

Polyäthylen; Methyladipinsäure-1,4-Butylenglykolester/Adipinsäure-1,4-Butylenglykolester; Adipinsäure-1,2 oder 1,3-Butylenglykolester/Adipinsäure-1,4-Butylenglykolester. Oft erst nach Tagen eintretende Kristallisation wurde bei eigenen Versuchen mit schwach vernetzten Polyestern festgestellt, wenn die Kristallisation durch Einbau z. B. von Methyl-Gruppen etwas behindert wird und wenn zwischen den Methyl-Gruppen Kohlenwasserstoff- oder ähnliche Kettenteile von bestimmter Mindestlänge vorhanden sind, die ihrerseits wieder die Kristallisationstendenz verstärken. Vortr.: Meine Ausführungen bezogen sich abgesehen vom Polyurethan, nur auf Material im glasigen Zustand, das mit solchem im kristallinen Zustand nicht unmittelbar verglichen werden kann.

P. STÖCKLIN, Leverkusen: *Beitrag zur Frage der Weichmacherwirkung in Hochpolymeren.*

Bei zahlreichen Versuchen, den Reaktionsmechanismus der Weichmacherwirkung in Hochpolymeren aufzuklären wurden zwar bemerkenswerte Zusammenhänge, aber noch kein übergeordnetes Prinzip gefunden. Die Abhängigkeit des Kälteverhaltens und der „Viscosität“ von weichgemachtem Polyvinylchlorid von der Viscosität der angewandten Weichmacher, sowie von der Steilheit der Viscositäts-Temperatur-Kurven derselben (*Leilich*) ist auch das charakteristische Merkmal einer Reihe nachfolgender Arbeiten (*Würstlin, Scheele, Jones*). Die „polare Wechselwirkung“ zwischen Weichmacher und Polymerisat wird als Voraussetzung für gute Wirksamkeit eines Weichmachers in polaren Stoffen anerkannt, doch fehlen Beziehungen dieser Eigenschaft zu den übrigen Beobachtungen. *Mead, Tichenor* und *Fuoss* zeigten die Bedeutung des Molekulargewichtes der Weichmacher und betonten Einfluß von Größe und Gestalt der Weichmachermolekeln. Die thermodynamische Konstante μ (*Flory, Huggins, Doty, Boyer und Spencer*) kann als Maß für die Bindungsenergie zwischen Weichmacher und Hochpolymerem aufgefaßt werden. Niedrige μ -Werte bedeuten starke Bindung und gute Kältebeständigkeit der weichgemachten Polymerisate. Für $\mu < 0,25$ nimmt mit sinkender Temperatur μ weiter ab. Die Zunahme der „Lösungskraft“ bestimmter Weichmacher bei Abkühlung (*Doolittle*) wird als ein Kriterium für kältefestmachende Weichmacher aufgefaßt. Schließlich haben Extraktionsversuche an weichgemachtem Polyvinylchlorid-acetat-Mischpolymerisat (Vinylite) einen Zusammenhang zwischen kältefestmachender Wirkung der Weichmacher und ihrer Extrahierbarkeit durch Mineralöl ergeben: Die in der Kälte wirksamsten Weichmacher (*Reed*) werden am leichtesten von Mineralöl extrahiert (*Aiken, Alfrey, Janssen, Mark*).

