

Linie aus nach oben, so begegnet man den zweiachsigen Doppelbrechungszuständen: die Punkte konzentrieren sich innerhalb der Zone immer mehr in einer Richtung zu einem elliptischen Schwarm, der schließlich kreisförmig wird. Hier ist die Orientierung rotationssymmetrisch um die Längsachse geworden (axiale Orientierung) und längs der Hypotenuse des Dreiecks findet man Zustände mit einachsiger Doppelbrechung. In einer Spalte des in Abb. 4 gezeichneten Netzes bleibt also die Orientierung in bezug auf die Normale gleich, $\sin^2\zeta$ konstant, während die Orientierung in bezug auf die Längsrichtung besser wird, wobei $\sin^2\zeta$ abnimmt. Geht man auf der rechten Kathete des Dreiecks in Abb. 6 nach oben, so zieht sich der große Kreis zu einem Kreisbogen zusammen, und schließlich bleibt nur ein Punkt auf der Kugel übrig, der zugleich der Endpunkt der Axialorientierung ist. In diesem Zustand ist $\sin^2\zeta = 0$, d.h. die Ketenelemente sind alle vollkommen parallel zur Längsrichtung orientiert: die „ideale Faserorientierung“.

Wie bereits bemerkt wurde, ist in einer Spalte sowohl die Differenz $n_{iso} - n_x$ als auch $\sin^2\zeta$ konstant. Die auf der rechten Kathete befindlichen Kugeln stellen also sowohl für die planaren und axialen Zutsände als auch für die Übergangszustände ($0 < \sin^2\zeta < 1$) die höchst erreichbare Orientierung dar.

Wenn wir annehmen, daß der Maximalwert der Doppelbrechung der Fasern

$$(\Delta n_N)_{max} = M \quad (11)$$

dann folgt, daß

$$\frac{1}{2} (\Delta n_L - \Delta n_Q)_{max} = \frac{1}{2} M \quad (12)$$

und wegen Gl. (7)

$$(n_{iso} - n_x)_{max} = \frac{1}{3} M \quad (13)$$

9. Schluß

Wir haben uns in dieser Untersuchung auf die Doppelbrechung beschränkt. Unsere Absicht war, daraus in bezug auf die optische Anisotropie von Folien und Fasern größeren Nutzen zu ziehen.

Die in der Einleitung erwähnten Erwartungen konnten noch nicht ganz realisiert werden; als nächsten Schritt planen wir eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und den anisotropen mechanischen Eigenschaften von Folien. Als Beispiel dafür kann die Arbeit von Wilson [11] genannt werden. Unsere Betrachtungen über die spannungsoptischen Aspekte und die Orientierungszustände können unzweifelhaft ausgedehnt und vervollkommen werden, da die Doppelbrechung allein kein vollständiges Bild von der Deformation und Orientierung geben kann. Es wird aber nicht möglich sein, die verhältnismäßige Einfachheit unserer Darstellung aufrechtzuerhalten, wenn auch die Resultate anderer Methoden zum Messen der Molekularorientierung berücksichtigt werden. Dies ergibt sich z.B. aus einer Veröffentlichung von Stein [12].

Der Autor dankt der Direktion des Zentralen Forschungsinstituts der A.K.U. und Konzerngesellschaften für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 198]

[11] N. Wilson, J. polymer Sci. 43, 257 (1960).

[12] R. S. Stein, J. polymer Sci. 50, 339 (1961).

Eine neue Verteilungsfunktion und ihre Anwendung auf verschiedene Wissenschaftsbereiche[*]

VON DR. A. SIPPEL UND DR. E. HEIM

FORSCHUNGSLABORATORIUM DER DEUTSCHE RHODIACETA AG., FREIBURG I. BRSG.

Die Abnahme der Individuenzahl in Kollektiven verschiedener Art (Zerfall von Radioisotopen, Zerstörung von Prüfkörpern bei der Materialprüfung, Sterben von Lebewesen, Abnahme von Monomeren bei der Polykondensation u. a.) ist bisher auf mathematisch verschiedene Weise zu behandeln versucht worden. Es wird gezeigt, daß sich eine einfache mathematische Funktion zur Beschreibung der Vorgänge in allen genannten Fällen eignet. Auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie kann sie zur Ermittlung der Verteilung des Polymerisationsgrades in Polykondensaten und zur Berechnung von Verteilungen des Substitutionsgrades bei der partiellen Substitution von Hochpolymeren benutzt werden.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß ein Kollektiv auf zweierlei Art zerstört werden oder altern kann [1]: trägt man die Anzahl N der nach der Zeit t noch überlebenden Individuen gegen die Zeit auf, so verlaufen die Kurven entweder exponentiell oder S-förmig. Wenig später konnten wir am Beispiel der zer-

[*] Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 11. April 1962 in Bad Nauheim.

