

Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen.

Von KURT H. MEYER.

Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farbenindustrie A.-G., Hauptlaboratorium.

(Eingeg. 21. Juli 1928.)

Die von Kekulé begründete und von v. n. Hoff und Le Bel weiter ausgestaltete Strukturlehre hat es ermöglicht, System in die Unzahl der bekannten organischen Verbindungen zu bringen, die Existenzmöglichkeit unbekannter Verbindungen vorauszusagen und deren Eigenschaften vorher zu beschreiben. Nicht nur der enorme Ausbau der synthetischen organischen Chemie, sondern auch die Aufklärung der Konstitution zahlloser Naturprodukte wäre ohne diese Lehre völlig undenkbar.

Das einfache Fundament, auf welchem die Strukturlehre aufgebaut ist, ist die Annahme von der 4-Wertigkeit des Kohlenstoffes und von der Richtung der 4-Kohlenstoffvalenzen, die senkrecht auf den Flächenmitten eines regulären Tetraeders gedacht werden können.

In den letzten Jahren und Jahrzehnten sind nun von der Physik einige Tatsachen erkannt worden, die in ihrer prinzipiellen Bedeutung für die Strukturlehre organischer Verbindungen nicht minder hoch anzuschlagen sind als die Erkenntnis von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes. Sie sind noch lange nicht genügend Allgemeingut der organischen Chemie geworden, und wir wollen im folgenden zeigen, daß die Verwertung dieser Tatsachen zu einer Vertiefung und Präzisierung der Strukturlehre und zu neuen Wegen in der Aufklärung der Konstitution kompliziert gebauter Verbindungen führt.

I. Abstände der Atome in organischen Verbindungen (Atombereiche).

Trennungswärmen der organischen Bindungen.

Zunächst ist hier zu berichten, daß wir heute durch Untersuchungen, die aus ganz verschiedenen Gebieten stammen (Kolloidchemie, Elektrochemie, Spektroskopie, Kinetik usw.) die Zahl der Atome in einem Grammmolekül sehr genau kennen. Sie beträgt $6,06 \cdot 10^{23}$. In 12 g Diamant sind also $6,06 \cdot 10^{23}$ Atome Kohlenstoff vorhanden. Hieraus läßt sich sofort berechnen, daß ein Atom Kohlenstoff $\frac{12}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ g} = 19,8 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ wiegt.

Bei dem spezifischen Gewicht des Diamanten von 3,51 berechnet sich das Volumen eines Kohlenstoffatoms im Diamanten zu

$$\frac{19,8 \cdot 10^{-24}}{3,51} \text{ ccm} = 5,65 \cdot 10^{-24} \text{ ccm}.$$

Die Kristallographie hatte schon immer mit der Annahme gearbeitet, daß die Atome in den Kristallen gesetzmäßig angeordnet seien, daß sie sogenannte Raumbgitter bilden. Da nun die Entfernung der einzelnen Atome durch die oben erwähnten Überlegungen bekannt waren und diese Entfernung größenordnungsmäßig mit den angenommenen Wellenlängen der Röntgenstrahlen übereinstimmte, machte v. Laue den grundlegenden Versuch, nach Interferenzerscheinungen zu suchen, wenn Röntgenstrahlen auf das ihnen adäquate Raumbgitter eines Kristalls fielen. Er fand in der Tat die erwarteten Inter-

ferenzen, und die Weiterentwicklung dieses Versuches hat dazu geführt, daß wir heute mit Hilfe der Röntgenstrahlen den Feinbau zahlreicher anorganischer Kristalle kennen und auch über die organischen relativ gut Bescheid wissen.

Die Untersuchung des Diamanten hat ergeben, daß jedes Kohlenstoffatom mit 4 anderen Kohlenstoffatomen gleichmäßig nahe verbunden ist. Die Entfernung beträgt nach neuesten Messungen von Ehrenberg¹⁾ $1,53 \text{ \AA}^{1a)} = 0,153 \mu\mu \left(1 \mu\mu = \frac{1}{1000000} \text{ mm}\right)$.

Nun haben Mark und Pohland²⁾ bei der röntgenographischen Untersuchung des kristallisierten Äthans feststellen können, daß die beiden Kohlenstoffatome im Äthan die Entfernung $1,54 \text{ \AA}$ zeigen, also ebenso weit voneinander entfernt sind wie die Atome im Diamanten. Wir können nun die Entfernung zweier sich anziehender Atome auffassen als Ergebnis zweier Kräfte, einer Anziehungskraft und einer Abstoßungskraft. Sind in Fällen wie hier die Entfernungen gleich, so liegt der Schluß nahe, daß auch die Kräfte, die die beiden Kohlenstoffatome im Diamant und im Äthan zusammengehalten, einander gleich sind.

Dieser Schluß wird erhärtet durch energetische Untersuchungen und Betrachtungen.

Fajans³⁾ fand nämlich, daß die für die Trennung einer C—C-Bindung im Diamanten aufzuwendende Energie⁴⁾ nahezu gleich groß ist wie diejenige, welche man bei der Trennung der C—C-Bindung in aliphatischen Verbindungen aufwenden muß. Wir können also heute sowohl über die Energie einer C—C-Bindung wie über die Entfernung der Atomzentren („Länge einer C—C-Bindung“) recht genaue Aussagen machen, die auch bei weiterer Prüfung, z. B. durch die röntgenographische Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren und durch Messung der Trennungswärmen bei derselben bestätigt worden sind. Ähnlich genau wie in aliphatischen Verbindungen ist die Entfernung zweier Kohlenstoffatome auch in aromatischen Verbindungen bekannt; sie entspricht mit $1,45 \text{ \AA}$ den Entfernungen der C-Atome im Graphit. Entsprechend der größeren Annäherung der Atome

¹⁾ Ehrenberg, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 63, 320 [1926].

^{1a)} \AA = Angströmeinheit.

²⁾ Mark u. Pohland, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 64, 113 [1927]. In dieser Arbeit konnte die obige Zahl nur unter Vorbehalt angegeben werden; sie wurde inzwischen von anderer Seite auf Grund besserer Aufnahmen bestätigt. I. K. Morse, Physical Rev. 31, 304 [1928].

³⁾ Ztschr. Physik 1, 101 [1920].

⁴⁾ Die Trennungswärme wird aus der Verbrennungswärme berechnet. Letztere läßt sich zerlegen in die Energie, die zur „Trennung“ der Moleküle in die Atome (Trennungswärme) aufgewandt werden muß, und die Energie, die man bei der Verbrennung der gasförmig gedachten Einzelatome gewinnt.

ist in beiden Fällen die Trennungswärme etwas höher als bei aliphatischen Bindungen oder beim Diamanten⁶⁾. Schließlich kennen wir aus der Untersuchung von Hexamethylen-tetramin durch G o n e l l und M a r k⁷⁾ die Entfernung einer C—N-Bindung, und ebenso ist größenordnungsmäßig die Entfernung einer C=O-Bindung bekannt. Zusammenfassend können wir also folgende Daten von der Physik übernehmen:

In den organischen Verbindungen haben die einzelnen Atome bestimmte, stets annähernd gleichbleibende Entfernungen voneinander. In absolutem Maß betragen sie:

	Untere u. obere Grenzen	Abgerundeter Wert
C—C (aliphatisch) . .	1,45—1,55	1,5 Å
C=C " " " " " "	1,40—1,50	1,45 Å
C—C (aromatisch) . .	1,40—1,50	1,45 Å
C—N " " " " " "	1,40—1,50	1,4 Å
C=O (CaCO ₃)	1,15—1,25	1,2 Å

II. Anwendung auf die Strukturlehre.

Es ist klar, daß durch diese spezielle Definierung der Kekulé'schen Valenzen alle Formeln ausgeschlossen werden, in welchen sich nicht diese Entfernungen der Atome im räumlichen Modell herstellen lassen. Die heute noch in der organischen Chemie gebrauchten Formeln lassen oft nicht erkennen, ob die Verbindung aus räumlichen Gründen existenzfähig ist oder nicht. So geht z. B. aus den Formulierungen Abb. 1a und 1b nicht hervor, daß nur die Verbindung 1a sterisch

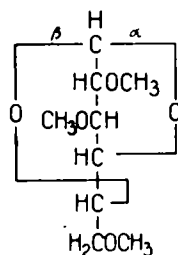


Fig. 1a

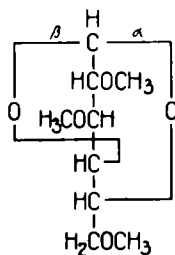
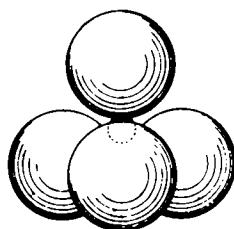


Fig. 1b

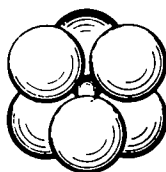
möglich ist, die Verbindung 1b dagegen aus räumlichen Gründen unmöglich ist.

Man kann sich die hierdurch gegebene Richtung der Strukturlehre noch etwas klarer machen, wenn man von der anorganischen Chemie die Vorstellung übernimmt, daß den Atomen kugelförmige Bereiche zukommen. Nimmt man z. B. an, daß die Ionen, und zwar sowohl

SiCl₄

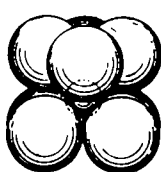
$r_{Si^{++++}} = 0,4 \text{ dE}$
 $r_{Cl^-} = 1,8 \text{ dE}$

Fig. 2a

SiF₆

$r_{Si^{++++}} = 0,4 \text{ dE}$
 $r_{F^-} = 1,3 \text{ dE}$

Fig. 2b

OsF₈

$r_{Os^{++++}} = 0,55 \text{ dE}$
 $r_{F^-} = 1,3 \text{ dE}$

Fig. 2c

Anionen wie Kationen, Kugelform von bestimmtem Radius besitzen, so kann man zwei Dinge verstehen, die zunächst kaum in Beziehung miteinander zu stehen scheinen: die Koordinationszahl bei Komplexsalzen und den Gitteraufbau. Das Prinzip ist folgendes: Eine kleine

⁶⁾ A. L. v. Steiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 606 [1926].

