

Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

Freiburg, am 8., 9. und 10. April 1954

Wie in den vergangenen Jahren, hatte Prof. Dr. *Staudinger*, Direktor des Staatlichen Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie, auch in diesem Jahre Fachkollegen des In- und Auslandes aus Industrie und Wissenschaft zu einem erweiterten makromolekularen Kolloquium vom 8. bis 10. April nach Freiburg eingeladen.

R. SIGNER, Bern: *Gewinnung und Eigenschaften von Thymonucleinsäure* (mit *R. Büller* und *P. Reist*).

Zur Isolierung von Desoxyribonucleinsäure aus Thymusdrüse wird: 1.) mechanisch zerkleinert unter Zusatz eines Fermentgiftes, 2.) extrahiert mit 1 mol. Kochsalzlösung, 3.) das Nucleoprotein durch Verdünnen auf m/6 Kochsalzlösung umgefällt, 4.) zerlegt durch Kochsalzsättigung, 5.) der Proteinanteil durch Filtration entfernt, 6.) das Natriumsalz der Thymonucleinsäure durch Alkoholfällung oder Dialyse und Gefriertrocknung gewonnen.

Die mechanische Zerkleinerung führt zu einer Denaturierung, so daß u. U. die Viscositätszahl der verd. Lösung des Endproduktes (in 10proz. Kochsalzlösung) bis zu 30 % niedriger wird als bei mechanisch kaum behandeltem Material. Im letzten Falle sinkt dagegen die Ausbeute an Nucleinsäure auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$. Rührt man reine Thymonucleinat-Lösungen heftig, so tritt ebenfalls ein Viscositätsabfall ein, doch steigt die Viscosität nach mehrtägigem Stehen wieder an. Bei konzentrierteren Lösungen (300 mg in 100 cm³ Lösung) steigt die Viscosität sogar bis über den Wert vor der mechanischen Behandlung. Harnstoff-Zusatz ändert praktisch die Viscositätszahl nicht. Votr. sieht darin eine Bestätigung der Auffassung, daß für die Gestalt der nativen Molekel eher die *Van der Waals*schen Kräfte zwischen den Heterocyclen als Wasserstoffbrücken-Bindungen verantwortlich sind. Der Viscositätsgang bei mechanischer Behandlung und das Verhalten in Harnstoff-Lösung lassen sich auf Grund des röntgenographisch abgeleiteten Doppelspiralmodells der Nucleinsäure verstehen.

G. SCHRAMM und *H. RESTLE*, Tübingen: *Darstellung einheitlicher höhermolekularer Peptide*.

Neue Ergebnisse der Kondensation des Alanyl-glycyl-glycine-methylesters werden mitgeteilt. Umsetzung der Kondensate mit Dinitrofluorbenzol, Anwendung der Papierchromatographie und Molekulargewichtsbestimmungen durch UV- und UR-Absorption ermöglichen die Charakterisierung der Reaktionsprodukte. In einem bei 110 °C durch 15 h Erhitzen dargestellten Kondensat konnten Polypeptide mit folgender Kettengliederzahl bestimmt werden: 3,6,9,12,15. Votr. widerlegt somit die Verdoppelungstheorie von *E. Pacsu*, wonach nur Polypeptide mit 3,6,12,24,48 u.s.f. Aminosäuren auftreten dürften. In einem anderen Kondensat (96 h bei 110 °C) konnten Polypeptide bis zur Kettengliederzahl 30 identifiziert werden. Gleichzeitig wurden cyclische Produkte gefaßt, bei denen es sich entgegen früher geäußelter Ansicht¹⁾ um Diketopiperazine handelt, deren Menge mit längerer Reaktionszeit zunimmt. Votr. diskutiert folgenden Mechanismus: Aufbau zu Polypeptiden verläuft schnell, Abbau zu Diketopiperazinen bis zu einem Gleichgewicht. Bei der Kondensation in Dimethylformamid und Zugabe von Basen tritt ebenfalls Abbau ein.