Vom Vortr. durchgeführte Versuche „äußerer Weichmachung“ polarer Polymerisate (Perbunan und Polyvinylchlorid) mit polaren Weichmachern (Thio- und Dithio-dicarbonsäureester) ergaben, daß die Weichmacherwirkung bei mechanischen und elektrischen Verformungs- und Schwingungsvorgängen an vulkanisierten und nichtvulkanisierten Polymerisaten sich gleichzeitig nach zwei verschiedenen Mechanismen vollzieht, wobei einer meist dominiert. Beim Vergleich verschiedener Weichmacher in ein und demselben Hochpolymeren gibt sich der dominierende Mechanismus durch eine charakteristische Reihenfolge (Grundreihe) der Wirksamkeit der einzelnen Weichmacher in Bezug auf den Mechanismus I bzw. den Mechanismus II zu erkennen. Grundlegend für den Mechanismus I ist das Molekulargewicht der Weichmacher (Viscosität nur indirekt, wenn mit dem Molekulargewicht proportional). Entscheidend für den Mechanismus II ist die Fähigkeit der polaren Weichmachermolekeln, mit geeigneten aktiven Stellen der Hochpolymeren Assoziat zu bilden. Hierbei sind alle Übergänge von statistisch bedingten Schwarmbildungen bis zu stöchiometrisch definierten Molekelverbindungen möglich. Im Modellversuch lassen sich mit den geprüften Weichmachern leicht tieffarbige Komplexverbindungen herstellen, die durch Zugabe neutraler Lösungsmittel (Mineralöl, Benzin) spontan gespalten werden (*Dimroth, van't Hoff*). Der Einfluß der Molekelgestalt auf die Komplexbildung wird am Äthylenbis-thioglykolsäure-di-n-butylester veranschaulicht (Möglichkeit zur Bildung eines Fünfringes, *Tschugaeff, Tibergh*). Der günstige Einfluß reduzierter Temperaturen auf die Bildung von Assoziaten steht im Zusammenhang mit den Beobachtungen an μ , sowie mit der Feststellung von *Doolittle*. Der Mechanismus II erscheint daher dominierend vor allem im Gebiet tieferer Temperaturen (Kältebeständigkeit) und bei kurzzeitigen Beanspruchungen und wird bei steigender Temperatur oder langfristiger Beanspruchung mehr und mehr vom Mechanismus I überdeckt. Die leichte Extrahierbarkeit gerade der kältefest machenden Weichmacher durch Mineralöl findet in der Zerlegung der Assoziat durch Lösungsmittel ihre Erklärung.

Versuchszeit, Versuchstemperatur und Konzentration der Weichmacher sind mitbestimmend dafür, ob der Weichmacher bei einem Deformationsvorgang mehr den Mechanismus I oder II bevorzugt. Dies führt zu Variationen in den erwähnten Grundreihen, die jedoch ihrer Entstehung nach leicht analysiert werden können.

Das Zurückführen der verschiedenartigen bisher beobachteten Zusammenhänge auf zwei gleichzeitig wirkende Mechanismen, auf eine mehr unspezifische Steigerung der Kettenbeweglichkeit (Mechanismus I) durch Zwischenlagerung von Weichmachermolekeln (Einfluß des Molekulargewichts und der molaren Dosierung) und auf eine spezifische Erhöhung der Beweglichkeit durch Bildung von Assoziaten an den aktiven Zentren der Makromolekeln (Mechanismus II) vereinfacht die bisherigen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der Weichmacher in Hochpolymeren. Die experimentellen Befunde anderer Autoren, z. B. die zahlreichen von *Reed* durchgeführten Weichmacherprüfungen in Vinylite, können so einheitlich und befriedigend gedeutet werden.

H. A. STUART, Hannover: *Die Bedeutung der Lichtstreuung für die makromolekulare Chemie¹⁾*.

Der Vortr. behandelte nach einer Einleitung über den bisherigen Stand der Lichtstreuungs-Forschung in Europa die Erweiterungen der theoretischen Grundlagen und der experimentellen Methodik durch *Debye* und andere von diesem angeregte Arbeiten.

¹⁾ Soll ausführlich in dieser Ztschr. erscheinen.

Die *Debyesche* Betrachtungsweise eröffnet die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung von Molekulargewichten auch bei Fadenmolekeln mit hohem Molekulargewicht, indem auch die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung gemessen wird. Außerdem kann man auf diesem Wege die Abmessungen von Makromolekeln bestimmen. Diese optische Vermessung von Makromolekeln in Lösung entspricht weitgehend der röntgeninterferometrischen Vermessung von Gasmolekeln. Die Frage nach der Form, ob kugelig, statistisch geknäult oder gestreckt, läßt sich ebenfalls beantworten. Um zu wirklich quantitativen Zahlenangaben zu gelangen, sind allerdings noch einige theoretische und experimentelle Einzelheiten zu klären. Der Vortr. betonte ausdrücklich, daß diese theoretischen sowie die experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung optisch reiner Lösungen bei den zahlreichen praktischen Problemen, bei denen die Lichtstreuung mit Erfolg benutzt werden kann, keine Rolle spielen. Genannt wurden Untersuchungen des thermischen und zeitlichen Verlaufs von Aggregations-, Polymerisations- und Ausfällungsvorgängen, die Prüfung der Konstanz des mittleren Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung, überhaupt fast jeder Art der optischen Untersuchung von Fraktionen, bei denen eine einfache „optische Wägung“ die zeitraubenden Arbeiten des Ausfällens, Filtrierens, Waschens und Trocknens ersetzen kann.