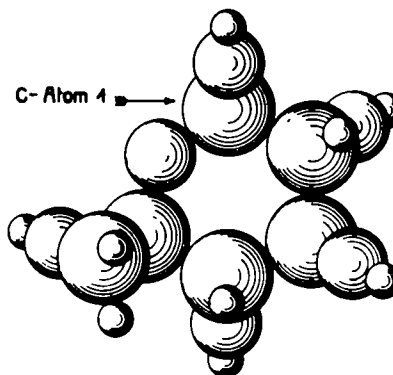
⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 107, 181 [1923].

Kugel wird, wenn sie von vier größeren Kugeln umgeben ist, vollständig bedeckt erscheinen, eine größere Kugel hat dagegen auf ihrer Oberfläche für mehr Kugeln Platz. Auf diese einfache Weise erklärt M a g n u s⁷⁾ das Ansteigen der Koordinationszahl von 4 über 6 bis zu 8, je nach dem Verhältnis der Ionenradien. In den Abb. 2a, 2b, 2c sind als typische Vertreter verschiedener Koordinationszahlen die Verbindungen SiCl₄, SiF₆ (Ion) und OsF₈ gezeichnet, und darunter ihre Ionenradien in Å-Einheiten angegeben. Weiter hat G o l d s c h m i d t⁸⁾ gezeigt, daß für die Wahl des einen oder des anderen Gittertyps bei binären Verbindungen das Verhältnis der Ionenradien entscheidend ist. In manchen Fällen bilden sich Gitter aus, bei denen das Zentralatom von vier anderen Atomen umgeben ist, bei manchen Ionen wird dagegen das Gitter bevorzugt, in welchem sich sechs oder acht Atome herumlagern.

Auch in die organische Chemie können wir mit großem Vorteil diese Vorstellung übernehmen. Wir müssen uns dann die C-Atome oder richtiger ihre Wirkungsbereiche vorstellen als Kugeln, deren Durchmesser wir annähernd annehmen können:

Atomdurchmesser von aliphat. C	Grenzen	Abgerundet
" arom. C	1,45—1,55 Å	1,5 Å
" doppelgeb. C	1,40—1,50 Å	1,45 Å
" O	1,10—1,20 Å	1,1 Å
" N	1,3—1,5 Å	1,4 Å

Aus solchen Kugeln kann man sich nun Modelle zusammensetzen, die über die Raumerfüllung der Moleküle sehr weitgehend Auskunft geben können⁹⁾ (vgl. Abb. 2e). Wir müssen dabei berücksichtigen, daß

Fig. 2e. Kugelmodell der β -Glucose

der Kohlenstoff die Neigung hat, die umgebenden Atome tetraedisch anzulagern. Beim Stickstoff und Sauerstoff werden sehr wahrscheinlich die drei bzw. zwei Valenzen einseitig besetzt. Das Verhalten des Wassers läßt nämlich darauf schließen, daß es unsymmetrisch, nämlich wie ein Winkel gebaut ist. Die Unsymmetrie findet sich wieder beim Äther, der ein deutliches Dipolmoment besitzt. Wir kommen der Wirklichkeit sehr nahe, wenn wir annehmen, daß der Sauerstoff seine beiden Nachbaratome nur in einem nahe bei 109° liegenden Winkel anzulagern bestrebt ist.

III. Die Anhydride der Glucose (Glucosane) und Cellobiose (Cellobiosane).

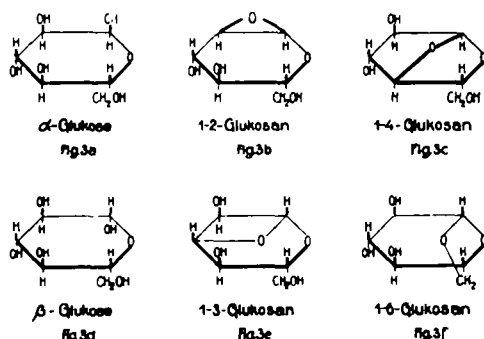
Wir wollen nun die auf solche Weise gewonnenen Modelle sofort auf eine spezielle Frage anwenden, näm-

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 124, 291 [1922].

⁸⁾ Naturwiss. 14, 477 [1926].

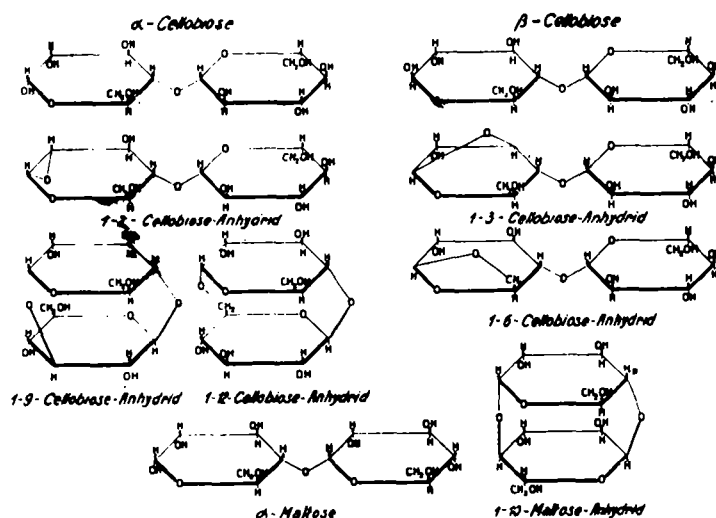
⁹⁾ Der geniale Wiener Physiker L o s c h m i d t hat schon 1869 gleichzeitig mit K e k u l é Strukturbilder vorgeschlagen, die diesen Modellen ähneln. Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 539 [1912].

lich die Frage nach der Konstitution und der Existenzmöglichkeit der verschiedenen Glucosane. Wir können die Glucosane uns ableiten entweder von der α - oder der β -Form der Glucose. Das räumliche Modell zeigt sofort, daß von der α -Form nur das 1,2- und 1,4-, von der β -Form nur das 1,3 und 1,6-Glucosan zu erwarten sind. Dementsprechend ist auch, wie Freudenberg und Braun¹⁰⁾ richtig sagen, nur ein einziges 1,4-Glucosan aus 2,3,6-Trimethylglucose zu erwarten, und nicht 2 isomere, wie Heß¹¹⁾ in einer vorher erschienenen Arbeit annahm. Es unterliegt keinem Zweifel, daß viele Beziehungen in der Chemie der Alkaloide, der Gallensäuren usw. klarer und einfacher hervortreten werden, wenn man sich ähnlicher Kugelmodelle bedienen wird.



Da die Raummodelle sich bei komplizierteren Verbindungen nicht übersichtlich auf die Papierebene projizieren lassen, wählen wir zum Schreiben die von Haworth kürzlich angegebene Art¹²⁾, deren allgemeine Einführung in der Zuckerchemie warm zu befürworten ist. Wir geben in dieser Art in Abb. 3a–3f die von α - und β -Glucose sich ableitenden Glucosane wieder. Die nach oben und nach vorne gegen den Beschauer gerichteten Valenzen sind stark ausgezogen.

Bei der Übertragung dieser Überlegungen auf die Anhydride der Cellobiose finden wir, daß ein Cellobiosan unmöglich ist, dessen Gruppen 1 und 10 mitein-



ander durch eine Sauerstoffbrücke verbunden, dessen Gruppen 2, 3, 6 und 8, 9, 12 frei sind. Bei den von Heß¹³⁾ sowie Bergmann¹⁴⁾ beschriebenen „Bio-

¹⁰⁾ LIEBIGS Ann. 460, 205 [1928].

¹¹⁾ Michael u. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1898 [1927].

¹²⁾ Helv. chim. Acta 11, 539 [1928].

¹³⁾ LIEBIGS Ann. 450, 40 [1928].

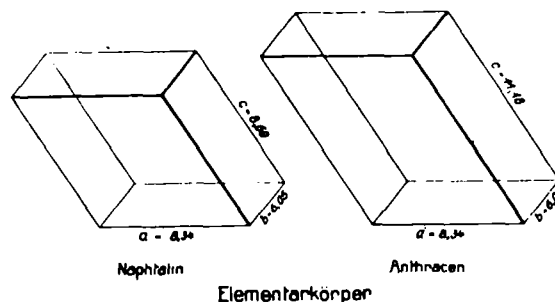
¹⁴⁾ Ebenda 445, 1 [1925].

sanen“ kann es sich also nicht um diese Verbindung handeln. In der Abb. 4 sind alle von der Strukturlehre erlaubten Cellobiosane, außerdem das Maltosan 1, 10 dargestellt.

IV. Der Elementarkörper und seine Raumerfüllung.

Naphthalin und Anthracen.

Aus den röntgenographischen Beobachtungen an organischen Verbindungen läßt sich die Größe desjenigen kleinsten Bausteines bestimmen, der sich gesetzmäßig immer im Kristall wiederholt. Man bezeichnet ihn als den Elementarkörper. Da aus den absoluten



Dimensionen des Elementarkörpers und dem spezifischen Gewicht auch sein absolutes Gewicht bekannt ist, läßt sich durch Division mit dem Gewicht eines Moleküls die Zahl der organischen Moleküle berechnen, die einen Elementarkörper zusammensetzen.

Nachdem wir uns nun über die absoluten Dimensionen und Formen der Moleküle ein anschauliches Bild gemacht, und nachdem wir weiterhin die absoluten Dimensionen der Elementarkörper kennen gelernt haben, kommen wir jetzt dazu, diese beiden Größen in eine vernünftige Beziehung zueinander zu bringen. Bahnbrechend in dieser Richtung ist W. H. Bragg¹⁵⁾ gewesen, der zum erstenmal beim Naphthalin und Anthracen derartige Vergleiche angestellt hat. Nach Bragg ist Naphthalin zusammengesetzt aus Elementarkörpern, die folgende Achsen besitzen:

$$a = 8,34, \quad b = 6,05, \quad c = 8,69 \text{ (Abb. 5a)}, \quad \beta = 123^\circ$$

Das Anthracen ist analog gebaut, nur beträgt die Länge der c-Achse 11,18 Å (Abb. 5b).

