilien, Kautschuk). Die Einfuhr anorganischer Stoffe betrug 1,1 Milliarden RM. Aus sachlichen und historischen Gründen ist die Bezeichnung makromolekulare Chemie der Bezeichnung hochpolymere oder hochmolekulare Chemie vorzuziehen.

H. HOPFF, Ludwigshafen: *Über Äthylen-Polymerisationsversuche.*

Die Polymerisationstendenz des Äthylen ist gering. Die SS-Ole (Flugzeugöle) wurden durch Polymerisation mit $AlCl_3$ gewonnen. Die ersten festen Polymerisate wurden in England bei Drucken über 1000 Atm hergestellt. Die BASF fand die Mischpolymerisationsfähigkeit des Äthylen zu Drucken von einigen 100 Atm.

Bei der Blockpolymerisation werden kleine Sauerstoff-Mengen als Katalysator verwendet, die in Gasen interferometrisch nach Umsatz des Sauerstoffes mit NO in NO_2 bestimmt werden können. Mit steigendem Sauerstoff-Gehalt des Äthylen sinkt das Molekulargewicht des Polymerisates. Bei über 0,16% O_2 findet Explosion statt. Es werden Molekulargewichte bis 20000 erhalten. Die Polymerisationstemperatur beträgt 210° . Als Nebenprodukt kann Formaldehyd entstehen, der die Polymerisation ungünstig beeinflußt. Durch direkte Sauerstoff-Bestimmung nach *Schütze*-BASF wird gefunden, daß die Polymerisate sauerstoff-haltig sind. Der Sauerstoff ist an den Enden der Ketten in OH-Gruppen gebunden. Aus dem Sauerstoff-Gehalt kann das Molekulargewicht berechnet werden. Das hochmolekulare Polyäthylen (Lupolen H, in England „Polythen“) ist für elektrische Zwecke besonders hochwertig und stabil gegen anorganische

Reagenzien, selbst konz. HNO_3 . Es wird nach dem Spritzgußverfahren verarbeitet (Erweichungspunkt 115°). Das Lupolen H hat Flüssigkeitsdiagramm, im gestreckten Zustand Faserdiagramm. Nach englischen Raman-Untersuchungen hat das Polyäthylen Methyl-Seitenketten.

Lösungspolymerisation: Das Äthylen läßt sich in Methanol mit Benzoylperoxyd bei 200 Atm mit 20–25% Ausbeute polymerisieren. Das Polymerisat, Lupolen N, hat ein Molekulargewicht von 2000–3000. Es ist spröde, paraffin-artig und dient als Grundlage von Wachsen. Die Moleküle haben am Ende Benzoyl-Gruppen. Lupolen N hat scharfes Krystallendiagramm.

Die Emulsionspolymerisation mit K-Persulfat führt zum Lupolen S. Es gelingt, ab 40 Atm zu polymerisieren und Emulsionen bis 25% Festgehalt herzustellen. Aus der Emulsion hergestellte Filme sind reversibel emulgierbar. Das Polymerisat enthält K und S. Es liegen lange Paraffin-Ketten mit OSO_3K -Enden vor. Werden diese mit HCl behandelt, entstehen geradkettige Fettalkohole. Verbindungen von C_6 – C_{26} wurden isoliert. Man kann auch ohne Emulgator arbeiten, da die entstehenden Stoffe selbst emulgierend wirken. In geringem Maße entstehen Schwefelsäureester von Glykolen und ungesättigten Alkoholen, ferner Sulfo-Verbindungen. Die Emulsionspolymerisation mit H_2O_2 führt zu schwerer löslichen Produkten, die vermutlich vernetzt sind. – Nach Ansicht des Vortr. findet bei sämtlichen Polymerisationen ein Einbau des Katalysators oder geringer Mengen von Sauerstoff statt.

Aussprache:

H. Staudinger, Freiburg: Die Schmelzpunkte der Polyäthylen liegen etwas tiefer als die der gleichlangen Paraffine, ebenfalls ist die Löslichkeit größer. Daraus ist auf Verzweigungen zu schließen. U. U. sind geringe Mengen Propylen die Ursache. Vortr.: Spritähyle (propylen-frei) ergibt Polymerisate mit gleichem Schmelzpunkt und Löslichkeit wie Crackäthylene. Jedoch bestehen geringe Unterschiede der Polymerisation bei Äthylenen verschiedener Herkunft. *G. V. Schulz*, Mainz: Beim Polystyrol ist der Sauerstoff-Gehalt kein Beweis, daß der Sauerstoff im Monomeren als Aktivator wirkt. Bei der Styrolpolymerisation sind Molekulargewicht und Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoff-Gehalt des Monomeren. Daraus ist zu schließen, daß beim Styrol eine thermische Polymerisation stattfindet. *Overbeck*, Frankfurt-Höchst: weist auf die Mischpolymerisationsfähigkeit des Äthylen mit CCl_4 hin, wobei als Endgruppen-Cl und $-CCl_3$ eingebaut werden. Die Endgruppen sind weiteren Umsetzungen zugänglich.