F. HORST MÜLLER, Marburg-Lahn: *Die Dispersion des Elastizitätsmoduls bei periodischer Verformung.*

Das plastisch-elastische Verhalten zahlreicher Substanzen, insbesondere organischer Gläser und Hochpolymerer, läßt vermuten, daß der Elastizitätsmodul sehr stark mit der Schergeschwindigkeit variiert. Bei periodisch sinusförmiger Verformung lassen sich die Verhältnisse des Elementarvorganges (ein gegebener Zusammenhangsmechanismus mit einem E-Modul und einer Relaxationszeit) durch die *Maxwellsche* Differentialgleichung auch mathematisch fassen. Durch Variation der Frequenz kann die Schergeschwindigkeit über einen weiten Bereich verändert werden. Die Einzelheiten der Methodik und der Auswertung der Versuche werden demnächst im einzelnen dargelegt²⁾.

Mit dieser Methodik war nicht nur die Untersuchung von Kunststoffen möglich, es hat sich vielmehr gezeigt, daß auch Materialien wie Bitumenproben, Kitten usw. charakteristische Diagramme ergeben. Es sind dies vor allem Materialien, von denen bekannt ist, daß sie bei langsamen Verformungen fließen, gegenüber plötzlichen und schnellen Beanspruchungen sich jedoch spröde benehmen. Verschiedene Bitumenproben z. B. gaben außerordentlich deutliche und charakteristische Unterschiede und ein besonders hoch gereinigtes Bitumen die ideale Kurve, wie sie einem einzelnen Zusammenhaltsmechanismus entspricht.

Besonders auffällige Änderungen zeigen sich bei äußerer Weichmachung. Polystyrol mit verschiedenen Prozentgehalten an Butylphthalat ergibt mit steigendem Weichmacher naturgemäß eine Verschiebung der Dispersionstemperatur zu niedrigeren Werten. Aus der sich gleichzeitig verbreiternden Schleife erkennt man jedoch, daß das Relaxationsspektrum bei der Zumischung sich so verändert, daß die Mechanismen einheitlicher werden. Die breit auseinandergezogenen Frequenzkurven ändern sich dementsprechend in Richtung auf Stufenkurven hin. Außerdem scheint sich anzudeuten, daß die Bindung der Weichmachermolekeln an die Makromolekeln mit steigender Konzentration zu einer Absättigung führt und weitere Molekeln nur mehr eingelagert werden können. Die Form und die Steilheit der Dispersionsstufen mit wachsender Weichmacherkonzentration geben Hinweise in gleicher Richtung. Ebenso sind Füllstoffwirkungen von charakteristischen Veränderungen der gemessenen Kurven begleitet³⁾.

[VB 108]

Universität Kiel, GDCh Ortsverband Kiel, Chemisches Kolloquium

Festsitzung am 19. Juli 1949 anläßlich des 50-jährigen Doktorjubiläums von Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c. Otto Diels

Nach einer kurzen Begrüßung sprach der Dekan der philosophischen Fakultät zu Kiel die Glückwünsche der Fakultät aus und überreichte das von der philosophischen Fakultät der Humboldt-Universität Berlin erneuerte Doktordiplom. Auch die medizinische Fakultät der Universität Kiel ließ durch ihren Dekan ihrem Ehrendoktor die Glückwünsche aussprechen. Prof. *Grewe-Kiel* würdigte die Lebensarbeit des Jubilars. Der Jubilar dankte für die erwiesenen Ehrungen und zeichnete von einer hohen Warte aus die Lage der chemischen Forschung und die ausgezeichnete Schulung des chemischen Nachwuchses in Deutschland im allgemeinen und im besonderen in den neu erstehenden Instituten in Kiel.

H. MARTIN, Kiel: *Das Problem der Trennung von Stoffgemischen in Lösung.*

Während Kristallisation unmittelbar zu reinen Komponenten führt, geben Entmischungsvorgänge in Lösungen (allgemein in flüssigen Gemischen) grundsätzlich nur Konzentrate, es sei denn, es sind semipermeable Membranen verfügbar. Mit solchen arbeitet die belebte Natur. Der physiologischen Arbeitsweise vergleichbar ist das „Ausäthern“, wenn das zweite Lösungsmittel die eine Gemischkomponente praktisch nicht aufnimmt. Beide Prozesse lassen sich nach dem Vorbild des Gegenstromwärmeaustauschers im Sinne einer Verminderung des Lösungsmittelbedarfs vervollkommen und kontinuierlich gestalten.