[1] A. Sippel, Melland Textilber. 41, 1389 (1960).

störenden Prüfung der Querfestigkeit von Textilfasern zeigen, daß beide Arten der Zerstörung lediglich Grenzfälle einer lückenlosen Folge möglicher Zerstörungsarten sind, die sich in dem von uns untersuchten Beispiel durch die Wahl der Belastung realisieren ließen [2]. Auf der Suche nach einer mathematischen Beziehung, welche die Beschreibung aller aus derartigen Untersu-

[2] A. Sippel u. E. Heim, Chemiefasern 11, 116 (1961); Z. ges. Textilind. 64, 6 (1962).

chungen resultierenden Verteilungen gestatten würde, gelangten wir schließlich zu der Gleichung

$$N = N_0 e^{-At^b} \quad (1)$$

in der N_0 die Zahl der zu Beginn des Versuches vorhandenen und N die Zahl der nach der Zeit t noch überlebenden Individuen ist; A und b sind Konstanten, auf deren Bedeutung später eingegangen wird. Diese im Zusammenhang mit einem speziellen Problem entwickelte Gl. (1) erwies sich als vielseitig anwendbar, indem sich mit ihrer Hilfe verschiedenartige Probleme der Materialprüfung, der Biologie, der Pharmakologie und nicht zuletzt der makromolekularen Chemie behandeln ließen.

Zur Ableitung der Gl. (1) geht man von einer rein exponentiellen Verteilung aus, wie sie vom radioaktiven Zerfall oder von der kinetischen Behandlung monomolekularer Reaktionen her bekannt ist. Die Verminderung von N in Abhängigkeit von t wird dann durch die Beziehung

$$N = N_0 e^{-At} \quad (2)$$

beschrieben, in der A die Reaktionsgeschwindigkeits- bzw. die Zerfallskonstante ist. Gl. (1) ergibt sich aus Gl. (2) letztlich auf Grund der Annahme, daß der Exponent von t nicht in allen Fällen gleich Eins zu sein braucht, sondern vielmehr in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen auch höhere Werte b annehmen kann. Eine mögliche Begründung für diese Annahme ergibt sich aus einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, die J. Jeans [3] zur Ableitung der Gl. (2) anstelle, und der das Bild des ungezielten Beschusses zugrunde liegt. Nimmt man nämlich an, daß nicht der erste, sondern erst der b -te Treffer ein Individuum zerstört, so führt dies in der Tat auf die Gl. (1) und damit auf die physikalische Bedeutung der Konstante b .

Unter „Treffer“ braucht dabei nicht unbedingt das Auftreffen eines von außen kommenden Geschosses verstanden zu werden. Ebenso gut kann das Zusammentreffen günstiger Bedingungen im Innern der Teilchen auf dasselbe Zerfallsgesetz führen, sofern ein einmaliges Zusammentreffen dieser Umstände zum Zerfall führt.

Die mathematische Ableitung der Gl. (1) sei für den Fall, daß die Zahl der zur Zerstörung erforderlichen Treffer gleich zwei ist, kurz skizziert. Wir [4] schreiben Gl. (2) als:

$$N = N_0 [1 - A t]^2 \quad (3)$$

A bedeutet nunmehr die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Individuum zu Beginn des Beschusses innerhalb der Zeiteinheit getroffen wird und damit aus dem weiteren Geschehen ausscheidet. Für den Fall, daß zwei Treffer erforderlich sind, tritt an die Stelle des konstanten Betrages A der zeitabhängige Ausdruck $1 - e^{-At}$, der denjenigen Anteil der Individuen darstellt, die bereits einmal getroffen wurden, und die allein für eine Zerstörung durch einen weiteren Treffer in Frage kommen. Man erhält so die Gleichungen

$$N = N_0 [1 - (1 - e^{-At})]^2 \quad (4)$$

$$N = N_0 e^{-At^2}$$

Für den allgemeinen Fall, daß b Treffer zur Zerstörung eines Individuums notwendig sind, erhält man auf Grund der gleichen Überlegung die Gl. (1):

Durch doppeltes Logarithmieren folgt aus Gl. (1):

$$\ln [\ln(N_0/N)] = \ln A + b \cdot \ln t \quad (5)$$

[3] J. Jeans: Der Weltenraum und seine Rätsel. Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart-Berlin 1930, S. 42.

[4] A. Sippel, Kolloid-Z. 112, 80 (1949); 127, 79 (1952); Z. Naturforsch. 4a, 179 (1949).

Gl. (5) besagt, daß man eine Gerade erhält, wenn man den doppelten natürlichen Logarithmus des Quotienten N_0/N gegen den natürlichen Logarithmus der Zeit aufträgt [4a]. Die Neigung dieser Geraden ist zahlenmäßig gleich dem Wert b , der angibt, wie oft die günstigen Umstände zusammentreffen müssen, bis ein Individuum zerstört wird. Der Ordinatenabschnitt ist gleich $\ln A$. A ist gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Individuum zu Beginn des Versuches innerhalb der Zeiteinheit b -mal getroffen wird. Sind mehrere Treffer erforderlich, so kann man – gemäß der Regel, daß bei gekoppelten Ereignissen die Einzelwahrscheinlichkeiten miteinander zu multiplizieren sind – α^b schreiben, wenn b die Anzahl der erforderlichen Treffer und α derjenige Wert ist, den A für $b = 1$ annimmt.