HENGSTENBERG, Ludwigshafen: *Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchlorid.*

Von einer Anzahl fraktionierter Polyvinylchloride wurde das Molekulargewicht osmotisch bestimmt (im vereinfachten Fuoss-Osmometer, Meßdauer $1\frac{1}{2}$ h). Zwischen der Grundviscosität und dem Molekulargewicht besteht im Bereich von MG 20000 bis 90000 in Cyclohexanon die Beziehung $[\eta] = K \cdot M^0.79$. Unter diesem Bereich findet allmäßlicher Übergang in das Staudingersche Viscositätsgesetz statt, über diesem Bereich nimmt der Exponent ab.

Aussprache:

Vortr.: Nach theoretischen Berechnungen von *Debye* ist das Absinken des Exponenten mit steigendem Molekulargewicht von 1,0–0,5 zu erwarten. Gewisse Abweichungen von obiger Viscositätsbeziehung können mit verschiedener Uneinheitlichkeit erklärt werden. *Baizer*, Freiburg: Bei Polyestern werden ähnliche Verhältnisse gefunden, Abnahme des Exponenten bei Molekulargewichten über 3000.

G. V. SCHULZ, Mainz: Begriff der Moleköl und der Verbindung.

Der Begriff der Moleköl, der von *Staudinger* bei Makromolekeln angewendet wird — Gebilde, deren Bausteine durch Hauptvalenzen verbunden sind — ist nicht generell anwendbar. Z. B. bestehen bei Eiweißen experimentelle Schwierigkeiten, die „Moleköl“ (nach *Staudinger*) abzugrenzen. 1. ist es nicht möglich, mit Hilfe von polymeranalogen Umsetzungen die Größe des nur Hauptvalenzen enthaltenden Gebildes zu bestimmen. 2. enthalten Eiweiße Nebenvalenzen, die stärker sein können als Hauptvalenzen des Eiweißes. Es wird daher vorgeschlagen, wieder die ältere Definition der Moleköl zu verwenden: Moleköl ist die kleinste Einheit des Stoffes, die sämtliche Eigenschaften des Stoffes besitzt. Speziell bei Naturstoffen: Gebilde, das die Natur herstellt, das als Stoff im Organismus vorkommt und seine Wirkung hat. Die Hauptvalenz-moleköl ist ein Spezialfall des allgemeineren Molekölbegriffes.

Verbindung: Wenn bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 1000 jede hundertste Monomerenstelle anders eingebaut ist als normal, kann man berechnen, daß es 10^{24} Isomeriemöglichkeiten des Baues gibt. Bei Substanzen mit häufigen Isomeriemöglichkeiten (z. B. Buna) kann man mit 10^{900} Isomeriemöglichkeiten rechnen. D. h. es ist nicht zu erwarten, daß im ganzen Stoff 2 identische Molekeln vorkommen. Eine synthetische polymolekulare Substanz ist also ein Gemisch von verschiedenen strukturierten Molekeln. Da die Eigenschaften durch eine Mittelwertsbildung der Molekeln entstehen, können Substanzen mit gleichen Eigenschaften reproduziert werden. Man kann eine solche makromolekulare polymolekulare Substanz nicht durch eine Strukturformel beschreiben, sondern nur durch Strukturcharakteristika, z. B. Grundmoleköl, Verknüpfungsprinzip. — Bei vielen Naturstoffen ist die Zahl der auftretenden Isomeren beschränkt, da die Struktur durch den molekularstrukturierten Zellaufbau beeinflußt wird.