Bei Komponenten, die sich chemisch-physikalisch wenig unterscheiden, so insbesondere auch bei Isotopengemischen, führt die Verteilung auf zwei Lösungsmittel nur zu schwachen Trenneffekten (Trennfaktor $q \approx 1$).

²⁾ Demnächst in Z. Elektrochemie.

³⁾ Ausführliche Mitteilung der bisherigen Ergebnisse demnächst in Kolloid-Z.

Dasselbe gilt für alle anderen Trenneffekte, die man in flüssigen Gemischen hervorrufen kann, wie Thermodiffusionseffekte, Entmischung im Ultrazentrifugalfeld, Adsorptionsgleichgewichte, chemische Austauschgleichgewichte. Hier ist eine häufige (N-fache) Wiederholung des Grund- oder Einzeltrennprozesses erforderlich. Zur automatischen Durchführung steht das Gegenstrom-Vervielfachungsprinzip zur Verfügung, welches sehr allgemeiner und vielfältiger Anwendung fähig ist¹⁾ und im Falle der Anwendung auf Lösungen die Herstellung von Lösungsfractionen gestattet, in welchen das Mischungsverhältnis der Komponenten sich um einen Trennfaktor $Q = q^N$ unterscheidet, wo N die Stufenzahl oder Vervielfachung bedeutet. Bei Vorrichtungen ohne gesonderte Ausbildung der Trennstufen („Böden“) kommt es, da dann $N \approx L/a$ ist, wesentlich auf das Verhältnis der Länge L des Trennraumes zu dem mittleren Abstand a zwischen jenen Punkten oder Bereichen des Systems an, zwischen welchen sich der Grundtrenneffekt einstellt. Da nun die Dauer des Gesamttrennprozesses in der Gegenstromapparat proportional mit L^2/D wächst, ist es bei flüssigen Systemen wegen der Kleinheit der Diffusionskonstante D, wenn hohe Vervielfachungen N erforderlich sind, wichtig, a möglichst klein zu machen, da sonst Trennraum und Einstellzeit zu groß werden.

Bei Versuchen von Martin und Synge²⁾ zur Trennung der Aminosäuren von Eiweiß-Hydrolysat durch Verteilung zwischen CHCl_3 und H_2O wurde die Verkleinerung von a durch Emulgierung angestrebt. Lewis und Macdonald³⁾ ließen zur Anreicherung der Li-Isotope in einem 18 m langen Rohr gegen eine darin aufsteigende LiCl-Lösung feine Lithiumamalgam-Tropfen herabfallen. Das Clusius-Dickelsoche Thermodiffusionsverfahren läßt sich zwar auf Flüssigkeitsgemische anwenden, führt aber bei gelösten Gemischen vorzugsweise zur Abtrennung des Gelösten vom Lösungsmittel. Dasselbe gilt für die Ultrazentrifugierung. Bei beiden Verfahren wirkt es sich nachteilig aus, daß man in der Wahl der Größe a nicht frei ist. In dieser Beziehung günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man ein gelöstes Gemisch einem Adsorptionsgleichgewicht zwischen Lösung und oberflächenreichem Adsorptionsmittel unterwirft.

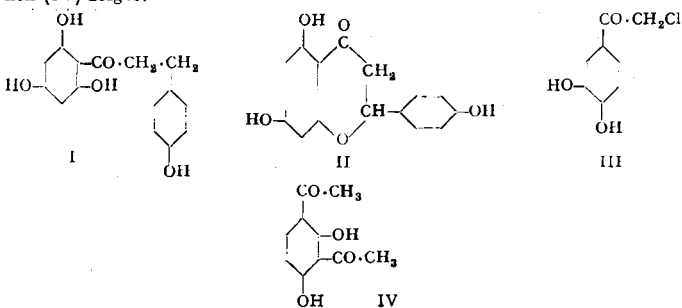
Verf. berichtet über einen Versuch⁴⁾, bei welchem ein Wollband als fein verteiltes Adsorptionsmittel durch einen dieses eng umschließenden, mit der Lösung gefüllten Kanal hindurchgezogen wird, während die Lösung in der entgegengesetzten Richtung strömt. Bei Verwendung eines Mandelsäure-Citronensäure-Gemisches als Versuchssubstanz war unter den Versuchsbedingungen $q = 1,137$; erzielt wurde (ohne Abwarten des Endzustandes) $Q = 7$, was einer Vervielfachung $N = 15$ entspricht.