Sollen Vorgänge miteinander verglichen werden, die mit verschiedenen b -Werten ablaufen, so ist außerdem zu berücksichtigen, daß bei b erforderlichen Treffern b Zeitschritte bis zur Ausschaltung eines Teilchens zu durchlaufen sind, und demzufolge in Gl. (1) t durch t/b zu ersetzen ist. Damit gehen die Gleichungen (1) und (5) in die endgültige Form

$$N = N_0 \cdot e^{(\frac{\alpha}{b})^b t} \quad (6)$$

oder

$$\ln [\ln(N_0/N)] = \ln \left(\frac{\alpha}{b} \right)^b + b \ln t \quad (7)$$

über, denen man entnimmt, daß die Größe A in Gl. (1) die allgemeine Form

$$A = \left(\frac{\alpha}{b} \right)^b \quad (8)$$

hat. Bei Kenntnis von A und b , die aus der graphischen Darstellung gemäß Gl. (5) entnommen werden können, läßt sich α nach Gl. (8) berechnen.

Im folgenden zeigen wir an Hand einiger Abbildungen Anwendungsbeispiele für die neuen Gleichungen (1) oder (6).

1. Zerstörende Werkstoffprüfung

In Abb. 1 ist das Ergebnis der zerstörenden Zugfestigkeitsprüfung von 600 gleichartigen Textilfäden gemäß Gl. (5) aufgetragen. In Abb. 2 ist in gleicher Weise das

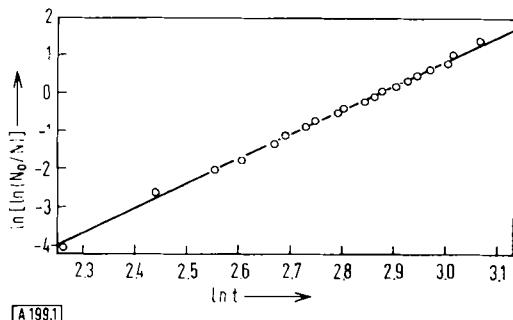


Abb. 1. Reißdauer t bei (pro Zeiteinheit) konstant zunehmender Dehnung. Material: Nylon 20 den. Auftragung der Meßwerte gemäß Gl. (5), t Zeit [sec].

[4a] Nach der Drucklegung wurde uns eine Arbeit von K. Stange, Mitteilungsbl. math. Statistik 113 (1955), bekannt, der empirisch zur gleichen Verteilungsfunktion gelangte, ohne eine physikalische Deutung oder Ableitung zu geben.

Ergebnis einer zum Bruch führenden periodischen Wechselbeanspruchung von Textilfäden auf Knickscheuerung dargestellt. Beide Abbildungen zeigen, daß die Meßwerte ausnahmslos der Gl. (5) und damit auch der Gl. (1) gehorchen. Es ist jedoch bemerkenswert und für

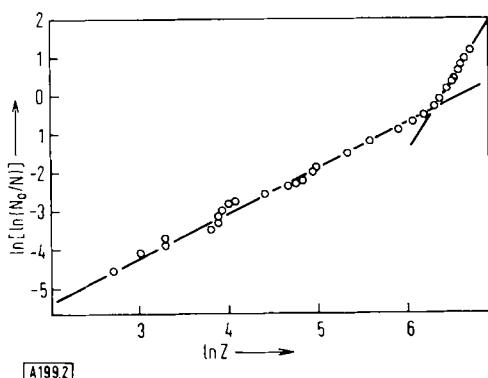


Abb. 2. Knickscheuerprüfung bei einer Belastung von 1,13 g/den. Material: Nylon 6 den. Auftragung der Meßwerte gemäß Gl. (5). $Z (\sim t)$: Zahl der periodischen Wechselbeanspruchungen bis zum Bruch

das neue Verfahren charakteristisch, daß man für die Wechselbeanspruchung unter bestimmten Bedingungen eine abgeknickte Gerade erhält. Zu beiden Seiten des Knickpunktes haben verschiedene Konstanten A und