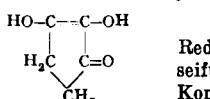
Aussprache:

Schramm, Tübingen: Da die Natur auswählende Bauprinzipien anwendet, hat man bei makromolekularen Naturstoffen viel eher die Möglichkeit eine Strukturformel aufzustellen als bei synthetischen Makromolekülen. *Staudinger*, Freiburg: Bei der Konstitutionsermittlung von Naturstoffen kann nur der Weg des Abbaues beschrieben werden im Gegensatz zu den synthetischen Stoffen. *Schramm*: Bei der Konstitutionsaufklärung von makromolekularen Naturstoffen sind Synthese und Abbau nebeneinander zu verwenden. *Brauer* und *Mecke*, Freiburg: halten die vom Vortr. gegebene Definition der Moleköl für nicht genügend, da die Einzelmoleköl bestimmte Eigenschaften nicht hat, die für den Stoff charakteristisch sind (z. B. Gitterbau). *Haas* und *Schulz* entgegnen, daß die Eigenschaften einer Vielzahl von Molekeln bereits durch den Bau der Einzelmoleköl bedingt sind; ferner können Einzelmolekeln durchaus die Eigenschaften und Wirkungen des Stoffes haben, z. B. biologische Wirkstoffe.

Freitag Nachmittag

G. HESSE, Freiburg: Über Reduktinsäure.

Natürliche Quellen der Reduktinsäure sind Uronsäuren und Pentosen; sie wurde ferner bei der Hydrolyse von Buchenholz gefunden. Es wurde vermutet, daß die Lookerstellen der Cellulose mit der Bildung der Reduktinsäure zusammenhängen¹⁾. 1933–34 wurde die Konstitution durch *Reichstein* und *Oppenauer* aufgeklärt. Die Reduktinsäure ist 2-basisch, ätherlöslich, langsam autoxydabel und reduziert Eisen(III)-Ionen momentan. Es lassen sich mit Diazomethan Mono- und Diäther herstellen. Der Monoäther gibt die Enolreaktion mit Eisenchlorid. Die starke Acidität hängt mit der Ringbildung zusammen, wie an andern Beispielen gezeigt werden kann. Über die Synthese vgl.²⁾.



Nach holländischen Patentvorschriften wird die Reduktinsäure durch doppelte Chlorierung und Verseifung des Cyclopentanons gewonnen. Sie dient zur Konservierung von biologischem Material.

Aussprache:

Sohn, Mannheim-Waldhof: Auch native Cellulose liefert Reduktinsäure. Nach *R. Kuhn* ist anzunehmen, daß Dienole in Cellulose vorhanden sind. *Vortr.*: Es ist nicht anzunehmen, daß die Reduktinsäure als solche in Cellulose eingebaut ist, sondern höchstens eine Vorstufe der Reduktinsäure, z. B. eine Uronsäure. *Zapp*, Freiburg: In Holzhydrolysaten wurden Pentosewasser von über 100% gefunden, d. h. es muß eine Substanz vorhanden sein, die Brom zusätzlich verbraucht. *Vortr.*: Reduktinsäure kann durch Folgereaktion aus Furfurol entstanden sein.

F. A. HENGLER, Karlsruhe: Neue Ergebnisse der Pektinforschung.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Pektins³⁾ beruht auf seiner Verwendbarkeit als Gelierungsmittel. Pektin ist eine Polygalakturonsäure, deren Carboxyl-Gruppen teilweise methyliert sind. Je größer die Moleköl, desto besser das Gelee. Wichtig für die Geleebildung ist der richtige Methoxyl-Gehalt. Apfelpektin enthält 0,3–0,4% Acetyl, Rübenpektin 6%. Für die Gelierfähigkeit ist Voraussetzung, daß der Acetyl-Gehalt kleiner als 0,5% ist. Pektin enthält 0,1–0,3% Phosphorsäure, z. T. anorganische Phosphorsäure, z. T. aus Phosphorsäureestern, z. T. aus Phosphatiden stammend. Der enzymatische Abbau mit Pektinol bei pH 3 liefert Galakturonsäure, aus der in USA Ascorbinsäure gewonnen wird. In alkalischer Miliee findet schnelle Abnahme der Viscosität auf ein Drittel statt, vermutlich liegen einige wenige schnell spaltbare Esterbindungen vor. Das Citruspektin ist eine reine Polygalakturonsäure, das Obstpektin enthält 95% Galakturonsäure, das Rübenpektin bis 85% Galakturonsäure. Bei heterogener Säurebehandlung des Rübenpektins nimmt das Molekulgewicht ab, d. r. Galakturonsäure-Gehalt erhöht sich auf 95%. Im Filtrat wurde Arabinose gefunden. Die reine Polygalakturonsäure (Pektinsäure) ist wasserlöslich, sie wird um so wasserlöslicher, je mehr Methoxyl-Gruppen eingeführt sind. Die Geleebildung mit Zucker beruht auf einer Dehydratisierung des Pek-

¹⁾ S. diese Ztschr. 60, 284 [1948].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 563, 31 [1949].