Eine radikale Verkleinerung von a auf molekulare Dimensionen erscheint, wie a. a. O.⁵⁾ näher ausgeführt, möglich bei chemischen Austauschgleichgewichten in Lösung, an welchen Ionen beteiligt sind. Hier besteht nämlich die Möglichkeit, die Teilchen selbst (ohne ihre gesamte Umgebung) mit Hilfe eines elektrischen Feldes im Gegenstrom der Lösung (oder gegebenenfalls einer anderen Ionensorte fortzubewegen).

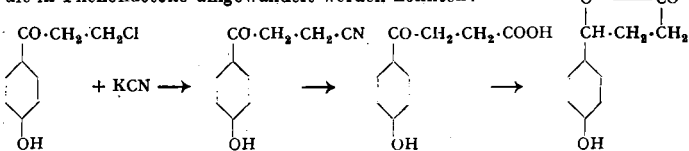
K. W. ROSENMUND, Kiel: *Keton- und Lacton-Derivate von Phenolen.*

Vortr. hatte vor etwa 25 Jahren die Synthese von Phenollactonen in Angriff genommen, weil er in dieser Körperklasse Verbindungen mit antihelminthischer Wirkung vermutete. Da hierfür Phenolketone in großer Zahl und Mannigfaltigkeit benötigt werden, war er auch gezwungen, sich mit dem Herstellungsverfahren zu beschäftigen. Hierbei entdeckte er zusammen mit seinem Mitarbeiter Schnurr die Acylwanderung an Phenolen, bei der die Acyl-Gruppe eines Phenolesters vom Sauerstoff in den Kern und zwar in p-Stellung wanderte, von hier in die o-Stellung dirigiert werden kann und schließlich in geeigneten Fällen von hier wieder zum Sauerstoff zurückkehrt. Die Rückbildung tritt stets ein, wenn ein Keton, das in p-Stellung eine OH-Gruppe und in o-Stellung einen Substituenten trägt, vorliegt.

Es ergab sich zugleich eine sehr vielseitig anwendbare Methode zur Gewinnung von Phenolketonen, die auch für die Darstellung komplizierter Verbindungen geeignet war, wie die Synthese des Phloretins (I) und Naringenins (II), des Chloracetobrenzkatechins (III) und von Resorindiketonen (IV) zeigte.



Mit Hilfe der Methode wurden nun Oxy-ohlorpropiophenole gewonnen, die in Phenollactone umgewandelt werden konnten:



¹⁾ W. Kuhn u. H. Martin, Z. physik. Chem. (A) 189, 317–326 [1941].

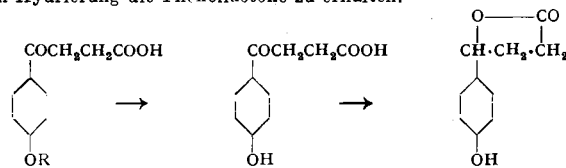
²⁾ Biochemic. J. 35, 91–121 [1941].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 2519–24 [1936].

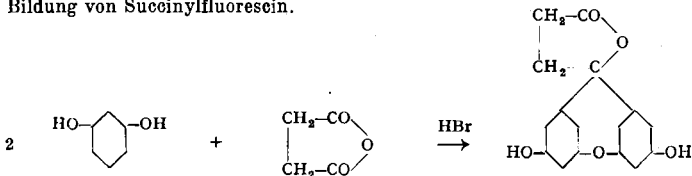
⁴⁾ Dissert. A. Albers-Kiel 1949.

⁵⁾ H. Martin, Z. f. Naturforsch. 4a, 28–37 [1949].

Bei der Anwendung auf mehrwertige Phenole ergab sich die Schwierigkeit, daß leicht unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Ringschluß eintrat so daß eine andere Methode gesucht werden mußte. Phenolläther lassen sich mit Hilfe von Aluminiumchlorid mit Bernsteinsäureanhydrid zu Phenollätherketobuttersäuren kondensieren, aus denen bei der Hydrierung die Phenollätherlactone entstehen. Beim Versuch, aus diesen die Phenolläthergruppe zu verseifen, verharzte das Reaktionsgemisch. Dagegen gelang es, die Phenollätherketobuttersäure aufzuspalten und durch Hydrierung die Phenollactone zu erhalten.