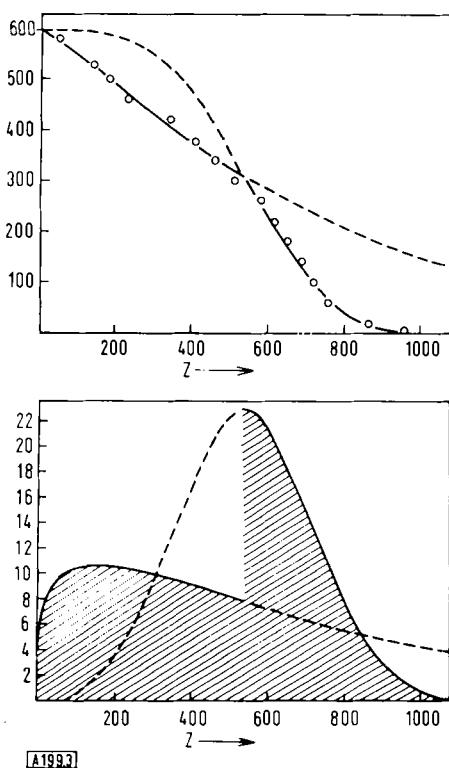


Abb. 3. Knickscheuerprüfung bei einer Belastung von 1,13 g/den. Material: Nylon 6 den.
Oben: Summenkurve mit Knickpunkt bei $Z = 540$ (Z ist die der Zeit proportionale Zahl der periodischen Wechselbeanspruchungen bis zum Bruch).
Unten: Differentielle Verteilungskurve mit Unstetigkeit bei $Z \approx 540$.
— realisierte Kurvenäste; - - - = theoretische Kurvenäste.
Ordinaten: oben: Zahl N der noch nicht gerissenen Fäden.
unten: $f(Z) \cdot 10^4$ [*].

$$[*] f(Z) = A \cdot b \cdot N_0 \cdot e^{-AZ^b} \cdot Z^{b-1} \quad \frac{dN}{dZ}$$

b in den Gleichungen (5) oder (1) und damit zwei verschiedene Verteilungsfunktionen Gültigkeit. Der Knickpunkt der Geraden tritt sowohl in der integralen als auch in der differentiellen Verteilungskurve als Unstetigkeit in Erscheinung. Dies zeigt am Beispiel der Wechselbeanspruchung die Abb. 3, in welcher der realisierte Ast ausgezogen, der andere gestrichelt gezeichnet ist. Gleiche Verhältnisse findet man u.a. bei der Knickbruchprüfung von Textilfädern.

Der Knickpunkt bedarf einer physikalischen Deutung. Zu dieser gelangt man aufgrund der durch zahlreiche Untersuchungen gesicherten Beobachtung, daß der Knickpunkt der Kurven $\ln [\ln(N_0/N)] = f(\ln t)$ zeitlich weitgehend mit dem Maximum der zum rechten Ast gehörigen differentiellen Verteilungskurve zusammenfällt. Es liegt nahe, hierin eine Analogie zu den in der Natur häufig zu beobachtenden Verzögerungen, z.B. der Unterkühlung oder der Überhitzung von Flüssigkeiten, zu sehen, bei denen eine bei zeitlicher Annäherung an den Knickpunkt stärker werdende Tendenz zur Umwandlung des Materials erst in dem Augenblick tatsächlich zur Umwandlung führt, in dem die Umwandlungswahrscheinlichkeit einen sehr hohen Wert erreicht. Eine derartige, plötzlich stattfindende Strukturumwandlung wäre in makromolekularen Systemen sowohl als Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand als auch als Übergang von einem Kristallgitter in ein anderes denkbar. Vielleicht sind in diesem Zusammenhang Beobachtungen von J. Juilfs und H. Berg von Bedeutung, die schon bei kleinsten mechanischen Spannungen im Röntgendiagramm eine Intensitätsabnahme regulärer Reflexe und gleichzeitig eine Zunahme der Untergrundintensität gefunden haben [5].

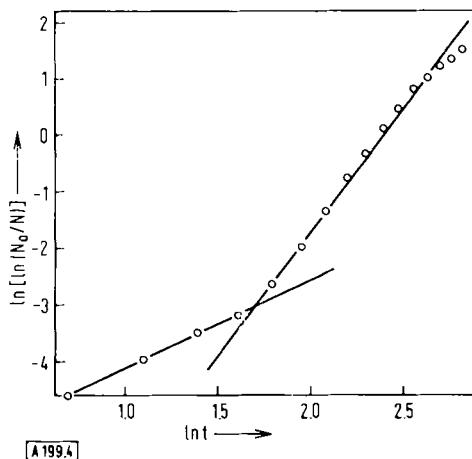


Abb. 4. Auswertung einer Untersuchung über die Brenndauer von Glühlampen. Auftragung der Werte gemäß Gl. (5), t = Zeit [Monate].

Abb. 4 zeigt die Auswertung einer Untersuchung über das „Absterben“ von 100000 Glühlampen [6], wobei die Zeit t die Brenndauer bedeutet. Auch in diesem Fall tritt eine abgeknickte Gerade auf, was ebenfalls auf eine Materialumwandlung nach einer bestimmten Lebensdauer der Glühlampen hindeutet.

[5] J. Juilfs u. H. Berg, Kolloid-Z. 179, 32 (1961).

[6] C. W. Churchman, R. L. Ackoff u. E. L. Arnoff: Operations Research. Verlag R. Oldenbourg, Wien-München 1960.