³⁾ Vgl. auch Chem.-Ing.-Technik 27, 142 [1949].

tins durch Zucker, Zurückdrängung der Dissoziation der Carboxyl-Gruppen des Pektins durch die Obstsäuren und dem Auftreten von Haftpunkten zwischen den Pektin-Molekülen. Im Protopektin ist das Pektin über Calcium- und Phosphorsäure-Brücken mit Cellulose und anderen Polysacchariden verknüpft. Die wasserunlösliche Pektinsäure im Rübenpektin ließ sich früher schwer extrahieren. Durch Behandeln mit Na-acetat geht sie in Lösung. Das Na-pektinat bildet mit Säure und Zucker eine irreversible Gallerie, während Pektin mit Säure und Zucker ein reversibles Gelee bildet (erwärm-t-flüssig, abgekühlt-starr). Aus Natriumpektinat-Lösungen lassen sich durch Ausfällen in salzsäure-haltigem Äther-Alkoholgemisch Fäden gewinnen. Pektin wird gegen Durchfall gegeben, als Blutersatz, zum Verdicken der BaSO_4 -Aufschämmung für Röntgenkontrast-Aufnahmen, für Lungenaufnahmen zusammen mit KJ, als Watte wirkt es blutstillend und baktericid. Der technische Wert eines Pektins wird durch die „Gelierfähigkeit“ angegeben. Preis ca. 40.– DM/kg.

G. SCHRAMM, Tübingen: Über den innermolekularen Aufbau des Tabakmosaikvirus.

Der Tabakmosaikvirus⁴⁾ besteht aus Eiweiß + Nucleinsäure. Frische Lösungen sind monodispers. Das Molekulargewicht beträgt 40 Millionen. Der Virus ist ca. 240 μ lang und ca. 40 μ dick. Bei der UV-Absorption der strömenden Virus-Lösung, in der die Teilchen orientiert sind, zeigt das Auftreten der Tryptophan-Bande in nur einer Beobachtungsrichtung die feste Baustein-Ordnung im Virus. pH -Änderung gibt zunächst eine Querspaltung in 6 gleichmäßige Teilchen. Ob Längs- oder Querspaltungen eintreten, kann aus der Viscosität der Lösung bestimmt werden. — Der ersten Querteilung folgt bei entsprechender pH -Stellung eine Längsteilung in 18 Untereinheiten vom Molekulargewicht 360000. Diese Einheiten können nochmals in drei Bruchstücke vom Molekulargewicht 120000 zerfallen. Die Spaltstücke sind nicht denaturiert, die Antigenstruktur ist erhalten. Die Vermehrung des nativen Virus tritt vermutlich an diesen 120000er-Einheiten ein. Rückänderung des pH oder Salzzusatz gibt Resynthese zu Produkten, deren Gestalt und Molekulargewicht mit obigen Bruchstücken und mit dem Ausgangsvirus identisch sind — soweit unsere Methoden das sagen können —, die jedoch keine Vermehrungsfähigkeit haben. Es gibt noch keine gesicherte Erklärung für diese Rekombination zu einer bestimmten Teilchengröße und Gestalt. — Das Auftreten von Mutationen kann vielleicht mit Änderungen der räumlichen Lagerung von Peptidketten erklärt werden.

Aussprache:

Overbeck, Frankfurt-Höchst: Es besteht ein Widerspruch zwischen dem Befund, daß die Spaltstücke nicht denaturiert sind, und dem Befund, daß der resynthetisierte Virus nicht vermehrungsfähig ist. Es wird empfohlen, Vermehrungsversuche im ultrazentrifugalen Feld vorzunehmen.

E. HUSEMANN, Freiburg: Über den fermentativen Abbau der Cellulose.

Es wurde die Einwirkung des Fermentes Cellulase auf Cellulose untersucht mit der Absicht festzustellen, ob der Angriff des Fermentes vom Ende der Cellulose-Molekeln her eintritt, ob er an bevorzugten Lookerstellen oder rein statistisch erfolgt. Die Abbauwirkung der Cellulase hängt stark von der Vorbehandlung der Cellulose ab. Native und heterogen hydrolytisch abgebaut Cellulose ist resistent. Meroerisierte Cellulose zeigt eine geringe Angreifbarkeit. Umgefallte Cellulose ist leicht angreifbar. Der Abbau mit dem Ferment ergibt eine ähnliche Abbaukurve wie der Abbau mit verdünnter HCl. Die Reaktionskonstante nimmt ab, der Abbau bleibt schließlich stehen. Für dieses Verhalten fehlt eine gesicherte Erklärung. Durch Bestimmung der Verteilungskurven bei verschiedenem Abbaugrad wurde festgestellt, daß der Angriff der Cellulase an der Cellulosemoleköl rein statistisch erfolgt. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Cellulase bei der Verdauung der Cellulose nur minimal helfen kann.