Bei der Verseifung der γ -Resoreindimethyläther- γ -ketobuttersäure, entstand neben der gewünschten γ -Resorein- γ -ketobuttersäure eine dunkelrotbraun gefärbte Substanz, die sich unter starker Fluoreszenz in Alkali löste. Der Succinyl-Rest war wieder abgespalten, da er in p-Stellung eine OH-Gruppe und in o-Stellung einen Substituenten hatte (s. Wanderungsregel, oben). Dieser Succinyl-Rest reagierte dann mit dem Resorein unter Bildung von Succinylfluorescein.



Die Resoreinketobuttersäure läßt sich nur schwer reduzieren, liefert aber schließlich das gesuchte Lacton. B. [VB 125]

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

30. 6./2. 7. 1949 Wiesbaden

Vom 30. 6.–2. 7. 1949 fand in Wiesbaden die diesjährige Hauptversammlung statt, auf der u. a. folgende Vorträge gehalten wurden:

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Über die Entstehung des Lignins und den Verholzungsvorgang.*

Schon lange wurde ein Zusammenhang zwischen Lignin und Coniferylalkohol vermutet¹⁾. Nunmehr ist es experimentell gelungen, aus Coniferylalkohol unter physiologischen Bedingungen (0,1proz. wäßrige Lösung, pH 7, Zimmertemperatur) durch Einwirkung von Pilzdehydrasen ein Dehydrierungspolymerisat darzustellen, das die Farb- und sonstigen Reaktionen des Lignins im Holze zeigt und in allen Eigenschaften dem von F. Brauns aus Fichtenholz isolierten nativen Lignin entspricht. Durch eine Säurebehandlung, wie sie bei der Cuproxamlignin-Herstellung angewandt wird, verliert es seine thermoplastischen Eigenschaften und seine Löslichkeit. Es gleicht dann in allen Eigenschaften dem Cuproxamlignin. Die Ligninbildung im Holze geht so vor sich, daß zunächst aus dem einheitlichen Ausgangsmaterial des Coniferylalkohols (der seinerseits aus dem Coniferin des Cambialsaftes stammt) durch die Dehydrierung die verschiedensten Abbauprodukte entstehen, die dann ein Mischpolymerisat – nämlich das Lignin – bilden. Bei dem Polymerisationsvorgang können chemische Bindungen zu Polysacchariden entstehen. Der Polymerisationsvorgang spielt sich in den Hohlräumen der Zellwand ab, die auf diese Weise von dem Lignin ausgefüllt werden.

H. HILF, Hamburg-Reinbeck: *Massenleistungen von Pappel und Weide und die Verwertungsaufgaben bei diesen schnellwachsenden Holzarten.*

Beide Holzarten eignen sich zum Anbau außerhalb des Waldes besonders gut. Bei der Weide ist bis jetzt nur die Verwendbarkeit zur Faserplattenherstellung, nicht aber in der Zellstoff- und Papier-Industrie untersucht. Die Zuwachsleistung bei Pappeln ist mit 15–25 fm/ha/Jahr um ein Mehrfaches höher als bei anderen Holzarten. Allerdings enthält ein fm nur 430 kg Holz. Es wurden eingehend die einzelnen Anbau-Arten beschrieben und der dabei jeweils anfallende Faserholz-Anteil berechnet. Im allem tritt dieser gegenüber dem Anfall an wertvolleren Holzsorten stark zurück. Nur bei Verwendung der Pappel als sog. Überwuchsholzart kann viel Faserholz erzielt werden. Mit den neuen Anbau-Methoden kann im bäuerlichen Betrieb ohne Beeinträchtigung der landwirtschaftlichen Nutzung eine beträchtliche Holz-Erzeugung erzielt werden, z. B. auf 16 ha Grasland ebensoviel wie in 5 ha Fichtenwald zusätzlich zur normalen Nutzung des Graslandes.

G. JAYME, Darmstadt: *Chemische Untersuchungen an Pappelholzern.*

Die chemische Zusammensetzung des Pappelholzes ist für die Zellstoffgewinnung günstig, da es weniger Lignin enthält als Fichten- oder Buchenholz, und dieses außerdem weniger hoch kondensiert ist, so daß beim Sulfataufschluß niedrigere Temperaturen eingehalten werden können, als z. B. bei Fichtenholz. Die Rohcellulose enthält weniger Pentosan als bei anderen Holzern. Mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Stoffe sind zwar in ziemlich großer Menge vorhanden, können aber durch richtige Führung

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 228, 325, 344 [1949].