2. Sterbewahrscheinlichkeit in biologischen Kollektiven [7]

Ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Gl. (6) ist eine Untersuchung über die Frauensterblichkeit [8] (Abb. 5). Der Knickpunkt der Geraden, der hier ganz besonders deutlich ausgeprägt ist, dürfte seine Ursache darin haben, daß auch im Menschen vorgerückten Alters zu einem gewissen Zeitpunkt eine innere strukturelle Umwandlung eintritt. Dieser Befund ist nicht auf den Menschen beschränkt, sondern auch bei Tierkollektiven zu beobachten. Abb. 6 zeigt ein Beispiel, in dem von zwei gleichen Mäusekollektiven das eine unter normalen Umweltbedingungen lebte, während das zweite täglich einer bestimmten Dosis Gammabestrahlung ausgesetzt wurde [9]. Die Gerade für das normal alternde Kollektiv zeigt den bekannten Knickpunkt in der Kurve $\ln [\ln(N_0/N)] = f(\ln t)$. Beschleunigt man den Alterungsprozeß durch Bestrahlung, d.h. erhöht man die Geschwindigkeitskonstante α , so wird der Umwandlungszeitpunkt nicht mehr erreicht, weil das ganze Kollektiv schon vorher gestorben ist. Man erhält bei Auftragung gemäß Gl. (7) eine einzige, ungebrochene Gerade. Es ist anzunehmen, daß man analoge Effekte durch die Gabe von Pharmaka erreichen kann. Damit ergäbe sich die Mög-

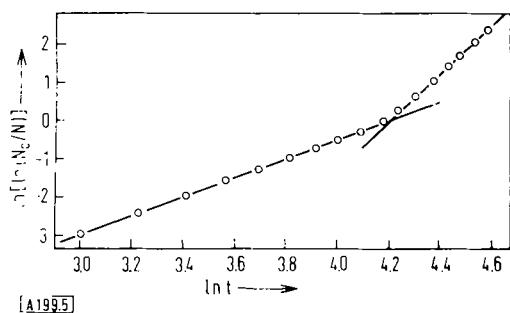


Abb. 5. Auswertung einer statistischen Erhebung über die Frauensterblichkeit. Auftragung der Werte gemäß Gl. (7), t = Alter in Jahren.

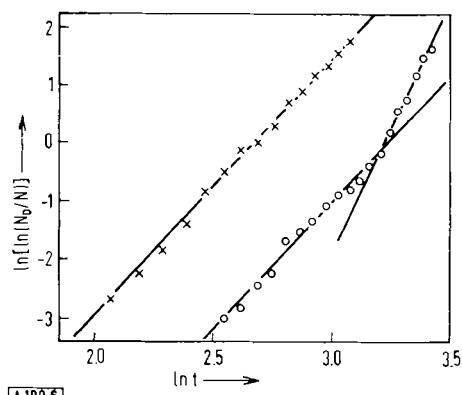


Abb. 6. Absterben eines Kollektivs von Mäusen (Stamm C₃Hb). Auftragung der Werte gemäß Gl. (7), t = Monate.
--x-- täglich mit 8,8 r/8 Std. bestrahlt; -o--o- unbestrahlt

[7] A. Sippel u. E. Heim, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.

[8] F. Böhm: Versicherungsmathematik II. Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1953, Sammlung Göschen Bd. 917/917a, S. 196, Tabelle 5.

[9] E. Lorenz et al.: Biological Effects of External X and Gamma Radiation. McGraw-Hill, New York 1954, Bd. 1, Kap. 3; zit. nach: A. Comfort, Radiation Res., Suppl. 1, 216 (1959).

lichkeit, die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante α in Abhängigkeit von der Dosis des Pharmakons zu studieren und somit zu einer exakten Auswertung von Tierversuchsreihen zu gelangen.

Man hat häufig nach einer einfachen Beziehung zwischen der Zahl der Überlebenden und der Zeit, d.h. dem Lebensalter in Biokollektiven, gesucht. Bis jetzt gibt es nur sehr komplizierte und unübersichtliche mathematische Ausdrücke, z. B. die von Gompertz, Makeham, Perks u. a. [10]. Demgegenüber bedeutet Gl. (6), die für lebendes und für totes Material gilt, einen wesentlichen Fortschritt, da sie bei Kenntnis der Konstanten α und b eine einfache Voraussage über die Lebenserwartung gestattet. Man ist z. B. in der Lage, mit ihr auch das höchstmögliche Lebensalter für den Menschen zu berechnen. Setzt man nämlich für N_0 zwei Milliarden, d. h. die Zahl der heute etwa auf der Erde lebenden Menschen, und für N den Wert 1 ein, so errechnet sich das zu erwartende Höchstalter zu 117 Jahren. Diese Zahl stimmt mit den heutigen Vorstellungen weitgehend überein: sieht man von nichtbeglaubigten Übertriebungen ab, so beträgt das höchste bisher nachgewiesene Lebensalter 113 Jahre [11]. Berechnet man das Höchstalter für den Fall, daß in der Geraden in Abb. 5 kein Knickpunkt auftritt, so erhält man 265 Jahre. Gelänge es durch Anwendung eines Inhibitors, die im Menschen vorgerückten Alters eintretende strukturelle Umwandlung hintanzuhalten, so ließe sich dessen Lebensalter möglicherweise ganz wesentlich verlängern.