Samstag Vormittag

O. WESTPHAL, Säckingen: Über bakterielle Fieberstoffe.

Die Erregung von Fieber kann durch Abbauprodukte des Eiweißes (z. B. nach Verbrennungen) erfolgen, durch Stoffe, die von Bakterien erzeugt werden bzw. durch Abbauprodukte von Bakterien. Fiebererregende Präparate enthalten meist bestimmte hitzegetötete Bakterien mit deren Wirkstoffen. Amerikanische Autoren nehmen an, daß die Wirkstoffe N-freie Polysaccharide sind. Nach Arbeiten des Vortr. stellen diese Polysaccharide jedoch nur einen Teil der Wirkstoffe dar. Bakterien (*Coli*, *Typhus*) wurden in Phenol-Wasser Emulsionen (oder Pyridin-Wasser oder Formamid-Wasser-Lösungen) aufgeschlämmt. Dabei zerbricht der Bakterienkörper, ein Teil ist wasserlöslich, ein Teil phenol-löslich und ein Teil unlöslich. Die wasserlöslichen Anteile erzeugen in einer Menge von $1/100$ γ bis $10 \gamma/\text{kg}$ Körperfewicht bei Kaninchen erhebliches Fieber. Größere Dosen ($100 \gamma/\text{kg}$ Körperfewicht) bewirken ein anormales Absinken der Körpertemperatur, die Tiere sterben unter Krämpfen. Bei der Fiebererregung sinkt zunächst die Leukozytenzahl und nimmt dann stark zu, Leukozytose. Der Körper reagiert also wie auf eine Infektion. Fieber und Leukozytose gehen jedoch nicht streng parallel. Bei der fiebererregenden Substanz handelt es sich um Glucoproteide vom Molekulargewicht 170000. Sie enthält 70% Zucker, der Rest verteilt sich auf Aminosäuren, Acetyl-Gruppen (N- und O-Acetyl) und Phosphorsäure. Trennt man das Eiweiß vom Polysaccharid, geht die Fieberwirkung verloren. Es wurde ferner das O-Antigen von *Morgan* untersucht. Papierchromatographisch wurden verschiedene Fraktionen gewonnen, die allein und in Kombination mit den anderen Fraktionen auf ihre fiebererregende Wirkung geprüft wurden. Diese Substanzen bewirken bei Kaninchen ähnliche Fieberkurven wie oben. Fieber und Leukozytose laufen nicht parallel. Es tritt Gewöhnung ein. Vermutlich stellt

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 22 [1948].

sich die Oberfläche des Reticulum auf die Stoffe ein und macht sie durch Adsorption unwirksam. Oxydativer Abbau der Substanzen gibt Produkte, von deren Wirksamkeit nur ein geringer Teil durch Gewöhnung verloren geht (Verkürzung der Fieberperiode). Auch beim abgebauten Produkt findet man die Differenzierung von Fieber und Abwehrreaktion. Beim Menschen wurden andere Erscheinungen gefunden als beim Kaninchen. Aus *Coli*-Stämmen wurden Proteine isoliert, die pyrogen sind, so daß man 3 Gruppen von Pyrogensubstanzen kennt: 1.) Proteid + Kohlehydrat 2.) Kohlehydrat, 3.) Protein. Vom Kohlehydratpyrogen bewirken 1 γ pro Mensch einen erheblichen Temperaturanstieg, 3 γ erzeugen 40° Fieber. Vom abgebauten Kohlehydratpyrogen erzeugen schon 0,05 γ pro Mensch erhebliches Fieber. Die Präparate werden voraussichtlich bei rheumatischen Krankheiten verwendet werden.