E. HUSEMANN, Freiburg i. Br.: *Über den fermentativen Abbau von Stärke und die Spezifität der stärkeabbauenden Fermente* (mit *E. Lindemann* und *E. Schupp*)²⁾.

E. STIRNEMANN, Basel: *Über den thermischen Abbau von Polymethacrylestern*.

Votr. untersuchte die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Polymethacrylaten von der Temperatur. Die Schlagbiegefestigkeit, Biegefestigkeit und Reißfestigkeit fallen besonders oberhalb 120 °C nach einigen Stunden bis ein bis zwei Tagen ab und nähern sich asymptotisch einem Minimalwert. Bildung von monomerem Methylmethacrylat findet bei diesen Temperaturen kaum oder nur in ganz unbedeutender Menge statt. Dennoch tritt ein bedeutender Viscositätsabfall unter gleichzeitiger Verbreiterung der Polydispersität auf. Votr. nimmt als Ursache keinen Kettenabbau vom Ende her an, sondern eine Spaltung in der Kette. Sauerstoff ist ohne Einfluß auf den Abbau.

CH. SADRON, *C. WIPPLER* und *H. BENOIT*, Straßburg: *Theoretische Untersuchungen der Lichtstreuung von makromolekularen Lösungen, die einem elektrischen Feld ausgesetzt sind*.

Qualitative Versuche mit in Äthylacetat gelösten Nitrocellulosen zeigen, daß auch Kettenmolekel-Lösungen eine Veränderung der Streuintensität aufweisen können, wenn sie einem elektrischen

Feld unterworfen werden. Die Wirkung ist umso größer, je größer das Molekulargewicht ist. Theoretische Formeln, welche die Berechnung dieser Veränderung für die verschiedenen Molekelmodelle erlauben: statistische Knäuel mit freier oder mit blockierter innerer Drehbarkeit, die entweder durch ein induziertes oder permanentes elektrisches Moment orientiert werden, wurden angegeben. Die Formeln zeigen, daß es experimentell möglich sein sollte, die Kategorie der untersuchten Molekel zu bestimmen, und weisen auf die Möglichkeit hin, die Orientierungs- und Deformierungsrelaxationszeit festzustellen.

G. NATTA und *P. CORRADINI*, Mailand: *Über besondere Kristallisations- und Orientierungserscheinungen in verschiedenen Polyäthylenen*.

Es wurden die kristallinen Strukturen verschiedener Typen linearer und verzweigter Polyäthylene und Polymethylene untersucht (Molgew. 10^5 bis 10^6). Die nach Ionenpolymerisation erhaltenen Polyäthylene und Polymethylene zeigen hohe Kristallinität und die rhombische Struktur des Paraffins. Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht (< 3000) sind vollständig kristallin (Kristallgröße 500–1000 Å), die mit höchstem Molekulargewicht enthalten einen prozentual geringeren kristallinen Anteil und kleinere Kristalle (300–400 Å). Die Untersuchung der verschiedenen Orientierung durch Folienbildung und Streckung ergab, daß bei gemäßigter mechanischer Beanspruchung die Kristalle, aber nicht die Molekeln zerbrechen, aus denen sie gebildet sind. Besonders am gestreckten Material wurde beobachtet, daß in gewissen Zonen die Zick-Zack-Linie des Paraffins (trans-Verbindung) mit der cis-Konfiguration isomerisiert. Diese Zonen zeigen verschiedene Orientierung, wenn das Produkt zu 50 oder zu 500 % gestreckt ist.