3. Verteilung des Polymerisationsgrades in Polykondensaten [12]

Gl. (1) gestattet auch die Behandlung von Verteilungsproblemen in der makromolekularen Chemie. Mit ihr läßt sich die Verteilung des Polymerisationsgrades, wie sie nach einer Polykondensation vorliegt, beschreiben. Dies ist möglich aufgrund von Vorstellungen über das chemische Geschehen, wobei die Frage offen bleiben möge, ob und wie weit diese Vorstellungen den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen. Im Gegensatz zu dem bisher üblichen Vorgehen gehen wir nicht vom Wachstum der Makromoleküle aus, sondern vom „Absterben“, d.h. von der zeitlichen Abnahme der Monomeren und stellen uns darüber hinaus vor, daß ein Makromolekül einen um so höheren Polymerisationsgrad aufweisen wird, je länger das Kettenwachstum gedauert hat. Wir setzen damit voraus, daß alle nach Abschluß der einsinnig verlaufenden Polykondensation vorhandenen Makromoleküle zum gleichen Zeitpunkt mit ihrem Wachstum begonnen haben. Damit können wir in Gl. (1) die Zeit t durch den Polymerisationsgrad P , genauer gesagt durch $(P-1)$ – da zur Zeit $t=0$ der Polymerisationsgrad ja bereits den Wert 1 besitzt – ersetzen und erhalten die Beziehung

$$N = N_0 \cdot e^{-A(P-1)^b} \quad (9)$$

die nach geringfügiger Vereinfachung und bei sinnmäßiger Veränderung der Buchstabensymbole in die Tungsche Gleichung übergeht, die vor einigen Jahren empirisch als mathematisch-formale Darstellung der

[10] Vgl. hierzu die Zusammenfassung: R. E. Beard: Ciba Foundation Colloquia on Ageing. J. u. A. Churchill Ltd., London 1959, Bd. 5, S. 302.

[11] A. Comfort, Sci. American 205, Heft 2, 108 (1961). H. Woltereck: Das Alter ist das zweite Leben. Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart.

[12] A. Sippel u. E. Heim, J. polymer Sci. 54, 83 (1961).

Verteilung des Polymerisationsgrades gefunden worden ist [13]. Durch doppeltes Logarithmieren der Gl. (9) erhält man die Beziehung

$$\ln [\ln (N_0/N)] = \ln A + b \cdot \ln (P-1) \quad (10)$$

In Abb. 7 ist die durch Fraktionierung bestimmte Verteilung der Kettenlänge eines Polyamids gemäß Gl. (10) graphisch dargestellt. Man entnimmt der Abbildung, daß alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen, womit

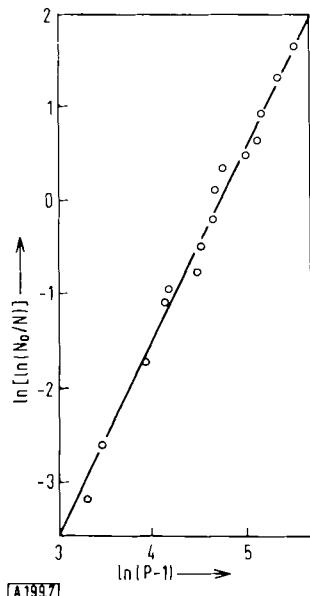


Abb. 7. Verteilung des Polymerisationsgrades in Nylon 66 (eigene Meßwerte). Auftragung gemäß Gl. (10)

die Gültigkeit unserer neuen Gleichung auch in diesem Falle dargetan sein dürfte. Darüber fanden wir für alle geprüften Polykondensate einen b -Wert in der Nähe von zwei. Gerade dieser Wert ist aber wegen der Bifunktionalität der Monomeren zu erwarten, wenn man unsere Vorstellungen zugrundegelegt und das „Treffen“ eines Monomeren mit der Ausschaltung jeweils einer Endgruppe aus dem Reaktionsgeschehen gleichsetzt. Wir konnten zeigen, daß niedrigere Werte, die sich in der Literatur finden, einer Korrektur bedürfen [14]; die korrigierten b -Werte liegen ebenfalls in der Nähe von zwei. Im Gegensatz zu normal hergestellten Polykondensaten erhält man für thermisch nachbehandelte Proben bei graphischer Auswertung gemäß Gl. (10) abgeknickte Geraden [15].

Auf Grund der kinetischen Ableitung gestattet Gl. (9), über die Möglichkeiten der Tungschen Gleichung hinaus, Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Verteilung des Polymerisationsgrades, da sich auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante A die Arrheniusche Gleichung anwenden läßt. Die unter Annahme eines bestimmten A -Wertes für verschiedene Temperaturen berechneten Verteilungen sind in Abb. 8 dargestellt.

Außerdem existieren unserer Ableitung zufolge geometrische Örter für das Zahlenmittel, das Gewichtsmittel und den häufigsten Wert des Polymerisationsgrades. Dadurch wird es

[13] L. H. Tung, J. polymer Sci. 20, 495 (1956).