A. W. SOHN, Mannheim-Waldhof: Fragen der Zusammensetzung des Holzes.

Nur neue Methoden können zu dem Problem⁵⁾ neue Ergebnisse bringen. Vortr. behandelte Cellulose mit ClO_2 in CCl_4 . Aromatische Körper, die mit dem Lignin verwandt sind, werden nicht zerstört, sondern nur chloriert, u. U. kondensiert, wie an Modellsubstanzen (Eugenol und Vanillin) gezeigt wurde. Bei der Behandlung des Holzes mit ClO_2 in CCl_4 können chlorierte aromatische Substanzen gefaßt werden. Im chlorierten Lignin wird weniger Methoxyl gefunden als im Gesamtholz, d. h. das OCH_3 muß nicht unbedingt aromatisch gebunden sein. Eine exakte Analyse und quantitative Betrachtung ergibt, daß der maximale Lignin-Anteil bei Buche 17,3 und bei Fichte 15,7% beträgt, d. h. er ist niedriger als bisher meist angenommen wurde.

Aussprache:

Henglein, Karlsruhe: Bei der Hydrolyse von Holz mit 49 proz. HCl bei -20° können 3 Fraktionen gewonnen werden — ohne Vermehrung der reduzierenden Gruppen —, bei denen die Lignin-Bestimmung weniger als die Hälfte des Lignins ergibt, das beim Gesamtholz gefunden wurde.

A. SIPPEL, Freiburg: Polymerisation, Reißfestigkeit und Faserfeinbau.

Aus verschiedenen physikalischen Messungen ist zu schließen, daß die Krystallitbrücken bei der Cellulose nur kurz sein können, etwa von der Größe einer Grundmolekül. Ein mechanischer Abbau tritt bevorzugt an den Krystallitbrücken ein. Vortr. untersuchte den photochemischen Abbau der Cellulose bei bestimmten Frequenzen (2500 Å), bei denen nur ein physikalischer Abbau eintritt, aber keine Begünstigung des oxydativen chemischen Abbaues stattfindet. Der Bruch der Krystallitbrücken verändert besonders stark die Eigenschaften der Fasern. Mit der Wahrscheinlichkeitssrechnung kann bei Berücksichtigung der starken und schwachen Stellen der Faser eine Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Reißfestigkeit aufgestellt werden. Aus den experimentellen Daten kann dann der Anteil der Krystallitbrücken berechnet werden. Er beträgt bei Polyamid 0,5–0,8%, Acetatseide 0,2–0,3%, Acetatstreckseide 0,3%, PC Faser 0,03%. Die erste Faser ist am elastischsten, die letzte am plastischsten. Es wurde ferner der Hohlräumanteil der Cellulosefasern bestimmt. Er nimmt mit zunehmender Streckung ab, wie schon früher aus Dichtemessungen geschlossen wurde. Native Fasern wurden in die Untersuchung nicht eingeschlossen.

K. IN DEN BIRKEN, Freiburg: Micellarer oder makromolekularer Aufbau der Cellulosefasern.

Mit Hilfe der heterogenen Acetylierung von merzerisierten Cellulosefasern wird der Aufbau der Cellulosefasern untersucht. Bei merzerisierten, über Inclusion aktivierten Fasern ist die Acetylierungsgeschwindigkeit unabhängig vom Polymerisationsgrad. Mit CHCl_3 lassen sich bei teilweise acetylierten Fasern nur minimale Mengen höher acetylierten Materials extrahieren. Der Acetyl-Gehalt der Fasern ändert sich dabei nicht. Dieser Befund steht im Gegensatz zu K. Heß, wonach bis zu einem Acetyl-Gehalt von 21,5% nur die Oberfläche der „Micellen“ acetyliert werden soll. Es sollten an der Oberfläche Triacetate entstehen; erst über 21,5% Acetyl soll die Acetylierung im Micellinner stattfinden. Das mikroskopische Bild der anacetylierten Faser ist unabhängig vom Polymerisationsgrad. Bei trockenen inaktiven Fasern findet dagegen nur eine Oberflächenacetylierung statt. Mit einer Chloroform-Extraktion läßt sich der Acetyl-Gehalt erheblich herabsetzen, der lösliche Anteil hat die Zusammensetzung eines Triacetates. Bei der Acetylierung trockener Fasern reagiert das abgebauten Produkt schneller als das unabgebaut. Es zeigt sich hier der Einfluß von Querspalten, die beim Abbau entstanden sind. Beim Behandeln der anacetylierten abgebauten trockenen Fasern mit CHCl_3 entsteht ein Aufspalten der Fasern in Längsteile, das von den Querspalten ausgeht. Die mikroskopische Aufnahme zeigt Spaltstücke ähnlich den Heßschen Spindeln. Die Untersuchung ergab keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer micellaren Struktur von Hohlräumen oder größeren amorphen Partien.