Radikalisch polymerisierte Produkte (vom Grad 0,1 bis Grad 7 gemäß der Bezeichnung der I.C.I.), die verzweigte Seitenketten enthalten, bestehen aus:

1.) einem rhombisch kristallinen Anteil, dessen Kristalle durch mechanische Beanspruchung gebrochen werden können; 2.) einem pseudoamorphen Anteil (kurze Büschel von Kettensegmenten mit pseudohexagonaler Struktur, Kettenabstand 4,9 Å); 3.) einem amorphen Anteil mit meistens größerem Abstand zwischen den Ketten, was auf Verzweigung zurückzuführen ist. Dieser letztgenannte Anteil ist in Polyäthylenen anzutreffen die auf etwa 14–15 C-Atome eine Äthyl-Seitenkette haben. Haben die Polyäthylen-Seitenketten eine mittlere Länge von 20 C-Atomen, dann findet man außer einem amorphen einen rhombisch kristallinen Anteil, bei dem die Kristalle größer (500 Å) als beim normalen Polyäthylen (350 Å) sind. Votr. schließt daraus, daß die Seitenketten an der Kristallinität teilhaben.

G. BIER, Frankfurt a. M.-Höchst: *Herstellung von Polymeren des Triäthylchloräthylens*³⁾.

H. KRÄSSIG, Freiburg: *Einige Fragen der Cellulose-Chemie*.

Untersuchungen am Tunicin (aus *Phallusia mammillata* Cuvier) und Tunicinnitrat (P 700–3600) ergaben: Molekulargewicht und Viscosität stehen in linearem Zusammenhang, der Proportionalitätsfaktor K_m ($8,82 \cdot 10^{-4}$ für Tunicinnitrat) ist praktisch der gleiche wie bei pflanzlicher Cellulose. Fraktionierung hydrolytisch abgebauter Tunicinnitrate ergab, daß offensichtlich auch im Tunicin in Abständen von etwa 500 Glucose-Einheiten Bindungen vorliegen, die gegen Hydrolyse empfindlicher sind als die normalen β -glucosidischen Verknüpfungen. Votr. schließt auf unverzweigt linearmakromolekularen Bau und Lockerstellen wie in pflanzlicher Cellulose.

Für den molekulardispersen Zustand der Cellulose in Lösung werden folgende Beweise angeführt. 1.) Vergleich der Grenzviscositäten verschieden hochmolekularer Cellulosen in Cuoxam (I) und Tetraäthylammoniumhydroxyd-Wasser (II), 2.) lineare Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität, 3.) geringe Änderung der in (II) gemessenen Grenzviscositäten zwischen 20 °C und 60 °C. Ein Unterschied des Lösungszustandes in Cuoxam und wäßriger Lösung quartärer Basen im Sinne von *Th. Lieser* wurde nicht gefunden.

Die Denitrierung von Cellulosenitrat (Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs) ist mit Kettenabbau verbunden. Der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) fällt nach der ersten Denitrierung steil ab, nach weiteren Nitrierungen und Denitrierungen langsamer. Der DP regenerierter Cellulosen (in Cuoxam) und ihrer Nitrate (in Aceton) stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein. Abbau wird durch Zusatz von Antioxydantien (Anilin, Hydrochinon) und p_H -Änderung nicht beeinflusst. In alkoholischer wäßriger Ammoniak

¹⁾ Z. Naturforsch. 3b, 218 [1948].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 482 [1954].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 285 [1954].

tritt keine Denitrierung, sondern der gleiche Abbau ein, wie bei Denitrierung mit alkoholisch wäßrigem Ammonsulfid. Vortr. folgert hieraus, daß vermutlich bei der Nitrierung gewisse Stellen anoxidiert werden, die gegen Abbau empfindlich sind.

P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, Utrecht: *Weitere Arbeiten über die Kleinwinkelstreuung der Cellulose-Fasern*⁴⁾.

Die Untersuchung der Kleinwinkel-Röntgenstreuung bei einer größeren Anzahl verschiedener Reyonfasern im trockenen und im wasserquollenen Zustand hat ergeben, daß die I (Θ)-Kurven mancher quelligen Fäden Biegepunkte und sogar deutliche Maxima aufweisen. Daraus wird geschlossen, daß beim Quellungsgrad 2 (Packungsdichte etwa 0,5) Partikelinterferenz und keine reine Guiniersche Partikelstreuung vorliegt. Die Maxima deuten weiter darauf hin, daß die streuende Submikrostruktur eine für Kunstfasern unerwartet große Regelmäßigkeit aufweist.

