

A. SIPPPEL, Freiburg: Über eine Möglichkeit der Berechnung zwischenmolekularer Kräfte mit Hilfe von Dichtemessungen. Ein Beitrag zur Frage der Reichweite zwischenmolekularer Kräfte bei Cellulose.

Quellungsgrad und Löslichkeit von Cellulose in Natronlauge hängen unter anderem von der Stärke der Lauge ab. Nach Bartunek bildet Natronlauge, je nach Konzentration, verschiedene Hydrate, die verschieden stark mit der Cellulose in Wechselwirkung treten können. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Natronlauge zur Bildung höherer Hydrate führen. Gleichzeitig gelingt es, die Stärke der Bindung zwischen Wasser und gelösten Makromolekeln (z. B. Cellulose) zu bestimmen.

Es wird angenommen, daß sich das Lösungsmittel unter der Wirkung der von der Makromolekel ausgehenden Kräfte in Schalen um die Makromolekel anordnet. Aus der Kompressibilität des Lösungsmittels bzw. der „Schalendichte“ läßt sich der Druckgradient und daraus das Abstandsgesetz der Anziehung ausrechnen. Für Saccharose ergibt sich, daß eine sehr große Zahl von Wassermolekeln ziemlich fest gebunden ist. Dies ist auch insofern von Interesse, als die gestreckte Form von Makromolekeln mit der starken Ausbildung einer Solvathülle zusammenhängt.

J. SCHURZ, Graz: Beiträge zum Lösungszustand von verdünnten Viscose-Lösungen.

Die Fließkurve einer hochpolymeren Lösung weist bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgradienten (\hat{D}) einen Wendepunkt auf, dessen Wert nach einer Gleichung von dem Molekulargewicht

$$\hat{D} = \alpha \cdot M^{-\beta}$$

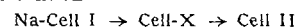
abhängen soll. (Nach einer Diskussionsbemerkung von Prof. Mark wurde diese Annahme mittlerweile theoretisch fundiert). Fließkurvenmessungen und Interpretationen an verdünnten Viscose-Lösungen ergaben, daß die Größe der gelösten Teilchen sehr von der Zusammensetzung der Viscose abhängt. Unter Umständen kann Verdünnung die Teilchengröße ungemein beeinflussen, in anderen Fällen fast gar nicht, je nach Zusammensetzung und Herstellung. Ebenso hängt die Teilchengröße deutlich vom NaOH-Gehalt ab in dem Sinne, daß bei etwa 8 % NaOH die Teilchengröße minimal ist. Hieraus ergibt sich, daß Viscose-Lösungen an sich nicht molekulardispers sind, man kann aber molekulardisperse verdünnte Lösungen herstellen. In den technisch verwendeten optimalen Viscosen dürfte ein recht guter Lösungszustand herrschen, d. h. die Teilchen sind stabil und große Assoziate sind nicht sehr häufig. Zuletzt wird gezeigt, wie man aus den Fließkurven von Viscosen Polydispersitäts-Kennkurven konstruieren kann, die ein gewisses Maß für die Häufigkeitsverteilung der Polymerisationsgrade darstellen.

G. JAYME und W. BERGMANN, Darmstadt: Über alkalische Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexlösungen (EWNN) und ihre Anwendung in der Cellulosechemie.

Das System Eisen-Weinsäure-Alkali wurde systematisch untersucht und seine Verwendungsmöglichkeit in der Cellulose-Chemie geprüft. Es gelang, eine Herstellungsverfahren für das Lösungsmittel zu entwickeln, die es gestattet, große Mengen in gewünschten Konzentrationsverhältnissen herzustellen. Dem System liegen, je nach den Konzentrationsbedingungen, zwei celluloselösende Komplexe zugrunde: Eisen(III): Weinsäure: Alkali = 1:1:1 und 1:3:6. Das erste System ergibt dunkelbraun gefärbte Lösungen und wurde noch nicht näher untersucht, dagegen ist das System im Verhältnis 1:3:6 mit Alkali-Überschuß (EWNN) ausführlich untersucht. Die Lösungen sind klar, grün und völlig geruchlos. Die erhaltenen Cellulose-Lösungen sind weitgehend unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Bisher wurden die Verwendungsmöglichkeiten von EWNN für morphologische Untersuchungen, Messung der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen, Fraktionierung von Zellstoffen und für DP-Messungen, für welche eine Vorschrift erarbeitet wurde, geprüft.