[14] E. Heim, Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 513 (1960).

[15] E. Turska, T. Skwarski u. S. Szapiro, J. polymer Sci. 30, 391 (1958).

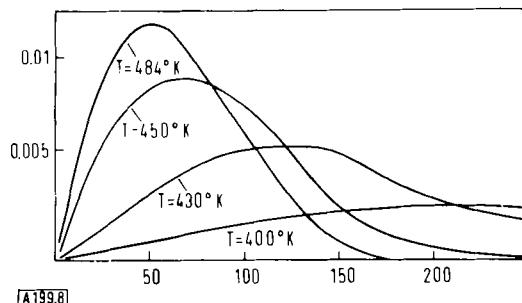


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Verteilung des Polymerisationsgrades. Als Konstanten wurden in der Arrheniusschen Gleichung $k_1 = 5$ und $k_2 = 6570$ verwendet.
Ordinate: Häufigkeit
Abszisse: Polymerisationsgrad

möglich, nach Messung einer dieser Größen die Kettenlängenverteilung für normale Polykondensate zu berechnen. Mit der Anwendung unserer neuen Beziehung auf die Polykondensation bleibt die Einheitlichkeit der kinetischen Beschreibung chemischer Reaktionen gewahrt. Während nämlich P. J. Flory, G. V. Schulz u. a. [16] besondere Betrachtungen zur Ableitung der Verteilung des Polymerisationsgrades anstellen mußten, gehen wir auch hier grundsätzlich von der Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung aus und erweitern diese lediglich so, daß sie auch den speziellen Vorgang der Polykondensation beschreiben kann.

4. Verteilung des Substitutionsgrades bei partieller Substitution an Makromolekülen

Während wir zur Beschreibung der Verteilung des Polymerisationsgrades den Polymerisationsgrad an Stelle der Zeit in die Gl. (1) eingeführt haben, kann man zur Berechnung der Verteilung des Substitutionsgrades bei der partiellen Acetylierung von Cellulose von der unveränderten Gl. (1) ausgehen. Auch in diesem Falle erweitern

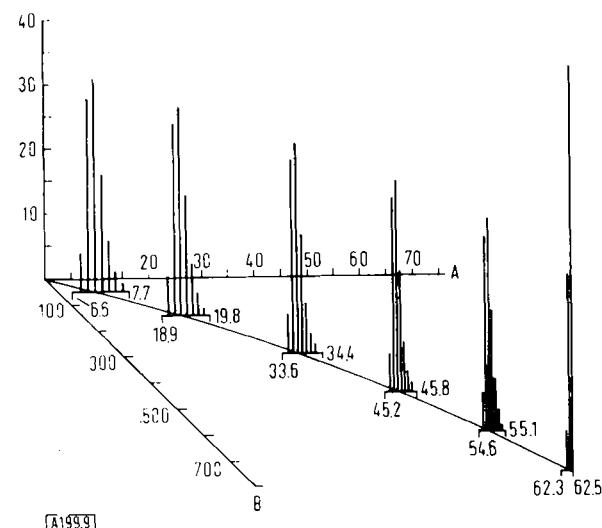


Abb. 9. Abhängigkeit der Verteilung der Essigsäure-Gehalte in Acetylcellulose von der Acetylierungsdauer. Abszisse A wurde der besseren Übersichtlichkeit halber innerhalb der einzelnen Häufigkeitsverteilungen jeweils 10-fach gedehnt dargestellt. Das Beispiel wurde für $P = 250$ und $b = 750$ gerechnet.

Abszisse A: g Essigsäure/100 g Celluloseacetat

Abszisse B: $\alpha \cdot t$ (α = Geschwindigkeitskonstante, t = Acetylierungsdauer)

Ordinate: Häufigkeit [%].

[16] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. A 182, 172 (1938); P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 58, 1877 (1936).

wir die einfache Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung und gehen letztlich von der Gl. (6) aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit auch für extrem hohe b -Werte berechnen zu können. Dabei wird die Substitution einer Hydroxylgruppe einem „Treffer“ gleichgesetzt, d.h. b kann je nach dem Polymerisationsgrad der Cellulose Werte bis zu einigen Tausend annehmen [17]. Abb. 9 zeigt, wie sich die Verteilung des Substitutionsgrades mit der Acetylierungsdauer ändert. Bemerkenswert ist, daß nur wenige Acetylgehalte mit merklicher Häufigkeit an der Verteilung beteiligt sind, obwohl technisches Celluloseacetat mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 250 etwa 750 substituierbare Hydroxylgruppen bzw. Substituenten enthält. Während die Häufigkeit benachbarter Acetylgehalte im Verlauf der Acetylierung praktisch gleich bleibt, nimmt die Verteilungsbreite des Acetylierungsgrades mit der Reaktionsdauer ab.