Um zu prüfen, ob man durch weitere Verdünnung des Systems (mittels höherer Quellung) den theoretisch leichter auszuwertenden Fall der reinen Partikelstreuung verwirklichen kann, wurden in bis 5 n LiOH-Lösungen quellige Fäden untersucht. Die Maxima bleiben bei maximaler Quellung ($q \sim 6$ in 3 n LiOH; Packungsdichte etwa 0,15) erhalten und verschärfen sich sogar noch etwas. Partikelinterferenz tritt also auch bei diesen hohen Quellungsgraden immer noch deutlich auf. Somit ist eine Auswertung der Kleinwinkel-aufnahmen von Cellulose-Fasern nach Guiniers Methode auch in den Fällen, wo direkte Anzeichen von Interferenz (Biegepunkte, Maxima) auf den Aufnahmen fehlen, nicht angängig. Die Auswertung ist dann bloß noch zu erhoffen unter Annahme eines spezialisierten Modelles, wie das des Lamellenpaketes (Kratky und Porod). Eine Auswertung auf dieser Basis ergibt eine mittlere Periode von 30–40 Å für trockene und von 50–75 Å für wasserquellene Reyonfasern (110 Å für quellige Ramie). Schon relativ geringe Veränderungen in der mittleren Schwankung der vorhandenen Periodizität bestimmen, ob Maxima in I (Θ) auftreten werden oder nicht. Die bedeutenden qualitativen Unterschiede in den Streukurven der verschiedenen Reyonsorten könnten dann einfach auf relativ geringfügige Unterschiede in der Regelmäßigkeit der Superstruktur zurückgeführt werden.

Übereinstimmend mit der Zunahme der Kristallinität der Reyonfaser bei milder Säurebehandlung wurde gefunden, daß nach mäßigem Angriff der Fasern mit Mineralsäuren unter Erhalt der Faserform die Kleinwinkelmaxima außerordentlich verschärfte werden und daß bei Fasern, die vorher kein solches Maximum aufweisen, sogar Kleinwinkelmaxima hervorgerufen werden können.

Die Erscheinungen sprechen zugunsten der von Kratky und Kast verteidigten Ansicht, daß die in den Cellulose-Fasern in der Form kristalliner Bereiche vorliegenden lokalen Verdichtungen als ziemlich scharf begrenzte Bezirke auftreten.

B. G. RANBY, Uppsala: *Über die Feinstruktur der nativen Cellulose-Fasern*.

Wenn native Cellulose mit verdünnter (nicht quellender) Mineralsäure hydrolysiert wird, reagieren die Stränge an bestimmten Stellen schneller und werden dort zerbrochen. Dabei entstehen kürzere, stäbchenförmige Partikel, die als hydrophobe kolloidale, wäßrige Sole peptisiert und untersucht wurden. Die mittlere Länge der Partikel (freigelegte Mizellen) ist ca. 500 Å für chemische Holz- und Baumwollcellulosen. Holzcellulose ohne Laugenbehandlung, Bakterien- und Baumwollcellulosen, Tiercellulosen (Tunicin) geben Partikel von verschiedener und größerer Länge. Die Elementarfibrillen der verschiedenen Cellulosen sind nicht identisch. Die des Holzes werden mit Natronlauge niedriger Konzentration (5–7 Gewichts %) als die der Baumwolle (7–9 %) mercerisiert. Dieser Effekt ist kein Effekt des Faserbaues.

Die Elektronenmikroskopie hat gezeigt, daß die Stränge als konzentrische, zylindrische Schichten in der sekundären Faserwand liegen. Nach Dispergierung der Fasern, z. B. mit Ultraschall in Wassersuspension, werden Fragmente von solchen Schichten als dünne Lamellen von parallelen Strängen isoliert. Die Primärwand der Faser enthält Cellulose-Stränge, die in allen Richtungen liegen.