B. PHILIPP, Teltow-Seehof: Kinetische Untersuchungen zur Faserxanthogenat-Bildung mit CS_2 und COS in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Alkalicellulose.

Für die homogene Umsetzung von CS_2 und COS mit NaOH einerseits, niedermolekularen Alkoholen andererseits, wird für alle vier Reaktionen ein analoger geschwindigkeitsbestimmender Primärschritt, nämlich die bimolekulare Umsetzung von OR^- bzw. OH^- mit CS_2 bzw. COS angenommen. Dabei laufen die Hydrolyse mit Hydroxyl-Ionen und die Xanthogenat-Bildung mit Alkoholat-Ionen sehr wahrscheinlich unabhängig voneinander ab. Die um Zehnerpotenzen höhere Umsetzungsgeschwindigkeit von COS im Vergleich zu CS_2 wird in erster Linie auf einen Unterschied in den Aktivierungsentropien zurückgeführt. Für die Xanthogenat-Bildung aus technischer Alkalicellulose ergab die direkte gasanalytische Untersuchung der Faserxanthate mit CS_2 -Überschuß maximale γ -Werte von 85–90, mit COS-Überschuß von ca. 80. Der zeitliche Verlauf der CS_2 -Xanthatbildung und -Zersetzung konnte durch eine Folgereaktion



dargestellt werden. Maßgebend ist dabei die Menge der chemisch gebundenen Natronlauge. (Na-Cell I als stöchiometrische Verbindung $1\ C_6:1NaOH$), während bei der ca. 300mal rascher verlaufenden COS-Xanthogenierung zwischen 0 und $-20^\circ C$ und einem COS-Druck von 1 atm offenbar in erster Linie Diffusionsvorgänge bestimmend sind. Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes mit CS_2 von der Tauchlaugenkonzentration wie auch der Vergleich verschiedener Celluloseausgangsmaterialien lassen auf eine wesentlich raschere Xanthogenierung der wenig geordneten Bereiche gegenüber den Bezirken strenger kristalliner Ordnung schließen. [VB 957]

Neuere Fortschritte in der Gelatine- und Leimforschung

1. bis 5. Juli 1957 in Cambridge

Auf dieser internationalen Diskussionstagung, veranstaltet von der British Gelatin and Glue Research Association wurden in 39 Vorträgen folgende Probleme behandelt: Strukturbestimmung an Kollagenfasern aus Röntgenbeugungsaufnahmen, mikroskopische Struktur der Kollagenfasern, Biogenese, chemische und physikalische Eigenschaften des löslichen Kollagens, Polykondensationsprodukte aus Prolin und Oxyprolin, Vorgänge beim Übergang von Kollagen in Gelatine, Zusammensetzung der Kollagene verschiedener Tierarten, chemische und physikalische Eigenschaften der Gelatine, Vorgänge bei der Gelbildung, Gerbung von Gelatine, Wirkung von Gelatine als Schutzkolloid, Verwendung von modifizierter Gelatine als Ersatz für Blutplasma.

Aus den Vorträgen:

Über die Struktur des Kollagens berichteten A. Rich und F. H. C. Crick sowie R. E. Burge, P. M. Cowan und S. McGavin. Röntgenbeugungsaufnahmen und IR-Daten lassen sich durch zwei Modelle beschreiben, die aus drei spiralförmigen Peptidketten aufgebaut sind (Linksschraube mit drei Aminosäure-Resten pro Windung). Diese Ketten sind um eine gemeinsame Achse spiralförmig gewunden (Rechtsschraube mit wesentlich größerer Steigung). Die Hauptunterschiede der beiden Modelle sind die Art der Wasserstoff-Bindungen und der für die Seitenketten der Aminosäuren verfügbare Raum. Bevorzugt wird dasjenige (Kollagen II), bei der jeder dritte Rest Glycin sein muß und bei der die OH-Gruppen des Oxyprolins Wasserstoff-Bindungen zu benachbarten Dreierketten eingehen können. Von den insgesamt möglichen Wasserstoff-Bin-

dungen werden für den Zusammenhalt innerhalb der Dreierketten $1/3$ ausgenutzt.