Macht man sich nun, wie es folgende Zeichnung (Abb. 5c) zeigt, ein Bild vom Naphthalin- und Anthracenmolekül, indem man die Entfernung 1,45 Å der aromatischen C–C-Bindung zugrunde legt, oder besser noch, sich die Ringe aus aneinandergelagerten Kugeln vom Durchmesser 1,45 Å aufgebaut denkt, so sieht man ohne weiteres, daß der Anthracenring um etwa 2,5 Å länger sein muß als der Naphthalinring. Das ist aber nahezu genau die Differenz, um welche die beiden Elementarkörper in der c-Achse voneinander verschieden sind (2,49 Å).

Durch diese Überlegung erhält Bragg zugleich den Beweis, daß die Moleküle des Naphthalins und des An-

Die Dimensionen von Naphthalin bzw. Anthracen
Fig. 5c

¹⁵⁾ X-Rays and Crystal Structure, London 1925, S. 233.

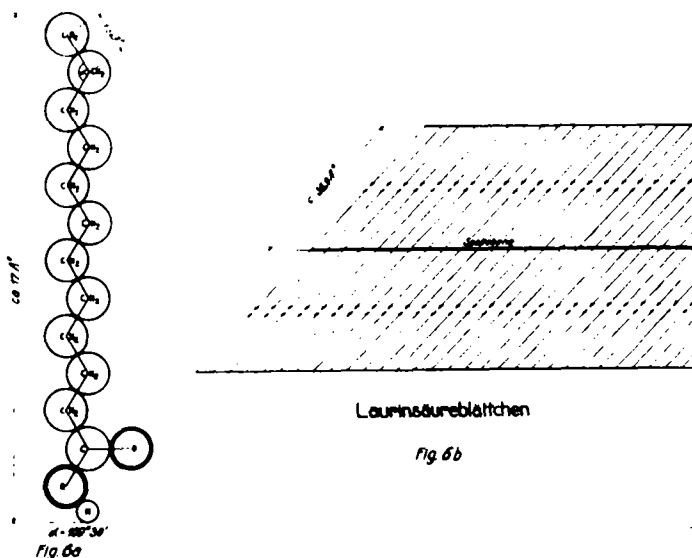
thracens in der Längsausdehnung parallel der c-Achse liegen.

Modelle, die man auf solche Art erhält, lassen sich dann noch weiter dadurch prüfen, daß man die Intensitäten der auf der Röntgenaufnahme gezeichneten Interferenzpunkte vergleicht. Netzebenen, die sehr stark mit Masse belegt sind, werden sehr deutliche Interferenzen zeigen; in diesem Falle z. B. diejenigen Ebenen, in welchen die Ringe liegen. Weniger dicht besetzte Netzebenen werden weniger intensiv erscheinen usw.

Im Falle des Naphthalins und des Anthracens hat die Bragg'sche Raumerfüllungsüberlegung kaum etwas gebracht, was wesentlich über das von der Strukturlehre Vorausgesagte hinausgegangen wäre. Nur können wir heute die oft diskutierte 9—10-Bindung im Anthracen bestimmt ausschließen, da hierbei die zwei 9—10-Atome aus der Ringebene herausgebogen wären, was sich an der veränderten Symmetrie des Anthracens zeigen müßte.

V. Die höheren Fettsäuren und Paraffine.

Anders liegt der Fall bei einem weiteren Arbeitsgebiet des Bragg'schen Laboratoriums, das vor allen Dingen von Alex Müller und Shearer¹⁶⁾ studiert worden ist, dem Gebiet der aliphatischen höheren Fettsäuren. Sie untersuchten Fettsäurepräparate, die nicht aus deutlich ausgebildeten Kristallen bestanden, sondern durch Schmelzen auf Glas oder durch ähnliche Manipulationen in eine bestimmte regelmäßige Schichtung gebracht waren, und fanden bei ihnen deutliche Netzebenen, deren Abstände gesetzmäßig von der Länge der Kohlenstoffketten abhingen. Diese Ebenen lagen parallel zu der als Unterlage dienenden Glasplatte. Man schloß hieraus, daß die Fettsäuren gestreckt und senkrecht oder nahezu senkrecht zu diesen Netzebenen bzw. zur Glasplatte angeordnet seien.



Es schien uns wichtig zu sein, die Resultate durch Aufnahmen an gut ausgebildeten Einzelkristallen auf eine sichere Basis zu stellen. Gemeinsam mit Herrn Brill habe ich daher die Analyse des Kristallbaues der Laurinsäure¹⁷⁾ durchgeführt, da uns durch die Geschicklichkeit von Dr. Hopff gut ausgebildete Laurinsäurekristalle zur Verfügung standen. Gleichzeitig hatte ohne Kenntnis von unseren Untersuchungen auch die eng-

lische Schule¹⁸⁾ nach vieler Mühe Kristalle verschiedener Säuren erhalten, so daß nunmehr von zwei unabhängigen Seiten ausgehend der Bau der Fettsäurekristalle klargestellt worden ist.

Im Laurinsäurekristall liegen die einzelnen Moleküle parallel nebeneinander: jedem Carboxyl steht ein Carboxyl einer anderen Schicht von Molekülen gegenüber. In der Abb. 6b bedeuten die Pfeile Laurinsäuremoleküle, ihre Spitzen die Carboxylgruppen. Die Moleküle liegen in einem Winkel von etwa 50° geneigt zu den Blättchenebenen. Dieser Winkel ist für die verschiedenen Fettsäuren ein wenig verschieden. Worauf diese Verschiedenheit beruht, ist noch nicht ganz klargestellt; daß aber bei dieser Neigung die Carboxylgruppe entscheidend mitspricht, geht daraus hervor, daß die Ketten von carboxylfreien Paraffinen senkrecht auf den Blättchenebenen angeordnet sind. Aus dem genaueren Studium der Symmetrie und der Lagerung im Kristalle läßt sich nun schließen, daß sich durch das einzelne Molekül eine Symmetrieebene legen läßt. Hieraus können wir den chemisch interessanten Schluß ziehen, daß die Fettsäuren ebene Zick-Zack-Ketten bilden und nicht etwa spiralförmig angeordnet sind, ferner, daß die Sauerstoffatome der Carboxylgruppe genau in derselben Ebene liegen, in welcher sämtliche zickzackförmig angeordnete Kohlenstoffatome liegen. In Abb. 6a fällt die Symmetrieebene in die Papierebene. In diesem Falle sagt uns also die Strukturanalyse erheblich mehr als die chemische Formel.

Diese Vorstellung vom Aufbau der Laurinsäurekristalle erklärt auch in einfacher Weise die Bildung der Blättchen: Die Kohlenwasserstoffketten sind in ihrer Längsrichtung durch die sich summierende Wirkung der Nebenvalenzkräfte miteinander fest verbunden. Auch die sich gegenüberstehenden Carboxylgruppen haften vermöge ihrer Nebenvalenzen fest aneinander, während in den Ebenen, in welchen die endständigen Methylgruppen einander gegenüberstehen, die anziehenden Kräfte gering sind und leicht Spaltungen in Blättchen ermöglichen (Abb. 6b).

Ob in flüssigem oder gelöstem Zustande die Moleküle dieselbe stets gleiche Form haben wie im kristallisierten Zustande, müssen wir bezweifeln. Viel spricht dafür, daß sie sich verbiegen können, namentlich, wenn sie, z. B. in einer Oberflächenschicht, dem Einfluß von Kraftfeldern ausgesetzt sind.

Die Erkenntnis, daß in den Paraffinen und Fettsäuren die Moleküle parallel zueinander geordnet sind und dann Schichten geben, die aneinander durch verhältnismäßig geringe Assoziationskräfte gebunden sind, läßt uns auch den eigenartigen Charakter der Schmieröle etwas näher verstehen. Auch im flüssigen Zustande bilden sich blättchenähnliche Schichten aus, die aneinander gleiten können, da nur geringe Assoziationskräfte zwischen ihnen walten. Es hat sich hieraus eine Theorie der Schmierwirkung entwickelt, die kürzlich von J. J. Trillat¹⁹⁾ übersichtlich zusammengestellt worden ist. Für die Weiterbildung dieser Theorie und auch für Anregung auf experimentellem Gebiet scheint uns die Erkenntnis wichtig, daß Paraffine sich senkrecht zu der Blättchenebene stellen, während die Fettsäuren eine schräge Stellung bevorzugen. Es kann nicht ohne Einfluß auf die innere Reibung der Schichten sein, wie die Stellung der Moleküle in den Schichten ist.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 8158 [1923].

¹⁷⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 67, 570 [1928].

¹⁸⁾ Proceed. Roy. Soc., London 114, 542 [1927].

¹⁹⁾ Metallwirtschaft 1928, S. 101.

Die Erforschung und die Chemie hochpolymerer Naturstoffe.

VI. Der Aufbau der Cellulose.

Mit Hilfe der neuen Erkenntnisse kann man nun auch erfolgreich das Problem der Konstitution der hochpolymeren Naturstoffe angeben. Zunächst sei kurz über die von H. Mark und mir²⁰⁾ kürzlich durchgeführte Analyse des Feinbaus der Cellulose referiert.

Wir suchten folgende experimentell sicherstehende Tatsachen der Cellulosechemie und -physik zu einem einheitlichen Strukturbild zusammenzufassen:

1. Bei der Hydrolyse der Cellulose entsteht Glucose, und unter bestimmten Umständen Cellobiose, deren Formel vor kurzem durch Haworth und seine Mitarbeiter aufgeklärt worden ist.