Aussprache:

Haas, Mannheim-Waldhof: Holz läßt sich mit Essigsäureanhydrid + Pyridin trocken acetylieren. **Staudinger, Freiburg:** Auch trockene native Baumwolle acetyliert verhältnismäßig schnell als trockene merzerisierte oder trockene umgefäßte Cellulose. Sie wird als halbaktive Cellulose bezeichnet. **Sippel, Freiburg:** Die sogenannten amorphen Partien der Cellulose bestehen aus langen Ketten, deren Lagerung um einige Å verwickelt ist gegenüber dem krystallinen Zustand. Größere Hohlräume fehlen bei nativen Fasern, sind dagegen bei Kunstfasern vorhanden. **Zapf, Freiburg:** Der Befund, daß man bei der Chloroform-Extraktion der anacetylierten aktiven Faser keine Triacetate findet, genügt noch nicht als Beweis für eine gleichmäßige Durchacetylierung der Krystallite. Es wäre möglich, daß Cellulosemoleküle an den aus dem Krystallit herausragenden Enden voll acetyliert sind, während die Teile der Molekül im Krystallit weniger acetyliert sind. Man müßte zur Klärung die anacetylierte Faser hydrolytisch abbauen und untersuchen, ob man Teilchen verschiedenen Acetyl-Gehalten erhält.

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 45, 115 [1948], 61, 210, 219 [1949].

H. BATZER, Freiburg: Polyamide als Hautmodelle bei der Gerbung.

Man unterscheidet chemische und physikalische Ursachen der Gerbung. Bei der Gerbung darf die tierische Haut möglichst wenig verändert, d. h. keine aggressiven Reagenzien verwendet werden. 30% der Gerbstoffe sind irreversibel gebunden. Ein kleiner Teil wird für eine Vernetzung verwendet, der größte Teil adsorptiv für eine Besetzung der Haftpunkte der Eiweißbausteine. Voraussetzung für eine Adsorption ist eine gewisse Molekülgröße. Man erhält erfahrungsgemäß das beste Leder, wenn man zuerst gering vernetzt und dann fertig gerbt. Für Modelluntersuchungen wurde Igamid A 6 durch Umfällen in Pulverform gebracht und sein Absorptionsverhalten gegenüber Gerbstoff mit Hautpulver verglichen. Beide Stoffe wurden bis zum Adsorptionsgleichgewicht gegerbt. Haut adsorbierte 15% mehr als das Polyamid. Die OH- und Sulfo-Gruppen der Gerbstoffe sind nicht die Voraussetzung für eine Gerbwirkung, sondern diese Gruppen sind für eine gute Kolloidlöslichkeit verantwortlich. **Geigy** bringt einen Gerbstoff ohne OH- und Sulfo-Gruppen heraus. Um unlösliche Eiweißstoffe ohne tiefgreifenden Abbau nur durch Aufhebung der Haftpunkte löslich zu machen, acetylierte **F. Berndt**, Freiburg, Wolle und Seide unter schonenden Bedingungen bis zum theoretisch möglichen Acetyl-Gehalt, Seide 10,8% Acetyl, Wolle 14,5% Acetyl. Für die acetylierten Produkte wurde kein Lösungsmittel gefunden.

G. B.

[VB 119]

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

2. Tagung, 2. 6. 1949 Heidelberg

W. REPPE, Ludwigshafen: Auswirkungen der neuen Synthesen auf dem Gebiet der Acetylen- und Kohlenoxyd-Chemie auf das Kunststoffgebiet*

F. JENKEL, Aachen: Das plastisch-elastische Verhalten der Hochmolekularen und ihre chemische Struktur*.

Besonders kennzeichnend ist bei allen hochmolekularen Gläsern ihre Einfriertemperatur (E. T.). Bei ihr genügt die Versuchszeit, z. B. 1 min, gerade zur Verschiebung der Grundmoleküle gegeneinander. Über die Abhängigkeit der E. T. von der chemischen Struktur lassen sich gewisse Aussagen machen, die von der größeren oder geringeren Beweglichkeit dieser Moleküle ausgehen. Starre Ringe als Seitenkette, Vernetzung durch chemische Valenzen oder Dipolkräfte und Versteifung der Hauptkette durch Methyl-Substitution setzen die E. T. herauf.