In den Vorträgen über die Biogenese des Kollagens wurde von D. S. Jackson gezeigt, daß die Faserbildung außerhalb der Fibroblasten aus einer löslichen Vorstufe geschieht. Aus der Messung der Einbaugeschwindigkeit von ^{14}C -Glycin ergab sich, daß zunächst ein in Neutralsalzlösungen lösliches Kollagen gebildet wird, das dann in citrat-lösliches und später in unlösliches Kollagen übergeht. S. Fittón, D. S. Jackson und R. H. Smith untersuchten die Kollagenbildung und den Einbau von Prolin und Oxyprolin in Gewebekulturen von Osteoblasten. Der Gehalt von Oxyprolin erreichte einen konstanten Wert noch bevor Bildung von Fibrillen einsetzte. Wie aus Untersuchungen mit ^{14}C -Prolin hervorging, wird das Oxyprolin aus Prolin gebildet. Da zugesetztes inaktives Oxyprolin den Einbau von markiertem Oxyprolin nicht beeinflusst, wird angenommen, daß bereits gebundenes Prolin zu Oxyprolin oxydiert wird.

Fünf Arbeiten beschäftigten sich mit den löslichen Kollagenen. P. Doty und T. Nishihara stellten für das citrat-lösliche Kollagen der Kälberhaut ähnliche Eigenschaften fest, wie sie das lösliche Schwimmblasenkollagen hat¹⁾. Es handelt sich um stabförmige Teilchen ($3300 \times 13,5 \text{ \AA}$; Molekulargew. 360 000). Ähnlich wie für die Schrumpfungstemperatur der unlöslichen Kollagene besteht für die Denaturierungstemperatur der löslichen Kollagene ein enger Zusammenhang mit dem Oxyprolin-Gehalt. Bei der Denaturierung wird gleichzeitig die starre Form der Fibrillen

¹⁾ H. Boedtker u. P. Doty, J. Amer. chem. Soc. 78, 4267 [1956].

(Viscositätsänderung) und die räumliche Ordnung (Änderung der optischen Drehung) aufgehoben. Gleichzeitig tritt eine Aufspaltung in zwei Komponenten ein. Diese Aufspaltung in zwei Komponenten wurde auch von V. N. Orekhovich und V. O. Shpikiler beobachtet, die über die Denaturierung des citrat-löslichen Kollagens mit Harnstoff berichteten.

Über den Abbau von Ichthyocoll durch Oxydation mit H_2O_2 und Cyanoferat(III) sowie durch Kollagenase berichteten S. Seifler, P. M. Gallop und E. Meilman. Der oxydative Abbau (pH 7,0 bei 20 und 37 °C) führt zu einer Spaltung der Peptidketten, wobei vermutet wird, daß der Angriff hauptsächlich am Oxyprolin geschieht. Außerdem wurden noch Formaldehyd, Ammoniak und mit Ehrlichs Reagenz reagierende Substanzen nachgewiesen. Für den enzymatischen Abbau wurde Kollagenase aus *Clostridium histolyticum* verwendet, die durch Adsorption an Ichthyocoll und anschließende Spaltung des Substrats durch das Enzym und Entfernung der Spaltprodukte durch Dialyse gereinigt wurde. Das Enzym war nur gegenüber Kollagen und Gelatine aktiv, dagegen nicht gegenüber Casein, Hämoglobin und niedere Peptide. Beim Abbau des Ichthyocolls wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Viscositätsabnahme zunächst wesentlich größer war, als die Änderung der optischen Drehung. Das wird darauf zurückgeführt, daß zunächst Bruchstücke gebildet werden, die zwar ein wesentlich kleineres Achenverhältnis haben als das Ausgangsmaterial, bei denen jedoch die Schraubenkonfiguration noch erhalten ist.

G. Stainsby und A. Courts untersuchten das Molekulargewicht von Gelatinefraktionen durch Streulichtmessung und Bestimmung der N-Aminosäuren. Dabei wurde gefunden, daß das Molekulargewicht der hochmolekularen Fraktionen auf Grund der Streulichtmessung bis zu sechs mal größer ist als die mittlere Kettenlänge. Es wird vermutet, daß in der Gelatine Molekeln vorkommen, die aus mehreren, durch kovalente Bindungen verknüpften Ketten bestehen. Bei Knochengelatine lagen Anzeichen dafür vor, daß in den niedermolekularen Fraktionen Molekeln ohne freie α -Amino-Gruppe vorkommen.