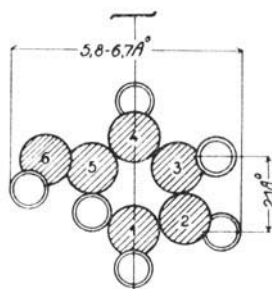


Fig. 7 a

Glucose

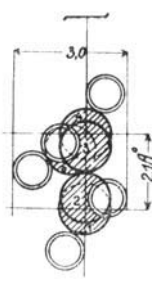
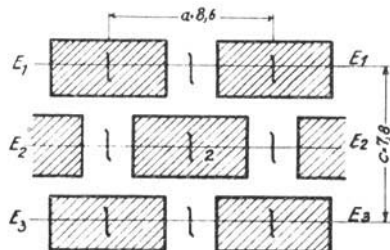


Fig. 7 b



Cellulose-Querschnitt

Fig. 7 e

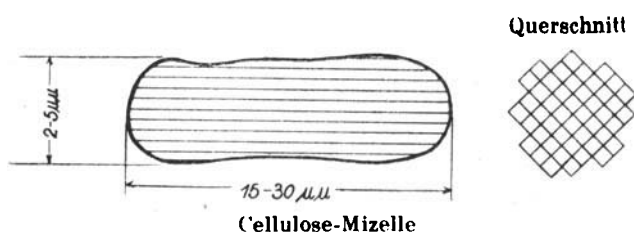


Fig. 7 f

Cellulose-Mizelle

Querschnitt

Fig. 7 g

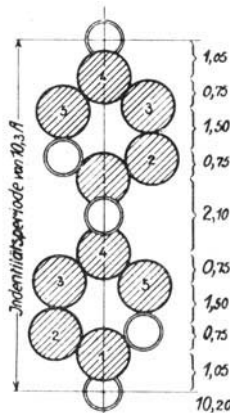
2. Cellulose gibt, wie Scherrer²¹⁾ und unabhängig von ihm Herzog und Jancke²²⁾ gefunden haben, ein Röntgendiagramm, aus dem hervorgeht, daß sie aus orientierten Kristalliten zusammengesetzt ist. Die von M. Polanyi stammende Auswertung und Diskussion des Röntgendiagrammes ergibt einen Elementarkörper von folgenden Dimensionen:

$$\begin{aligned} a &= 7,7 \\ b &= (\text{Faserachse}) 10,2 \\ c &= 8,8. \end{aligned}$$

Baut man sich nun Kugelmodelle von den in Betracht kommenden Bausteinen, z. B. Glucosan, von offenen Cellobioseresten und von Tetraglucosan, so findet man,

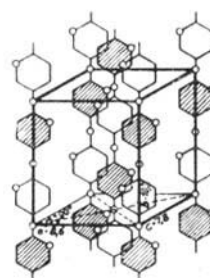
daß ein gerade gestreckter Cellobioserest etwa 10,3 Å lang ist, also gerade in die Identitätsperiode der Faserachse²³⁾ hineinpaßt, während weder Glucosan noch Tetraglucosan sich in den Elementarkörper einfügen lassen (vgl. Abb. 7a-c).

Aus bestimmten Kennzeichen des Röntgendiagrammes (Auslöschung der Ebenen 010, 030 usw.) ergibt sich, daß entlang der Faserachse eine digonale Schraubenachse liegt, deren Schraubungskomponente die Hälfte der Identitätsperiode beträgt. Jeder beliebige Punkt oder Baustein, um 180° um die Schraubenachse gedreht und um ½ Faserperiode verschoben, muß also mit einem vorhandenen Punkt oder Baustein zur Deckung gebracht werden können. Der untere Teil der Cellobiose, nach Haworth formuliert, geht nun durch



(Cellobioserest
in Cellulose

Fig. 7 c



(Cellulose
Elementarkörper

Fig. 7 d



in Ramie
Fig. 7 h.



in Cellophan
Fig. 7 i

Drehung und Verschiebung in den oberen Teil über; drehen und verschieben wir dementsprechend die glucosidische Sauerstoffbrücke, welche die beiden Glucosen in der Cellobiose vereinigt, so erhalten wir einen Brückensauerstoff am Ende der Identitätsperiode, welcher in der gleichen Bindung zum nächsten Cellobioserest stehen muß wie der Brückensauerstoff in der Mitte der Periode. Die Existenz der Schraubenachse zwingt also zu der Annahme, daß die Glucosidbindungen sich durch den ganzen Kristallit entlang der Schraubenachse ziehen: Ketten von Glucoseresen, die durch Hauptvalenzen zur Kette geknüpft sind, und die wir deswegen als Hauptvalenzketten bezeichnen wollen, sind zum Kristallit zusammengefügt und haften durch Assoziationskräfte (Micellarkräfte) aneinander. Entlang der Faserachse

²⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

²¹⁾ Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie, 3. Aufl., Seite 408 [1920].

²²⁾ Ztschr. Physik 3, 196 [1920].

²³⁾ Ähnliche Überlegungen, aber auf anderen chemischen und physikalischen Voraussetzungen beruhend und zu anderen Resultaten führend, haben Sponser und Dore angestellt. Coll. symp. Monograph 1926, 174.

kehrt nach zwei Glucoseresten Identität wieder, senkrecht zu ihr bilden zwei Hauptvalenzketten einen Identitätsbereich. Die Lagerung der Ketten, wie sie sich aus der Diskussion des Röntgenogrammes ergibt, ist in Abb. 7d bezeichnet. Der Einfachheit wegen sind die Glucosereste als Sechsecke dargestellt unter Vernachlässigung des 6-Kohlenstoffatoms und der Hydroxylgruppen. Die Cellobiose ist insofern präformiert, als sie beim Zerschlagen der Ketten als Bruchstück entstehen kann.

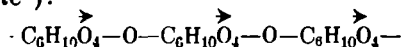
Dieses einfache Modell wird nun durch genauere Überlegung der Raumerfüllung und durch die Betrachtung der Intensitätsverhältnisse durchaus bestätigt. Berechnet man die Raumerfüllung der Glucosereste quer zur Faserachse (Abb. 7a und Abb. 7b), also die Dicke und Breite der Glucoseketten, so kommt man zu Werten, die etwa 6 Å in der Breite und 3 Å in der Dicke betragen. Ordnet man diese Teilchenquerschnitte nun so an, daß sie in den Elementarkörper hineingestellt sind, so erhält man das in der Abb. 7d wiedergegebene schematische Bild. Man erkennt sofort, daß diese Auffassung der Raumerfüllung viel Wahrscheinliches für sich hat.

Was nun die Intensität der Interferenzen anlangt, so würde man bei einer derartigen Anordnung erwarten können, daß die Netzebenen, die senkrecht auf der Ebene der Abbildung stehen und längs durch die Glucose-scheibchen gelegt sind, besonders deutliche Interferenzpunkte auf dem Röntgenbild geben, da sie ja sehr stark mit Masse belegt sind. Das trifft in der Tat zu, so daß auch von dieser Seite her unsere Vorstellung erhärtet wird.

Trotzdem wir gezeigt haben, daß die von uns gegebene Auffassung die einzige ist, welche den eingangs erwähnten experimentellen Daten gerecht wird, hat R. O. Herzog²⁴⁾ kürzlich ohne Angabe von Material unsere Auffassung als eine mögliche, aber unbewiesene Hypothese erklärt, gegen welche Verschiedenes spräche. Wir wollen deswegen nochmals zeigen, daß alle anderen Strukturvorschläge für die Cellulose, besonders die von R. O. Herzog stammenden, einer kritischen Prüfung nicht standhalten.

R. O. Herzog²⁵⁾ hat folgende Vorschläge als allein mit den Röntgenogrammen verträglich hingestellt:

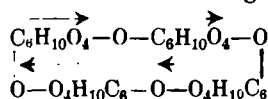
1. Die Cellulose ist eine Kette aneinandergereihter Dextrosereste*):



Solche Ketten sind aber immer zu vier zusammengefaßt.

Die Abschnitte von je zwei Hexosereisten sind auf keine Weise ausgezeichnet, und die Cellobiose wäre also nicht präformiert.

2. Die Cellulose besteht aus Ringen von der Form:



3. Die Cellulose besteht aus inneren Anhydriden der Cellobiose

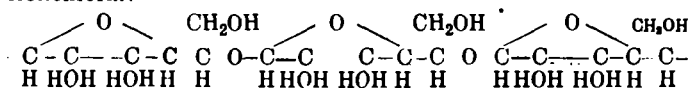


Keine der von Herzog angegebenen Möglichkeiten ist mit den experimentellen Daten vereinbar.

²⁴⁾ Diskussionsbemerkung auf der Bunsentagung in München 1928; vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 861 [1928].

²⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

* Die Pfeile deuten die polare Anordnung der Dextrosereste an. Im Falle rhombischer Symmetrie folgt folgende Kettenform:



Zu 1.: Wenn vier Ketten den Elementarkörper durchziehen, so ist das einzelne Glucoseglied als Ring etwa 5,1 Å lang, füllt also eine Identitätsperiode nicht im entferntesten aus. Auch lassen sich vier Ketten nebeneinander nicht in den von den Achsen a und c gegebenen Raum einordnen ohne ganz grob gegen die bekannten Volumverhältnisse zu verstoßen.

Zu 2.: Das Tetrosan (Ring aus vier Glucoseresten) enthält als Molekül nur eine digonale Drehachse, keine Schraubenachse. Wollen wir es in den Elementarkörper hineinpassen, so daß die Drehachse entlang der Faserachse läuft, so stimmt sein Rauminhalt nicht im mindesten mit den Dimensionen des Elementarkörpers überein (Abb. 8).

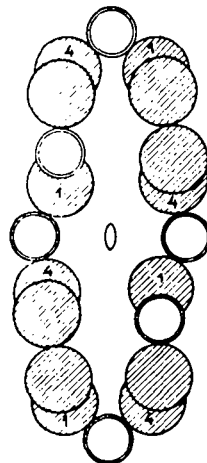


Fig. 8

Zu 3.: Als inneres Anhydrid der Cellulose kommt nur ein Biosan in Betracht, in welchem die 2,3,6-Hydroxyle frei sind, da nur ein solches Biosan die Ergebnisse der Methylierung und der glatten Spaltung der Methylcellulose zu 2,3,6-Trimethylglucose erklären würde. Das hiernach nur noch mögliche 1,10-Cellobiosan ist aber, wie weiter oben auseinandergesetzt, aus räumlichen Gründen nicht möglich und fehlt in der Aufzählung der von der Strukturlehre erlaubten Cellobiosane.