A. PETERLIN, Ljubljana: *Einfluß des Lösungsmittels auf die optische Anisotropie der Makromolekel*.

Die Strömungsdoppelbrechung einer verdünnten, hochmolekularen Lösung ist gleich

$$\Delta n = \frac{4\pi}{5} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{3n} \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{kt} \cdot c \cdot [\eta] \cdot \eta \cdot q$$

mit q = Gefälle, $[\eta]$ = Viscositätszahl. Die aus den Meßwerten sich ergebende optische Anisotropie $\gamma_1 - \gamma_2$ der Einzelmolekel zeigt nach Messungen von Signer, Zwetkow, Frisman und Petrowa eine

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 350 [1953].

quadratische Abhängigkeit vom Brechungsindex des Lösungsmittels, wie sie nach der Theorie für starre Ellipsoide zu erwarten ist. Dem Mitarbeiter M. Copié ist es nun zu zeigen gelungen, daß man einen derartigen Zusammenhang auch aus einer genaueren Behandlung der Fadenmolekel ableiten kann, wenn man die optische Wechselwirkung der Fadenelemente berücksichtigt. Um jeden beliebig herausgegriffenen Kettenabschnitt bildet sich im statistischen Mittel eine axial symmetrische Verteilung der übrigen Kettenglieder, die einem nach außen immer dünner ausgefüllten Ellipsoid ähnelt. Man errechnet daraus für die Molekel mit dem Endpunktsabstand h unter Einführung des Brechungsindex der festen Substanz n und des Lösungsmittels n_0

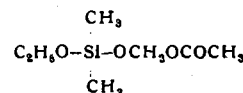
$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (a_1 - a_2) \cdot \frac{h^2}{R^3} + \left(\frac{3M}{4\pi e N_L} \right)^2 \cdot \frac{1}{R^3} \cdot \frac{(n^2 - n_0^2)^2}{n_0^2} \cdot h$$

Das erste Glied mißt die Eigenanisotropie, das zweite den Lösungsmiteleinfluß, der gerade die experimentell gefundene Abhängigkeit von $(n^2 - n_0^2)$ richtig wiedergibt. Es läßt sich so auch der Einfluß der starken Gestaltsänderung, wie sie besonders bei den Polyelektrolyten auftritt, gut erfassen.

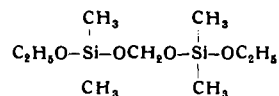
F. A. HENGLEIN, Karlsruhe: *Über Polyacetale des Formaldehyds mit Methylsilanolen* (nach Versuchen von P. Schmulder).

Bei der Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Methylenglycol tritt zwar Polyacetal-Bildung ein, jedoch erhält man keine genau zu definierenden Stoffe. Aus Methylenglycoldiacetat und Dimethyl-diäthoxysilan konnten mittels einer neuen katalytischen Umacetalisierungsmethode Diäthoxy-polymethyl-silyl-formale gewonnen werden; als Katalysator eignet sich Na-Äthylat. Die bei Temperaturen von 115–140 °C erhaltenen Reaktionsprodukte stellen ein Gemisch dar, das durch fraktionierte Hochvakuumdestillation aufgearbeitet wurde. Es wurden unter anderem folgende Stoffe erhalten:

Monoäthoxy-dimethylsilyl-methylenglycolacetat:



Tetramethyl-1,5-diäthoxy-disilylformal:



und Produkte bis zum Polymerisationsgrad 5 mit Formaldehyd-Gehalt von 15,6–22,4 %, sowie solche mit dem theoretisch zu erwartenden Endgehalt von 28,8 % im Destillationsrückstand (Öl- und Feststoffe, nicht aufgetrennt). Die Erzeugnisse haben Campher-ähnlichen Geruch und sind im neutralen Gebiet verhältnismäßig hydrolysebeständig (jedoch nicht im alkalischen und sauren). Beim Umsatz von Dimethyl-diäthoxysilan mit Methylenglycol-diacetat ergeben sich bei katalytischer Einwirkung von konz. H_2SO_4 und in Gegenwart von geringen Mengen Methyltriäthoxy- oder Tetraäthoxysilan gummiähnliche Silikonprodukte und als Reaktionsnebenprodukt Diäthylformal und Äthylacetat. Silikone lassen sich auch durch Einwirkung von Dialkyldialkoxysilanen auf Dialkyl-diacetoxysilane gewinnen. Die geschilderten Verfahren gestatten auch eine Ausweitung in dem Sinne, daß an Stelle von Formaldehyd-Derivaten solche von höheren Aldehyden und Ketonen mit bifunktionellen Silan-Komponenten umgesetzt werden.