Über Polymerisate des Prolins und Oxyprolins sowie über Copolymerisate von Prolin, Oxyprolin und Glycin berichteten E. R. Blout und G. D. Fasman sowie J. Kurtz, A. Berger und E. Katchalski. Hochmolekulares Poly-L-Prolin, hergestellt durch Basenpolymerisation des N-Carbonsäureanhydrids, existiert in zwei Formen, die sich in IR-Spektrum, optischer Drehung, Löslichkeit und Viscosität unterscheiden. Die zunächst gebildete Form I (unlöslich in Wasser, schwach linksdrehend) geht irreversibel in Form II (löslich, stark rechtsdrehend) über. Auf Grund der IR-Daten wird angenommen, daß in II trans-Imid-Gruppen vorliegen, während I ein Gemisch von cis- und trans-Imid-Gruppen enthält. Die von Katchalski und Mitarbeitern untersuchten Polymerisationsprodukte des O-Acetyloxyprolins zeigten ebenfalls eine auf Konfigurationsänderungen zurückzuführende Mutarotation, die jedoch reversibel war. Copolymerisate von L-Prolin und Glycin zeigten gelbildende Eigenschaften.

In den Vorträgen über die Kollagen-Gelatine-Umwandlung konnte A. Courts zeigen, daß diese Umwandlung nach voraus-

gegangener Alkalibehandlung nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch eine Aufspaltung der Wasserstoff-Brücken durch Lösungen bestimmter Salze (Na-Salizylat, KSCN u. a.) bei 18 °C möglich ist. Die Spaltung der Peptidketten bis zu einem Molekulargewicht von etwa 60000 findet dabei praktisch nur während der Alkalibehandlung statt. Wie aus dem Vortrag von K. Heyns und G. Legler über N- und C-endständige Aminosäuren der Gelatine hervorging, sind an den dabei gespaltenen Bindungen hauptsächlich die Carboxyl-Gruppen der β -Oxyaminosäuren und der Amino-dicarbonsäuren beteiligt, deren Bindungen etwa viermal schneller gespalten werden als die der anderen. Über die Kollagen-Gelatine-Umwandlung im sauren Medium und ihre Beeinflussung durch Neutralsalze berichteten A. Kuntzel, N. Cars und E. Heidemann. A. Veis und Mitarbeiter untersuchten sauer hergestellte Gelatine durch Titration, Lichtstreuung und Elektrophorese. Es wurde gezeigt, daß diese Gelatine im Gegensatz zur statistisch geknäuelten alkalisch hergestellten Gelatine aus mehreren, wahrscheinlich durch kovalente Bindungen zusammengehaltenen Ketten besteht, die in Lösung eine nicht statische Form haben. Auch der isoelektrische Punkt ist hier in Bezug auf die Lichtstreuung kein ausgezeichneter Punkt und fällt auch nicht mit dem isoelektrischen Punkt zusammen.

In den Vorträgen über die Zusammensetzung der Kollagene berichtete M. R. Watson über die Kollagene der Wirbellosen. Von diesen zeichnen sich die der Regenwürmer durch einen besonders hohen Oxyprolin-Gehalt bei niedrigem Prolin-Gehalt aus, zeigen aber nicht typische 640 Å-Periodizität des gewöhnlichen Kollagens. Andere Kollagene (aus Schwämmen und Seegurken) hatten einen wesentlich niedrigeren Oxyprolin-Gehalt als normales Kollagen. Ein Zusammenhang zwischen Oxyprolin-Gehalt und Schrumpfungstemperatur wie bei den Kollagenen der Wirbeltiere besteht hier nicht.

Die Vorträge des letzten Tages beschäftigten sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gelatine, ihrer Modifikation und mit anwendungstechnischen Problemen. Über die Wirkung von Gelatine als Emulsionsstabilisator und als Schutzkolloid berichteten A. M. Kragh sowie P. Davis. Die letztgenannte Wirkung ist sehr stark vom Gehalt an Guanido-Gruppen abhängig, der auch für die Erstarrungsgeschwindigkeit von Gelatinelösungen von Bedeutung ist, wie von J. W. Janus gezeigt wurde. Die Vorgänge bei der Gelbildung untersuchten D. Bourgoin und M. Joly, die auf Grund von Messungen der Viscosität und Strömungsdoppelbrechung fanden, daß dem Erstarren mehrere stufenweise Änderungen der rheologischen Eigenschaften vorausgehen. J. Pouradier und A. M. Venet sowie T. Tachibana, K. Inokuchi und H. Kakiyama berichteten über die Gerbung von Gelatine, wobei Aldehyde, Chromsalze und pflanzliche Gerbstoffe untersucht und in ihren Unterschieden diskutiert wurden. Der Vortrag von D. Tourtelotte und H. E. Williams beschrieb die Verwendung von modifizierter Gelatine als Ersatz für Blutplasma. Durch Umsetzung der Gelatine mit Bernsteinsäureanhydrid und Fraktionierung wurde ein Produkt erhalten, das in Bezug auf isoelektrischen Punkt, Viscosität und Gelbildung den Anforderungen entsprach. [VB 966]