Andere Biosane, wie z. B. das in Abb. 4 wiedergegebene Maltosan, erklären nicht die Bildung von Cellobiose und lassen sich nicht in den Elementarkörper hineinordnen. Worum es sich bei den kürzlich von Bergmann, Herzog und Jancke²⁶⁾ untersuchten Biosanen handelt, muß noch experimentell geklärt werden. Ein der Cellobiose nahestehender, noch unbekannter Zucker, welcher an Stelle eines 7—11-Ringes einen butylenoxydischen 7—10-Ring enthält, vermag möglicherweise ein 1—11-Biosan zu bilden. Auch dies Biosan kommt nicht als Strukturmolekel der Cellulose in Frage, da es nicht in den Elementarkörper paßt.

Ebenso wie die hier wiedergegebenen Ansichten von Herzog ist heute auch die besonders von Hess lange Zeit verfochtene Theorie, daß die Cellulose ein Glucosan sei, als durch Freudenberg und Braun²⁷⁾ widerlegt zu betrachten. Abgeschlossene Struktureinheiten von drei oder mehr als vier Glucoseresten scheiden aus, da sie mit dem Röntgenogramm unter keinen Umständen vereinbar sind.

Auf der anderen Seite haben kürzlich mehrere Forscher sich klar zugunsten einer Formulierung mit einer offenen Kette ausgesprochen. Sponsler und Dore nehmen Ketten an, in denen die Glucosereste abwechselnd ätherartig und acetalartig miteinander verbunden sind. Freudenberg²⁸⁾ kam auf Grund von eigenen Experimenten über Methylierung der Cellulose dazu, große durch Hauptvalenzen miteinander verknüpfte Einheiten anzunehmen, wobei er zunächst auch die Möglichkeit berücksichtigte, daß die einzelnen Glucoseketten miteinander unter Inanspruchnahme des 1,5-Ringes valenzchemisch miteinander verknüpft seien. Nach Kenntnis unserer Ergebnisse sowie der Arbeit von Sponsler und Dore²⁹⁾ schloß er diese Möglichkeit aus²⁹⁾ und

²⁶⁾ Naturwiss. 16, 464 [1928].

²⁷⁾ LIEBIGS Ann. 460, 295 [1928].

²⁸⁾ Coll. symp. Mon. 1926, 174.

²⁹⁾ LIEBIGS Ann. 461, 130 [1928].

steht somit ganz auf unserem Standpunkt. Auch Haworth³⁰⁾ vertritt im Prinzip die gleiche Ansicht.

Von der Untersuchung der Quellung ausgehend, hat endlich Katz^{30a)} die Existenz von „Micellarfäden“, die die Kristallite zusammensetzen, angenommen.

VII. Die Micellen der Cellulose.

Daß die Cellulose aus Kristalliten, die wir von jetzt an auch Micellen nennen wollen, aufgebaut ist, geht aus den Aufnahmen von Scherrer und R. O. Herzog hervor.

Über die Größe der Kristallite geben zwei Befunde Aufschluß: der Diffusionskoeffizient und die Breite der Röntgeninterferenzen. Aus beiden läßt sich folgern, daß immer je 1500–2000 Glucosen zu einem Teilchen (Micelle oder Kristallit) vereinigt sind. Über die Form läßt sich keine genaue Angabe machen; man weiß aber, daß die Teilchen durch Zug leicht orientierbar sind, also länglich sein müssen (Streckspinnen). Wir nehmen an, daß Ketten von 30–50 Glucosen vorliegen, und daß immer je 40–60 solcher Ketten ein Teilchen bilden.

Über die Lage der Micellen in verschiedenen Fasern oder Cellulosepräparaten sind wir aus vielen Untersuchungen der letzten Jahre, namentlich den im Faserstoff-Institut unter R. O. Herzogs Leitung ausgeführten, unterrichtet. In den Bastfasern wie Hanf, Ramie sind die Micellen sehr gut zueinander parallel orientiert, weniger gut in den meisten Kunstseiden, gar nicht in den Stoffen wie Cellophan (Abb. 7h).

Wie aus obigem hervorgeht, ist es hier wohl zum erstenmal gelungen, den Aufbau einer natürlich gewachsenen Substanz vom makroskopischen Gebilde an bis zum Atom zu durchschauen. Die Abb. 7a bis 7g geben schematisch diesen Zusammenhang wieder.

VIII. Chemisches und physikalisches Verhalten der Cellulose.

Die neue Erkenntnis vom Bau der Cellulose läßt nun auch viele Eigenschaften und Reaktionen der Cellulose verstehen. Die Festigkeit des Fadens in der Faserachse erklärt sich durch die Länge und Lagerung der Glucoseketten, ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren dadurch, daß die Säuren hydrolytisch die glucosidischen Bindungen sprengen und dadurch den Zusammenhalt lockern. Bei der Quellung tritt eine Verbreiterung nur in der Dicke, kaum in der Länge ein, was sich dadurch erklärt, daß die Länge des Glucosefadens erhalten bleibt, während sich zwischen die Glucosefäden oder auch zwischen die länglichen Micellen Quellungsmittel einschieben können. Bei der Einwirkung von 17%iger Lauge (Mercerisierlauge) schieben sich die Natriumionen erst in die Zwischenräume zwischen die Micellen ein und dringen dann ins Gitter ein, wobei ein Auseinanderdrängen der Ketten und ein Wellen derselben stattfindet. Dies ist zum Teil verantwortlich für die Kontraktion bei der Behandlung mit Alkali. Esterifiziert oder veräthert man unter Erhaltung der Faser, so wird die Faser nur in der Dicke aufgeweitet. Dies ist ebenso wie die Quellung durch die Lagerung der OH-Gruppen quer zur Faserachse zu erklären.

Bei den meisten zur Lösung führenden Vorgängen muß die Cellulose vorher chemisch behandelt, z. B. mit Chlor gebleicht werden usw. Diese Behandlungen führen wahrscheinlich zu einer Teilchenverkleinerung durch hydrolytische Spaltung. Besonders ausgeprägt ist dieser

„Abbau“ bei allen sauren Behandlungsweisen: er tritt ein bei Acetylierung, der Nitrierung, der Lösung in Chlorzink oder Rhodanncalcium.

IX. Der Aufbau des Chitins³¹⁾.

Das Chitin zeigt, wie Herzog³²⁾ zuerst mitgeteilt und Gonnell näher untersucht hat, ein deutliches Faserdiagramm mit der Faserperiode 10,4, also annähernd der gleichen, wie sie die Cellulose besitzt. Die Analyse des Röntgendiagramms ergibt, daß die Faserachse eine digonale Schraubenachse darstellt, was auf einen ähnlichen Bau schließen läßt. In der Tat sprechen genauere röntgenographische Überlegungen wie auch die Diskussion des vorliegenden chemischen Materials dafür, daß die Kristallite des Chitins aus Hauptvalenzketten bestehen, die ihrerseits aus ringförmigen Acetyl-Glykosaminresten in glykosidischer Bindung zusammengefügt sind (vgl. Abb. 8a).

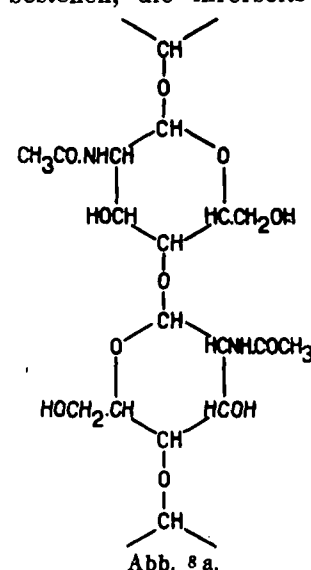
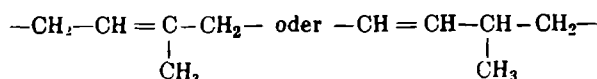


Abb. 8a.
Ausschnitt aus der Hauptvalenzkette des Chitins.

X. Der Aufbau des Kautschuks³³⁾.

Der Kautschuk zeigt, wie J. R. Katz gefunden hat, in gedehntem Zustand ein Faserdiagramm. Seine Deutlichkeit in Verbindung mit den vorliegenden chemischen Tatsachen ermöglichte uns eine sehr genaue Konstitutionsanalyse. In gedehntem Kautschuk sind parallel der Faserachse lange Ketten angeordnet, die aus Isoprenresten oder richtiger aus den Resten



aufgebaut sind. Je zwei solcher Reste, um 180° gegeneinander gedreht und somit eine digonale Schraubenachse aufbauend, füllen den Raum einer Faserperiode aus. Der Aufbau ist rhombisch (Raumgruppe V⁴) und steht dem monoklinen Aufbau der Cellulose und des Chitins sehr nahe. Die Länge einer Micelle und damit die durchschnittliche Länge der Hauptvalenzketten beträgt ca. 200 Å, was 50 Isoprenresten entspricht.

Wir möchten glauben, daß die elastischen Eigenschaften des Kautschuks darauf beruhen, daß die gestreckten Ketten die Neigung zeigen, sich zu krümmen. Ähnlich wie wir die Ursache der Spannung bei der Mercerisierung der Cellulose wenigstens teilweise in einem Effekt in der Hauptvalenzkette sehen, würden wir damit auch hier die makroskopische Eigenschaft auf eine molekulare zurückführen können.

Die Micellen des Kautschuks sind in gedehntem Zustand länglich und etwa von derselben Größe wie die der Cellulose. Im unvulkanisierten Kautschuk zeigen die Micellen das Bestreben, sich zu entdehnen, was nur möglich

³¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, demnächst erscheinende Arbeit.

³²⁾ Naturwiss. 12, 958 [1924].

³³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 152, 18 [1926].

³⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Mark (demnächst erscheinende Arbeit).

³⁰⁾ Helv. chim. Acta 11, 548 [1928].