H. BATZER, Stuttgart und G. FRITZ, Freiburg: *Über Polyester des Chinits*.

Zur Klärung der guten Fasereigenschaften des Terylens wurden von Edgar und Hill vor allem der Einfluß der p-Phenylen-Gruppierung herausgestellt. Die Untersuchungen des Vortr. an cyclaliphatischen Polyestern des cis- und trans-Chinits mit Dicarbonsäuren hoher Kohlenstoffzahl ergaben:

Zur Erzielung eines guten Faserbildungsvermögens und eines hohen Erweichungspunktes ist 1.) ein aromatisches System nicht notwendig, 2.) die Estercarbonyl-Gruppe muß nicht in direkter Nachbarschaft des cyclischen Teils stehen, 3.) der Symmetrie kommt besondere Bedeutung zu. Aus Viscositätsmessungen an fraktionierten Polyestern aus cis- bzw. trans-Chinit und Sebazinsäure einerseits, sowie aus cis- und trans-Hydroterephthalsäure und Octandiol andererseits ergab sich, daß die α -Werte ($Z\eta = K \cdot M^\alpha$) für die cis-Formen niedriger liegen als für die trans-Formen. Der gleiche Zusammenhang wurde an Polyestern der Fumar- und Maleinsäure beobachtet.

H. BATZER, Stuttgart: Über die Konstitutionsaufklärung linearer Polyester.

(Vgl. dieses Heft Seite 513).

W. KERN, R. GEHM, K. A. HEINROTH und M. SEIBEL, Mainz: Viskositätsmessungen an Derivaten des Quaterphenyls.

Aus p,p'-Dijod-diphenyl-Derivaten erhält man nach Ullmann, Wurtz-Fittig und Grignard seitenkettensubstituierte Polyphenyle bis zum Molegewicht 300 000. Die Produkte sind aber nicht linear gebaut, sondern verzweigt. Die Ullmann-Reaktion ergibt trotz der hohen Reaktionstemperatur bessere Produkte als die Grignard-Reaktion. Quaterphenyl-Derivate werden aus Monojod-diphenyl-Derivaten nach Ullmann und nach Grignard hergestellt und chromatographisch gereinigt. Es wurden in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedener Temperatur die Viskositäten gemessen, wobei eine von W. Mehren ausgearbeitete Methode der Serienphotographie angewandt wird. Die spezifische Viskosität ist fast unabhängig von der Konzentration, aber stark abhängig vom Lösungsmittel. Diese Abhängigkeit kann nicht auf eine veränderliche Molekelgestalt, wie bei Methylen-Ketten, sondern nur auf verschiedene Solvatation zurückgeführt werden. Die Ergebnisse werden mit denen an beweglichen Kettenmolekeln verglichen.