Rundschau

Leukämie und ionisierende Strahlung ist das Thema einer Übersicht von E. D. Lewis. Überlebende der Atombombenexplosionen von Hiroshima und Nagasaki wurden statistisch erfaßt unter Berücksichtigung ihrer Entfernung vom Detonationspunkt. Die Verringerung der Zahl der Leukämie-Fälle mit Zunahme des Abstandes ist offensichtlich. An Spondylitis-Kranken (Spondylitis-Erkrankung der Wirbelsäule), die Therapiebestrahlungen durchmachten, wurde deutliches Ansteigen des Vorkommens von Leukämie mit der Höhe der Dosis beobachtet. Bei Personen, die als Kinder wegen Thymusdrüsen-Hypertrophie bestrahlt worden waren, ergab sich ebenfalls eine über dem Normalen liegende Häufigkeit von Leukämiefällen. Für Radiologen fand man eine erheblich vergrößerte Häufigkeit von Leukämie als Todesursache. Aus Untersuchungen an der Bevölkerung von Brooklyn wird gefolgert, daß 10–20 % der normalerweise auftretenden Leukämiefälle auf die natürlichen ionisierenden Strahlungen zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse wird der Fall des ^{90}Sr diskutiert und abgeschätzt, daß ein konstanter Pegel von $0,1 \mu\text{C } ^{90}\text{Sr/kg Ca}$ zu einer Vermehrung der z. Z. beobachteten Leukämiehäufigkeit in USA um 5–10 % führen würde. Im Mittel ergibt sich mit einer Genauigkeit bis auf einen Faktor 3 als Wahrscheinlichkeit für strahlungsinduzierte Leukämie für das Individuum $2 \cdot 10^{-6}$ pro rad und Jahr. (Science [Washington] 125, 965 [1957]). —Sn. (Rd 780)

Die Isotopenanreicherung beim langsamen Eindampfen von Wasser untersuchten L. Knop und F. Stern, wobei sie jeweils 4,5 l verschiedener Wasserproben in einem im Freien stehenden flachen Trog unter möglichst gleichen Bedingungen ohne Zufuhr künstlicher Wärme bis auf einen Rest von 2,5 % des ursprünglichen Ansatzes verdampfen ließen. An sorgfältig gereinigten Proben wurde durch Vergleich mit einem Standard-Wasser bekannter Isotopenzusammensetzung zunächst die pauschale Dichteänderung gemessen, die auf einer Änderung des Gehaltes an D, ^{17}O und ^{18}O beruht. Danach wurden die Wasserproben durch Einleiten von SO_2 in ihrem ^{17}O - und ^{18}O -Gehalt „normalisiert“, wodurch sich die Änderung des Deuterium-Gehaltes sowie des ^{17}O - und ^{18}O -Gehaltes getrennt bestimmen ließen¹⁾. Es wurden Leitungswasser, Meerwasser, Leitungswasser mit Salzzusätzen (künstliches Meerwasser) und eine an Deuterium angereicherte Probe aus einer Destillationsanlage untersucht. Unabhängig von der Herkunft und vom anfänglichen Deuterium-Gehalt, der beim Meerwasser geringfügig ($\approx 3\%$) und bei der aus der Destillationsanlage stam-

¹⁾ L. Knop u. J. Kristan, Reports J. Stefan Inst. 3, 141 [1956]. In dieser Arbeit teilen die Autoren u. a. auch das Ergebnis einer Bestimmung des Deuterium-Gehaltes in einer Reihe von Wasserproben mit, die aus verschiedenen technischen Prozessen, Meer-salinen usw. stammen. In keinem Fall wurde eine über 15 % des Standardwertes (0,0148 Mol. %) hinausgehende Deuterium-Anreicherung gefunden.