Wie Abb. 9 zeigt, ergibt die Berechnung unerwartet enge Verteilungen, während experimentell bisher stets breitere Verteilungen beobachtet wurden. Der Grund hierfür dürfte u.a. darin liegen, daß die Acetylierung zumindest anfänglich he-

[17] A. Sippel u. E. Heim, Kolloid-Z. im Druck.

terogen verläuft, und daß für die Berechnung vereinfachend vorausgesetzt wurde, daß man von einem homogenen Material ausgehe, in dem alle Hydroxylgruppen in bezug auf ihre Substituierbarkeit als gleichwertig betrachtet werden dürfen. Entsprechendes gilt für die Verseifung, da man in der Praxis niemals von einem hundertprozentigen Triacetat ausgehen kann. Trotzdem ist anzunehmen, daß die Breite der von uns berechneten Verteilungen in der richtigen Größenordnung liegt. Für sehr enge Verteilungen spricht die Tatsache, daß eine Fraktionierung des Celluloseacetates nach dem Acetylgehalt schwierig ist.

Wir hoffen, daß diese Ausführungen gezeigt haben, wie sich mit Hilfe unserer neuen Berechnungen verschiedenartige Problemstellungen überraschend gleichartig und mathematisch einfach behandeln lassen. Dies zeigt, daß die gründliche Beschäftigung mit einer speziellen Fragestellung zur Schaffung einer gemeinsamen Grundlage für viele Wissenschaften führen kann.

Die Verfasser sprechen ihren besonderen Dank der Ciba AG. Basel und Wehr/Baden sowie Herrn Dr. A. Comfort, Departement of Zoology, University of London, für die liebenswürdige Überlassung zahlreicher Unterlagen, insbesondere auch eines Bandes der Ciba Foundation Colloquia on Ageing aus.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 199]

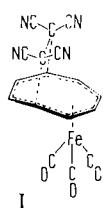
ZUSCHRIFTEN

Neue Reaktionen des Cyclooctatetraen-eisentricarbonyls

Von Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. S. Eichler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

An die beiden reaktionsträgen Doppelbindungen im Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl lagert sich Tetracyanäthylen in Benzol (bereits bei Raumtemperatur) zu einem schwerlöslichen, hellgelben 1:1-Addukt (Zers.-P. 176 °C) (I) an [1].



Bestrahlt man Lösungen von $C_8H_8Fe(CO)_3$ in Benzol in Gegenwart überschüssigen Cyclooctatetraens [2], so bildet sich ein gelbes II (F_p 118 °C) neben Spuren von III (F_p 172 °C, Zers.). II und III entstehen auch bei längerer Bestrahlung von $Fe(CO)_5$ im Gemisch mit überschüssigem Cyclooctatetraen [3]. II und III sind als $Fe(CO)_3$ -Komplexe neuartiger C_8H_8 -Dimerer aufzufassen. H^1 -NMR-Spektren machen wahrscheinlich, daß die beiden C_8H_8 -Moleküle über zwei C-C-Bindungen verknüpft sind und daß offenbar eine 1.4-Addition an die beiden freien Doppelbindungen im $C_8H_8Fe(CO)_3$ erfolgte. Das photochemisch addierte Cyclooctatetraen liegt in II vermutlich als Bicyclo(4.2.0)octadien(1.3)- und in III als Cyclooctatrien(1.3.5)-Einheit vor. Bei der Bestrahlung in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ spalten sowohl II als auch III C_6H_6

ab, und es entsteht aus beiden Komplexen ein gelbroter Zweikernkomplex IV der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ (Zers. P. \sim 170 °C).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z 288]

[1] I haben auch A. Davison et al. beschrieben (Chem. and Ind. 1962, 820).

[2] Gefäßen aus Jenaer Glas; Lichtquelle 200 W Hg-Dampflampe.

[3] Bei kurzfristiger Bestrahlung entsteht $C_8H_8Fe(CO)_3$ neben etwas $C_8H_8Fe_2(CO)_6$. M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

Darstellung von 5-Aminozuckern und deren Umwandlung in Pyridinderivate

Von Dr. Hans Paulsen

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

5-Aminozucker besitzen wegen der Möglichkeit einer „Oxo-cyclotautomerie“ zu „Piperidinosen“ besonderes Interesse. Das Nitroolefin I lagert leicht Ammoniak an, wobei unter synchroner Acylwanderung ein Gemisch der 5-Acetamido-6-nitro-zucker II und V entsteht, welches an Kieselgel einfach getrennt werden kann. Die Hydrierung von II und V gibt VII und VI, die N-Acylierung von VII und milde Hydrolyse liefert den freien 5.6-Diacetamidozucker VIII, der kristallisiert in der Furanose-Form vorliegt.

Milde Hydrolyse von VII führt unter Abspaltung der Cyclohexyliden-Gruppe primär zum freien Zucker, der stets weiterreagiert unter Spaltung der 5-Acetamido-Gruppe und anschließender spontaner Abspaltung von 3 Mol H_2O und Aromatisierung zum 2-Aminomethyl-5-hydroxypyridin IV. Mit 2n HCl wird VII und VIII direkt in IV umgewandelt. Die Gluco-Verbindung VI ist durch saure Hydrolyse ebenfalls in