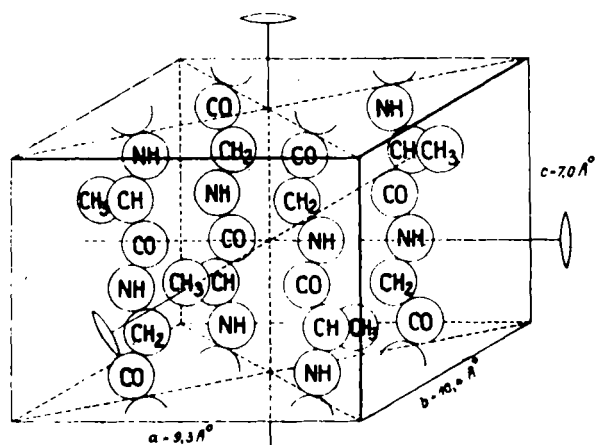
^{30a)} Heß, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, Seite 649.

ist, wenn sie aneinander gleiten können. In schwach vulkanisiertem Kautschuk hört die Fähigkeit zur Entspannung (bleibenden Dehnung) auf. Wir erklären das auf Grund besonderer Versuche damit, daß durch die Vulkanisation die einzelnen Micellen durch Schwefelbrücken chemisch aneinandergeheftet sind, so daß sie die Fähigkeit zum Gleiten nicht mehr besitzen.

XI. Der Aufbau des Seidenfibroins³⁵⁾.

Naturseide verschiedener Herkunft zeigt, wie Herzog³⁶⁾ und Jancke gefunden und Brill³⁷⁾ näher untersucht hat, ein deutliches Faserdiagramm mit einer Faserperiode von 7 Å. Als Bausteine kommen nach Brill Glycyl-Alanylreste in Betracht, deren vier in einem Elementarkörper sich vorfinden.

Da die physikalischen Eigenschaften der Seide, insbesondere ihre Festigkeit und Unlöslichkeit es uns ausgeschlossen erscheinen lassen, daß kleine Strukturmolekeln, z. B. wie Herzog³⁸⁾ als wahrscheinlich annimmt, ein Anhydrid des Glycylalanins, die Einzelbausteine der Seide darstellen, kommen wir auch hier zur Annahme von Hauptvalenzketten. Die Diskussion des Röntgenbildes in Verbindung mit der Erörterung der Raumerfüllung führt uns zu einer Auffassung vom Bau der Seide, die in der Abb. 9 wiedergegeben ist. Die Größe



Seidenfibroin

Elementarkörper, schematisch

Fig. 9a

der Kristallite muß angenähert derjenigen der Cellulosekristalle entsprechen, die Hauptvalenzketten sind demnach Polypeptide aus 20 und mehr Glycylalanylresten.

Nur etwa die Hälfte der Seide ist nach Brill in kristallisiertem Zustande. Wir müssen annehmen, daß in der amorphen zwischen den Kristalliten liegenden Substanz ebenfalls Hauptvalenzketten liegen, die aus verschiedenerlei Amidosäureresten zusammengefügt sind und daher kein regelmäßiges Gitter ergeben können. Auch das Röntgenbild des kristallisierten Anteiles selbst ist verhältnismäßig undeutlich, und manche Anzeichen lassen darauf schließen, daß auch im Kristalliten selber Unregelmäßigkeiten des Baues vorkommen können.

Noch weniger deutlich ausgeprägt ist die Kristallitstruktur bei Collagen, bei Sehnen usw. Man hat den

Eindruck, daß die Kristallite auch hier nicht immer aus den gleichen Einzelbausteinen aufgebaut sind, sondern daß auch andere eingefügt sind, die den Aufbau unregelmäßig erscheinen lassen.

XII. Der Aufbau anderer hochpolymerer Kolloide.

Wir zweifeln nicht daran, daß auch die in der Natur verbreiteten Stoffe wie Eiweiß, Lignin, Hemicellulose, ferner Stärke u. a. Reservesubstanzen nach einem den Hauptvalenzketten ähnlichen Prinzip aufgebaut sind. Nicht immer sind es gerade Ketten, die aus gleichen Einzelbausteinen bestehen und dann ein lesbares Röntgendiagramm ergeben. Wo kompliziertere Lagen der Ketten vorliegen, vielleicht bei Stärke, ist heute eine Analyse auf Grund der Röntgenbilder noch nicht möglich, am wenigsten aber bei den Verbindungen, bei denen viele Bausteine verschiedener Art unregelmäßig zu Ketten zusammengefügt sind. Trotzdem sind es sicherlich auch hier die Assoziationskräfte längerer Hauptvalenzketten, welche die Micellen oder Kolloidteilchen in sich zusammenhalten können und überhaupt den kolloiden bzw. micellaren Charakter dieser Substanzen bestimmen.

XIII. Die Theorie der kleinen Strukturmolekeln.

Wir kommen zurück zu den früheren Ansichten der organischen Chemie, die, geführt vor allem von Emil Fischer, in allen hochpolymeren Naturprodukten hochmolekulare Gebilde annahm. Es erscheint heute kaum noch verständlich, wodurch eigentlich so viele Forscher dazu gekommen sind, die frühere durch chemische Befunde gut fundierte Annahme längerer Ketten oder größerer Moleküle zu verlassen. Dies ist wohl sicher unter dem Eindruck physikalischer Ergebnisse geschehen, die falsch ausgewertet worden waren.

Ähnliches zeigte sich schon einmal, als man unter der Wucht des durch die Röntgenographie auf anorganischem Gebiet gewonnenen Tatsachenmaterials die Moleküle in festem Zustande aufgab und die Kristalle sich direkt aus Atomen aufgebaut denken mußte. Diese für Ionengitter zutreffende Vorstellung wurde unrichtigerweise und ohne genügendes Material zeitweise auch auf organische Kristalle übertragen. Selbst Paul v. Groth unterschied scharf z. B. „den wirklichen kristallinen Zustand, d. h. den Aufbau aus den Atomen von dem aus Molekülen zusammengesetzten kristalloiden Zustand“³⁹⁾. Heute ist diese Vorstellung gefallen. Diesmal hat wohl die Entdeckung, daß der röntgenographisch ermittelte Elementarkörper der Cellulose klein ist, die Spekulation über die kleinen Struktureinheiten hervorgerufen. So sagt z. B. Herzog⁴⁰⁾, daß nicht mehr als n Moleküle in der Zelle (Elementarkörper) liegen, wobei n nicht kleiner als 1 sein kann. Daraus schließt er, daß das Molekulargewicht der untersuchten Verbindungen nicht extrem groß ist und ihre chemische Widerstandsfähigkeit und Unlöslichkeit auf andere Gründe zurückgeführt werden muß.

Es ist aber vollkommen falsch, in dem Elementarkörper die Abgrenzung für das organische Molekül, d. h. für den durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Atomkomplex zu suchen⁴¹⁾. Der Elementarkörper ist vielmehr ein rein geometrischer Begriff, der erst zusammen mit Raumüberlegungen am Molekülmodell zu valenzchemischen Betrachtungen herangezogen werden kann.

³⁵⁾ Naturwiss. 7, 648 [1919].

³⁶⁾ Ebenda 12, 956 [1924].

⁴¹⁾ Hierauf hat besonders H. Mark hingewiesen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2982 [1926].

³⁵⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, demnächst erscheinende Arbeit.

³⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 2162 [1920].

³⁷⁾ LIEBIGS Ann. 434, 204 [1923].

³⁸⁾ Naturwiss. 11, 179 [1923]. Helv. chim. Acta XI, 529 [1928].

XIV. Das Gesetz der Additivität der Molekularkohäsion.

Dem organischen Chemiker war es von jeher geläufig, daß niedrigmolekulare organische Verbindungen leichter flüchtig und löslich sind als höhermolekulare. Wir haben nun die Kräfte, welche die Moleküle zusammenhalten, genauer studiert, um die Unterschiede zwischen niedrig- und hochmolekularen Stoffen quantitativ zu fassen.

Besonders charakteristisch für die hochpolymeren organischen Verbindungen sind ihre eigenartigen mechanischen Eigenschaften und der kolloide (micellare) Charakter ihrer Lösungen. Beide haben ihren Grund in einem besonders festen Zusammenhalt ihrer Einzelteilchen oder Moleküle, der weit fester ist als beispielsweise in den Molekülgerüsten gewöhnlicher organischer Verbindungen. Ein Maß für die Kohäsion ist die Energie, welche man aufbringen muß, um die einzelnen Moleküle oder bei hochpolymeren Stoffen die Hauptvalenzketten voneinander zu trennen, sie gewissermaßen vom festen bzw. flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Diese Energiegröße ist die molekulare Verdampfungswärme. Aus ihr läßt sich bekanntlich nach einer von Trouton aufgefundenen Regel die Siedetemperatur berechnen.

Nun lagen Anzeichen dafür vor, daß sich die Verdampfungswärme von verschiedenen Verbindungen additiv aus Inkrementen der einzelnen Gruppen zusammensetzt. Das regelmäßige Ansteigen des Siedepunktes bei homologen Verbindungen, ferner die Traubesche Regel über die Oberflächenaktivität homologer Reihen gehören hierher. Wir haben nun, da uns die Kenntnis der Verdampfungswärme für alle unsere Betrachtungen von großer Wichtigkeit schien, und da nur eine Arbeit von Fajans⁴²⁾ über die Sublimationswärme isomerer Verbindungen vorlag, veranlaßt, daß das in der Literatur vorhandene Material gesichtet und nach Additivität gesucht wurde. Herr Dr. Dunkel hat die Verdampfungswärmen bei vergleichbaren Temperaturen zusammengestellt und die folgende Gesetzmäßigkeit gefunden:

Die molekulare Verdampfungswärme organischer Verbindungen läßt sich additiv berechnen aus Inkrementen einzelner Gruppen. Sie ist also ebenso wie die Molekularrefraktion in erster Annäherung eine additive Eigenschaft. Wir wollen die auf ein Mol. berechnete Größe in Analogie zur Molrefraktion u. dgl. von jetzt an als Molkohäsion bezeichnen. In folgender Tabelle ist das gesichtete Material zusammengestellt. Zum Vergleich sei die Trennungswärme der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die 75 000 cal beträgt, angegeben. Sie ist also sehr viel größer als die Molkohäsion einer CH_2 -Gruppe beträgt. Es rechtfertigt sich daher, wenn wir schematisch unterscheiden zwischen Hauptvalenzen und den von ihnen sehr verschiedenen Assoziationskräften. Dieser Unterschied wird noch dadurch bekräftigt, daß wir einer Hauptvalenz-C—C-Bindung die Entfernung 1,5 Å, dagegen einer Assoziationsbindung, wie sie beispielsweise zwischen zwei benachbarten CH_2 -Gruppen in zwei verschiedenen Laurinsäuremolekeln besteht, die Entfernung 3,5–5,5 Å zuordnen können. Dementsprechend können wir auch zwischen Polymerisation und Assoziation unterscheiden: unter Polymerisation versteht man zweckmäßig den Zusammentritt von Molekülen unter Schließung von Hauptvalenzbindungen,

unter Assoziation die Zusammenlagerung durch van der Waalsche Kräfte und Nebenvalenzen, für die ein zweckmäßiges Maß die Molkohäsion bildet.