Das plastisch-elastische Verhalten kann durch eine von **Maxwell** angegebene Gleichung wiedergegeben werden, die in zweierlei Weise modifiziert wird. Erstens durch Einführen mehrerer Relaxationszeiten τ und Schubmoduli G bzw. Querschnittsanteile q und zweitens durch eine mehr oder weniger breite Verschmierung jeder Relaxationszeit um einen Mittelwert. Für eine qualitative Übersicht und als Ersatz für die manchmal sehr komplizierte Rechnung bewährt sich ein Modell aus Federn und in Kolben gleitenden Zylindern.

Der kleinste dieser τ -Werte entspricht dem Einfriervorgang, wie sich u. a. an der Thermorückfederung zeigen läßt.

Unter Anwendung dieser Bezeichnung läßt sich am Buna S der gesamte Elastizitätsmodul in drei Anteile zerlegen, von denen einer auf einer Entropieänderung (proportional der absoluten Temperatur, idealer Kautschuk) zwei weitere auf einer Energieänderung (Temperatur-unabhängig) beruhen.

Chemische Vernetzung läßt sich — abgesehen von der Quellung — auch erkennen an der auch nach sehr langen Zeiten noch bleibenden Doppelbrechung der in ihrer Dehnung festgehaltenen Folien und an der magnetischen Anisotropie solcher Folien. In unvernetztem Material verschwindet die Doppelbrechung nach hinreichend langer Zeit völlig und die magnetische Suszeptibilität ist in allen Richtungen die gleiche. Hiernach beurteilt ist das techn. Polyvinylchlorid vernetzt. — Abgesehen von der bleibenden Doppelbrechung weist die Doppelbrechung nicht auf Orientierung, sondern nur auf Spannung hin.

In teilweise krystallisiertem Material tritt eine weitere Verschiebungsmöglichkeit in den krystallinen Anteilen auf, die an Polyurethan bei etwa 40° in einigen Sekunden abläuft. Vielleicht handelt es sich um eine Art Rekristallisation. Infolge dieser Rekristallisation nimmt in unverstreckten Fäden die Dämpfung mit zunehmender Temperatur ab, weil das Material regellos krystallisiert, in vorverstreckten aber zu, weil die neuen krystallinen Bereiche in günstig orientierter Lage entstehen.

Aussprache:

W. Brenschede, Leverkusen: Die Aussonderung eines zeitunabhängigen Anteils am E-Modul aus Messungen der Spannungsrelaxation setzt voraus, daß man die Spannung auf die Zeit 0 extrapoliieren kann. Da aber der Dehnungsvorgang selbst schon eine gewisse Zeit beansprucht, werden die Anteile des E-Moduls, die innerhalb dieser Zeit abklingen, in diesen „zeitunabhängigen“ Anteil eingehen. Der extrapolierte Wert wird sich daher als abhängig von der Dehnungsgeschwindigkeit erweisen. Bei äußerst kurzer Beanspruchung wird auch Gummi sich als glashart zeigen. Die beim Strecken nicht vernetzter weicher Kunststoffe auftretende, schnell abklingende Doppelbrechung dürfte auch auf eine, wenn auch kurzlebige Orientierung von Kettengliedern zurückzuführen sein und daher die Bezeichnung „Orientierungsdoppelbrechung“ verdienen. Die Bezeichnung „Spannungsdoppelbrechung“ für diesen Fall im Gegensatz zu Orientierungsdoppelbrechung vernetzter weicher Stoffe würde zum Ausdruck bringen, daß es sich um einen grundsätzlich verschiedenen Effekt handelt, was wohl nicht anzunehmen ist. **Vortr.:** Bei sehr kurzer Belastung würde sich Gummi glashart verhalten. Bei Zimmertemperatur klingt der dazugehörige E-Modul im wirklichen Versuch bereits während der Dehnung völlig ab. Zwei weitere Anteile des gesamten E-Moduls lassen sich jedoch, nachdem die Gesetzmäßigkeit des zeitlichen Abklingens bekannt ist, auf die Zeit $t = 0$ extrapoliieren. — Ich halte in der Tat die Spannungsdoppelbrechung und die Orientierungsdoppelbrechung für einen grundsätzlich verschiedenen Effekt. **K. Wolf, Heidelberg:** Sehr häufig wird durch Einbau seitständiger Methyl-Gruppen oder Phenyl- oder ähnlicher Gruppen die Einfriertemperatur erniedrigt. Die Gruppen verhindern, daß benachbarte Ketten sich bei ihrer Temperaturbewegung so weit nähern können, daß sie krystallisieren, während bei der gleichen Temperatur die entsprechende z. B. methylgruppen-freie Verbindung bereits krystallisiert ist, z. B.: Polyisobutylene/

* Erscheint ausführlich in Z. Kunststoffe.