G. MEYERHOFF, Mainz: Die Eichung der Viskositätszahl durch Messungen mit der Ultrazentrifuge.

Die Viskositätszahl ist eine besonders wichtige Meßgröße, da sie es erlaubt, das Molekulargewicht einer makromolekularen Substanz zu bestimmen. Man erhält aus der Viskositätszahl $Z\eta$ jedoch nicht das Molekulargewicht direkt, sondern muß den zwischen diesen beiden Größen bestehenden Zusammenhang Eichmessungen entnehmen. Unter besonderer Berücksichtigung der Ultrazentrifuge werden die wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten einschließlich deren Vor- und Nachteile beschrieben. Der zwischen $Z\eta$ und den nach den verschiedenen Methoden gemessenen Molekulargewichten sich ergebende Zusammenhang wird für einige Kunststoffe und für Cellulosenitrate dargestellt. Hierbei zeigt es sich, daß dieser Zusammenhang mit dem von den verschiedenen Theorien der Viskosität berechenbaren nicht in Übereinstimmung zu bringen ist. Die Theorie verlangt, daß bei niedrigen Molekulargewichten $Z\eta$ proportional M , bei hohen Molekulargewichten proportional \sqrt{M} ist, während die experimentellen Ergebnisse eher ein umgekehrtes Verhalten zeigen.

G. V. SCHULZ und H.-J. CANTOW, Mainz: Normung der Viskositätszahl im Hinblick auf das Geschwindigkeitsgefälle.

Für viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen ist es nicht nötig, die Viskositätszahl auf den Geschwindigkeitsgradienten Null zu extrapolieren. Es wird empfohlen, die Viskositätszahl derart zu normieren, daß zur Messung bestimmte Kapillarradien verwendet werden. Dadurch wird jedem Lösungsmittel ein bestimmter Gradient (i. a. zwischen 0,5 und $1,5 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$) zugeordnet, und damit ist auch für jedes in diesem Lösungsmittel gemessene Polymere die „konventionelle Viskositätszahl“ eindeutig und reproduzierbar festgelegt. Eichkurven zur viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung sollten auf die konventionelle Viskositätszahl bezogen werden. Dies stimmt bei niederen Polymeren mit der Grenzviskositätszahl überein, weicht aber bei hohen Polymeren von letzterer merklich ab.

G. V. SCHULZ und M. MARX, Mainz: Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung nativer Cellulose.

Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Größe und der Größenverteilung der im nativen Pflanzenmaterial vorliegenden glucosidischen Ketten der Cellulose. Zur Gewinnung dieser Ketten wird das Pflanzenmaterial einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und mit 2proz. NaOH unterworfen und anschließend polymeranalog nitrirt. Die einzelnen Schritte des präparativen Verfahrens werden im Hinblick auf ihre mögliche Abbauwirkung durch Variation sämtlicher Versuchsbedingungen kontrolliert. Es wird gezeigt, daß das angewandte Verfahren die ursprünglich vorhandene Kettenlänge und Kettenlängenverteilung weitgehend unverändert läßt. Man bestimmt den Polymerisationsgrad viscosimetrisch nach Eichung der Viskositätszahl durch Messungen mit der Ultrazentrifuge.

Faserzellulosen (Baumwolle, Linters, Ramie, Chinagras, Flachs) bestehen im nativen Zustand aus Cellulose-Ketten mit Polymerisationsgraden zwischen 6500 und 8000. Ihre Verteilung ist sehr einheitlich. Primärzellulosen (Coleoptile und Wurzelspitzen, Bak-

terienzellulose) haben wesentlich niedrigere Polymerisationsgrade und sind uneinheitlicher. Zellstoffe aus Holz (Fichte, Buche) sind umso höhermolekular, je schonender aufgeschlossen wurde. Die höchsten Fraktionen schonend aufgeschlossener Holzcellulosen haben etwa die Kettenlänge der Faserzellulosen.