Inkrement der Molkohäsion (MK) in cal.

Gruppe	MK
$-\text{CH}_3$	1790
$-\text{CH}_2-$	990
$-\text{CH}-$	380
$-\text{OH}$	7250
$-\text{CO}$	4270
$-\text{COOH}$	8970
$-\text{COOCH}_3$	5650
$-\text{O}-$	1630
$-\text{NH}_2$	3310

Molkohäsionen:

Verbindung	gefunden	aus obigen Inkrementen berechn.
C_2H_6	3 570	3 580
C_3H_8	4 510	4 570
C_4H_{10}	5 595	5 560
C_5H_{12}	9 515	9 520
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10 000	10 030
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	11 030	11 020
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$	23 070	23 350
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Glucose)	—	37 000
Glucoseresid in der Cellulose	—	etwa 24 000

Aus dem Gesetz der Additivität der Molekularkohäsion ergibt sich, daß isomere, konstitutiv voneinander nicht allzu entfernte Verbindungen in erster Annäherung die gleiche Molkohäsion besitzen. Hiernach ist es ausgeschlossen, daß Verbindungen von so hoher Molkohäsion wie Cellulose einem Glucosan, Biosan oder Tetrosan isomer sind. Die Vermutung, daß diese Regel durch besonders hohe, bis jetzt noch nie beobachtete Assoziationskräfte durchbrochen werden könnte, findet nicht nur in keinem einzigen sicheren Experiment eine Stütze, sondern würde sich auch mit unsern heutigen Kenntnissen der Atomdynamik nicht vereinigen lassen. Die Annahme, daß kleine Struktureinheiten die Bausteine hochpolymerer Stoffe bilden, wird hierdurch definitiv ausgeschlossen und verschwindet hoffentlich nunmehr aus der Diskussion.

Die Berechnung der Verdampfungswärme ermöglicht ferner eine Voraussage, wann Verbindungen nicht mehr unzersetzt destillierbar sind. Ist nämlich die Verdampfungswärme ebenso groß wie die zur Trennung einer innerhalb des Moleküls befindlichen Hauptvalenzbindung notwendige Energie, so werden beim Verdampfen auch diese Bindungen angegriffen: es tritt Zerstörung des Moleküls ein. Es läßt sich schätzen, daß Kohlenwasserstoffe von etwa 60–100 CH_2 -Gruppen, daß ferner hydroxylhaltige Verbindungen von mehr als 15 freien Hydroxylgruppen nicht mehr unzersetzt destillierbar sind.

XV. Die Micellarkräfte.

Die Hauptvalenzketten sind von bestimmter Länge an fest miteinander durch Kohäsion verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden. Solche höheren Kohäsionskräfte wollen wir als Micellarkräfte bezeichnen. Die Micellarkraft (Molkohäsion) einer Kette von 60 Glucoseresiden, wie wir sie in der Cellulosemicelle annehmen müssen, berechnet sich zu $60 \times 24\,000 = \text{etwa } 1\,500\,000 \text{ cal}$. Einer Kette von 100 Isoprenresten entspricht eine Micellarkraft von etwa 500 000 cal.

⁴²⁾ Zisch. physikal. Chem. 99, 395 [1921].

Es ist interessant, festzustellen, daß die Natur bei ihren Gerüststoffen Verbindungen mit gerade denjenigen Gruppen bevorzugt, die besonders hohe Inkremente der Molkohäsion liefern: der Hydroxylgruppe in Kohlehydraten, der Säureamidgruppen in Eiweißkörpern.

Es erwächst jetzt die Aufgabe, die Beziehungen der Molekularkohäsion zur Löslichkeit sowie zu den mechanischen Eigenschaften genauer zu studieren und nach quantitativen Beziehungen zu suchen. Bei Micellen aus sehr langen Hauptvalenzketten wird die Micelle sehr festgefügt sein, wodurch Unlöslichkeit und festes mechanisches Gefüge zustande kommen. Bei kürzeren Ketten, wie sie bei Abbauprodukten der Cellulose, ferner wahrscheinlich auch bei Stärke, Eiweißkörpern und ähnlichen Substanzen anzunehmen sind, ist das Gefüge lockerer, da die Micellarkräfte geringer sind. Bei noch kleineren Ketten, wie sie z. B. in Seifen- und Farbstoffmicellen vorhanden sind, stellen sich Gleichgewichte zwischen kolloiden Micellen und kristalloidgelösten Einzelmolekülen ein.

An den Oberflächen der Micellen sind die Micellarkräfte nicht abgesättigt; sie vermögen Adsorptionskräfte auf adäquate Gebilde auszuüben, in erster Linie auf andere Micellen. So sind sie zweifellos auch für den Zusammenhalt der Micellen aneinander in der Faser verantwortlich.

Da, wo die Micellen nicht eng aneinander liegen, sondern wo durch ihre Form Hohlräume oder Spalten übrigbleiben, vermögen die Micellarkräfte adsorptiv, z. B. auf micellenähnliche Gebilde, wie die in Wasser gelösten substantiven Farbstoffe, zu wirken deren Moleküle sich nach Freundlich⁴³⁾ Untersuchungen zu kleinen Micellen aneinanderschließen⁴⁴⁾.

XVI. Der Begriff der „chemischen Verbindung“ und der „stofflichen Identität“.

Der dem Chemiker durchaus geläufige Begriff der einheitlichen „chemischen Verbindung“ und der damit zusammenhängende Begriff der stofflichen oder chemischen Identität zweier Präparate verlieren bei micellaren Verbindungen eigentlich ihren Sinn. Ein Gebilde aus Micellen ist überhaupt nicht in sich als homogen aufzufassen. Form, Größe, Lagerung der Micellen sind verschieden oder höchstens in Durchschnittswerten auszudrücken, ebenso die Länge der einzelnen Hauptvalenzketten.

Abgesehen von der chemischen Zusammensetzung des einzelnen Bausteines scheint uns zur Charakterisierung des Gesamtbildes die mittlere Micellengröße (Teilchengröße) das wichtigste Kennzeichen zu sein. Aber auch hier muß man sich klar sein, daß es beispielsweise mehr oder weniger willkürlich ist, von welcher mittleren Teilchengröße an ein Produkt noch als Cellulose, und von welcher ab man es als Abbauprodukt bezeichnet.

Weiter ist Rücksicht auf die Variationsbreite der Teilchengröße zu nehmen; der Stoff kann aus annähernd gleich großen oder aber aus einem Gemenge von ganz verschieden großen Micellen bestehen. Auch die Micellen selbst können mehr oder weniger inhomogen sein, d. h. aus gleichen oder aus verschiedenen langen Hauptvalenzketten aufgebaut sein.

So sind die Variationsbreite der Micellen wie auch der Menganteil der kleinen, mitt-

⁴³⁾ Freundlich u. Zocher, Ztschr. physikal. Chem. 98, 293 [1921].

⁴⁴⁾ K. H. Meyer: Cellulosestruktur und substantives Färben, Mellands Textilber. 9, 573 [1928].

leren und großen Teilchen weitere wichtige Charakteristika.

Dies alles sind dem Kolloidchemiker geläufige Überlegungen, die aber noch nicht genügend für die eigentliche Chemie der organischen Naturstoffe gewonnen scheinen.

Auf jeden Fall ist es bei Vergleichen micellarer Stoffe ganz unmöglich, aus der Identität einer Eigenschaft, z. B. der Drehung des polarisierten Lichtes⁴⁵⁾ oder des Röntgenogrammes auf die Identität des Ganzen zu schließen. Nur nach Vergleich möglichst vieler Eigenschaften kann man von stofflicher Ähnlichkeit, nicht von Identität dieser heterogenen Gebilde sprechen.

Durch diese Darlegungen wird die ungeheure Variationsmöglichkeit der Micellarverbindungen erst recht deutlich. Ist sie schon bei Verbindungen aus einem einzigen Baustein, wie es Stärke und Cellulose sind, praktisch unbegrenzt, so wächst sie ins Ungeheure, wenn verschiedene Bausteine zusammengefügt werden. So wird uns jetzt auch die unglaubliche Verschiedenheit der Eiweißverbindungen etwas verständlicher, wie sie sich in Toxinen, Antitoxinen, arteigenem und artfremdem Eiweiß zeigen.

XVII. Organische Kristalle aus Molekülgittern und Micellenkristallite aus Hauptvalenzkettengittern.

Im Bau der Kristallite zeigen die Micellarverbindungen einen prinzipiellen Unterschied von den andern Verbindungen der organischen Chemie. Letztere sind aus Molekülgittern, bei Salzen möglicherweise auch aus Ionengittern aufgebaut. Beim Auflösen des Kristalles zu seinen Einzelbausteinen werden nur Kohäsionskräfte und Ionenbindungen gelöst und ebenso beim Kristallisieren aus Lösungen geschlossen. Die Kristalle sind nach allen drei Dimensionen nur von Kohäsions- oder Ionenbindungen durchzogen.