E. TROMMSDORF, Darmstadt: Über Perlpolymerisation.

Die Perlpolymerisation unterscheidet sich reaktionskinetisch nicht von der Polymerisation des unverdünnten Monomeren und wird als „wassergekühlte Blockpolymerisation“ gekennzeichnet. Für die Stabilität der Monomerentropfen ist die Grenzflächen-Spannung gegenüber dem Wasser verantwortlich zu machen. Ist diese hoch, dann verhalten sich die Tröpfchen wie elastische Bälle. Der wäßrigen Phase werden Suspensionsstabilisatoren oder Verteilungsmittel zugesetzt. Diese sollen eine Polymerisation über die wäßrige Phase sowie ein Zusammenfließen der polymerisierenden Tröpfchen und das Verkleben der Polymerisatrkügelchen verhindern. Die Menge bei organischen, makromolekularen Verteilern liegt bei etwa 0,005 % des Wassers (Gelatine, wasserlösliche Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, polyacrylsäure Salze), bei anorganischen Pulvern bei etwa 0,0001 % (Talkum, Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxyd). Der Perldurchmesser ist von der Größe der Teilchen abhängig. Bemerkenswert ist der häufig beobachtete Einschluss solcher Teilchen in die Mitte der Perlen. Im Reaktionsablauf und der Art der Reaktionsprodukte unterscheidet sich die Perlpolymerisation von der Emulsions-, Dispersions- und Fällungspolymerisation.

H. HOPFF, Zürich: Umsetzungsprodukte von Polyamiden.

Votr. untersuchte polymeranaloge Umsetzungen an Polyamiden. Bei der Reaktion mit Formaldehyd entstehen N-Methylol-Verbindungen, die z. B. beim Igamid durch Lagerung oder erhöhte Temperatur vernetzen. Die alkalisch abspaltbare N-Methylol-Gruppe wird nach Verätherung mit Alkoholen stabil gegenüber Alkalien. Im sauren Medium sind dagegen beide abspaltbar. Eine Methode zur Bestimmung der Methylol-Gruppe mit Chromotropsäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Polyamiden wurde ausgearbeitet.

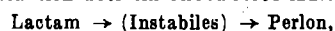
Die Umsetzung von Polyamid im festen Zustand mit Äthylenoxyd geht umso leichter je tiefer der Schmelzpunkt des Polyamids liegt. Ein bei 140 °C mit zwei Teilen Äthylenoxyd dargestelltes Produkt ist wasserlöslich und hat Emulgiervermögen. Propylenoxyd reagiert weniger energisch. Weiterhin wurde die Umsetzung von Polyamiden mit Glyoxal, Cyanurchlorid (in Eisessig), Phosgen (in Lösung bei 120 °C unter Druck ergab braune Produkte), Chlorkohlensäureester, Harnstoffchlorid und Acrylnitril behandelt und die Eigenschaften der Produkte besprochen.

R. BRILL, Brooklyn (N. Y.), z. Zt. Rom: Wasserstoff-Bindung in Polyamiden.

Es werden die Ergebnisse von Röntgen- und mechanischen Untersuchungen besprochen. Diese zeigen sehr eindeutig die Orientierung der Wasserstoff-Bindungen und deren Einfluß auf das mechanische Verhalten von Polyamiden. Ebenso dokumentiert sich die die Wasserstoff-Bindung auflockernde Eigenschaft des Wassers. Die Micellen sind in Richtung senkrecht zur Faserachse nicht isodimensional. Bei einer Breite von der Größenordnung 50–100 Å kann die Dicke erheblich kleiner sein.

A. MATTHES, Wolfen: Gang und Gleichgewicht der Caprolactam-Polymerisation.

Die Kinetik des Lactam-Umsatzes, die als Anzeichen für Polymerisation aufgefaßt wurde⁵⁾, kann auch dahin interpretiert werden, daß die Reaktion über ein Instabiles läuft:



wobei dieses Instabile möglicherweise identisch ist mit der Aminocapronsäure. Im Gegensatz dazu kann die Annahme einer gewöhnlichen Kondensation die Erscheinungen nicht erklären. Die nach den allgemeinen Regeln ableitbaren Formeln für Ketten-Gleichgewicht und Lactam-Gleichgewicht werden auch unter extremen Bedingungen erfüllt bei Benutzung einer Polymerisationsgradformel von der Gestalt

$$[\eta] - 0,04 = \frac{0,00976 \cdot P}{1 + 0,03538 \cdot \sqrt{P}}$$

die in Anlehnung an Peterlin aus den Loepelmannschen Messungen aufgestellt wurde.

—G. u. G. [VB 576]

⁵⁾ Makromol. Chem. 5, 197 [1950].