Die Micellarkristallite sind nach einer Richtung, nämlich der Faserachse, von einer Hauptvalenzkette durchzogen. Beim Zerlegen in die Bausteine müssen also chemische Bindungen geöffnet bzw. geschlossen werden. Von einem Umkristallisieren im gewöhnlichen Sinne wie bei Salzen oder Molekülgittern kann also keine Rede sein.

Auch die Micellen selbst können sich, da sie untereinander nicht ganz gleich sind, nicht zu Kristallen, die man vielleicht als Kristalle zweiter Ordnung bezeichnen könnte, zusammenschließen, sowenig wie man aus einem Schotterhaufen eine regelmäßige Backsteinmauer aufbauen kann. Will man aus ihnen ein regelmäßiges Gefüge bilden, so müßten die Micellen entweder, wie bei den Seifen, im Gleichgewicht mit freien Molekülen sein, die ihrerseits ein Molekülgitter aufbauen können, oder man muß die Micellen und Hauptvalenzketten zerschlagen (chemisch gesprochen, muß man das Produkt weitgehend abbauen), damit die Abbauprodukte zum Molekülgitter zusammentreten können. Wir müssen daher annehmen, daß alle als kristallisiert beschriebenen Derivate von Kautschuk, Cellulose, Chitin und dergleichen keine Derivate dieser Produkte sind, sondern Abbauprodukte. Diese Abbauprodukte werden für die Konstitutionsaufklärung gewiß von Bedeutung sein. Rückschlüsse von ihren Eigenschaften, namentlich von

⁴⁵⁾ Wir müssen uns hier mit aller Entschiedenheit gegen die von Kurt H_oß eingeführte Methode wenden, nach der die „chemische Identität“ von Cellulosepräparaten durch Drehwertsbestimmungen „festgestellt“ wird, ohne Rücksicht darauf, daß andere wichtige Eigenschaften nicht übereinstimmen.

ihrem Molekulargewicht zu denen der Ausgangsmaterialien sind aber nur mit großer Vorsicht zu ziehen, da sie ja durch viele ganz prinzipielle Unterschiede (Einheitlichkeit und Molekulargröße) von denselben abweichen.

Den Kristallen aus Hauptvalenzketten sind anzuordnen die Kristalle aus Hauptvalenznetzen. Bei ihnen ist der Kristall nach zwei Dimensionen von Hauptvalenzbindungen durchzogen, die zusammen ein Netz bilden. Ein Beispiel hierfür ist Graphit und die aus ihm unter Erhaltung des Hauptvalenznetzes entstehende Graphitsäure, für die als Beispiel einer möglichen Formel Abb. 10 dienen soll. Man muß sich die Micelle der Graphitsäure aus übereinandergelagerten Netzen der in Abb. 10 wiedergegebenen Art vorstellen.

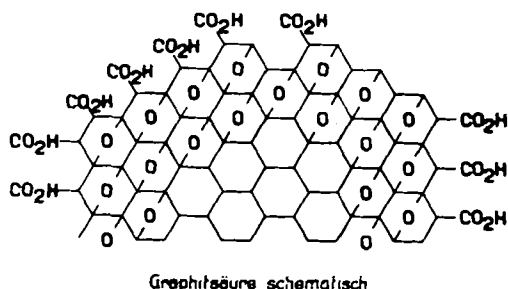


Fig. 10

Nach allen drei Dimensionen von Hauptvalenzketten mit C—C-Bindungen durchzogen ist der Diamant; ein Diamantkristall bildet ein „Hauptvalenzgitter“.

XVIII. Reaktionstypen bei Micellarverbindungen.

Die Micellarverbindungen vermögen nach zwei Typen zu reagieren. Der erste Typ ist die sogenannte permutoide Reaktion, deren Zustandekommen durch die Feststellung der Hauptvalenzketten verständlich wird⁴⁶⁾. Es ist eine charakteristische Eigenschaft der organischen Kolloide, die sie mit Kieselsäure, Silicaten (z. B. Chabasit) und dergleichen gemein haben, die sie aber von den künstlichen suspensoiden Kolloiden der anorganischen Chemie (z. B. kolloidem Gold), deren Gittergefüge in drei Dimensionen gefestigt ist, abhebt. Die Hauptvalenzketten bleiben bei der permutoiden Reaktion intakt und halten dadurch das Gefüge der Micellen selbst, wie überhaupt den aus orientierten Micellen bestehenden Stoff zusammen. In den beiden anderen Dimensionen tritt, wie wir es bei Quellung und Veresterung der Cellulose gesehen haben, Einlagerung von Reagenzien, Reaktion mit den quer zur Faserachse stehenden Gruppen und damit Aufweitung ein. Erkannt wird die permutoide Reaktion am besten durch die Änderung des Gittergefüges, die sich im Röntgenogramm zeigt. Diese besonders von Katz⁴⁷⁾ eingeführte Methode ist von großem Wert, weil es äußerlich oft nicht zu erkennen ist, ob eine Substanz nur in Zwischenräume zwischen die Micellen oder in diese selbst eindringt. Als zweiten Reaktionstyp verzeichnen wir die micellare Oberflächenadsorption; die außerordentlich große Oberfläche der Micelle vermag so viel Fremdstoffe zu binden, daß man ohne Röntgenographie an ein völliges Durchreagieren glauben würde.

⁴⁶⁾ Hierbei reagiert der ganze Kristall durch, ohne daß sein Gefüge gesprengt wird.

⁴⁷⁾ H. B. Katz, Die Chemie der Cellulose, Abschnitt Katz, Micellartheorie und Quellung der Cellulose, Leipzig 1928.

XIX. Das pseudostöchiometrische Verhältnis.

Wie man aus der Abb. 7g, die den Querschnitt einer Micelle darstellt, sieht, kann man die Gesamtzahl der Ketten aufteilen in solche, welche an der Oberfläche einer Micelle stehen, und solche, welche im Innern derselben sind. Bestehen z. B., wie es wahrscheinlich ist, die Micellen der Cellulose aus Bündeln von 40—60 Glucoseketten zu je 50—60 Glucoseresten, so liegen 40—50% der Hydroxylgruppen an der Oberfläche, die übrigen im Innern. Substanzen, die zwar die Möglichkeit haben, in die Hohlräume zwischen den Micellen einzudringen, aber nicht in die Micellen selbst, werden nur mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche in Reaktion treten. Hierdurch werden bei Messung der Aufnahme (Adsorption) gewisser Stoffe manchmal stöchiometrische Verhältnisse auftreten, die ihren Grund nicht in dem Vorhandensein einer stöchiometrischen Verbindung, sondern in dem Verhältnis Oberfläche zu Inhalt haben. Das gleiche kann auch eintreten, wenn eine Verbindung zunächst an der Oberfläche fixiert wird und dann erst bei höherer Konzentration oder längerer Einwirkungszeit ins Innere einwirkt; so soll z. B. Alkali auf Cellulose in der Weise einwirken, daß eine definierte Verbindung von einem Mol. Alkali auf zwei Glucosereste entsteht. Nach unserer Meinung ist beim Eintritt dieses Verhältnisses die Oberfläche abgesättigt. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wird mehr Alkali aufgenommen und, wie das Röntgenbild zeigt, das Gitter gelockert.

Als Oberflächenreaktion fassen wir auch die Vulkanisation des Kautschuks auf; sie führt zur chemischen Verknüpfung der Micellen durch Schwefelbrücken und damit zur Verfestigung des ganzen Gefüges.

XX. Die Reaktionsweise und die Reaktionsprodukte micellarer Verbindungen.

Die Reaktionen micellarer Verbindungen sind typisch heterogen und daher mit den meist in homogenen Systemen angeführten Reaktionen der organischen Chemie nicht zu vergleichen. Größe der inneren Oberfläche, ferner Vorbehandlung, Vorquellung, mehr oder weniger rasches Eindringen der Reagenzien spielen neben der Temperatur in entscheidender Weise mit. Je nach den Bedingungen kann die gleiche Reaktion zu verschiedenen Produkten führen, die unter Umständen analytisch nicht voneinander zu unterscheiden und doch im inneren Bau deutlich verschieden sind.

Diese Inhomogenität kann sich sowohl auf verschiedene äußere und innere Schichten der Faser beziehen als auch auf die einzelnen Micellen erstrecken. Die Micelle kann gleichmäßig oder ungleichmäßig durchreagiert haben.

Die Literatur über Cellulose und andere Kolloide ist überreich an Beispielen für solche ungleichmäßigen Reaktionen. Genannt sei hier die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose, die zu einem ganz uneinheitlichen Körper, der sogenannten Oxycellulose, führt.

Hiernach hat das früher so übliche Suchen nach stöchiometrischen Formeln für Derivate micellarer Verbindungen, z. B. für Oxycellulose, oft gar keinen Sinn. Die Gesamtanalyse kann nur mit größter Vorsicht zur Aufstellung einer „Formel“ herangezogen werden.

Wir sehen, daß auch der in der organischen Chemie nützliche und scharf definierte Begriff der Isomerie hier modifiziert werden muß, wächst doch die Zahl möglicher „Isomerer“ hier ins Unendliche.

Auch der dem organischen Chemiker vertraute und unentbehrlich scheinende Begriff des chemi-

schen Moleküls läßt sich kaum in die Micellar-chemie übernehmen. Es ist unzweckmäßig, die von uns als Hauptvalenzketten bezeichneten Einheiten, die ja verschiedene Länge besitzen, als Moleküle zu bezeichnen; denn ihre mittlere Größe läßt sich nicht mit den osmotischen Methoden einer Molekulargewichtsbestimmung feststellen, vielmehr ergeben diese das Gewicht einer aus vielen Ketten gebildeten Micelle. Deshalb ziehen wir den eindeutigen Ausdruck „Teilchengröße“ oder „durchschnittliche Micellengröße“ für diese vor. Zum mindesten sollte, wenn in Zukunft das Wort „Molekulargewicht“ gebraucht wird, angegeben werden, ob damit Micellargewicht oder Gewicht einer Hauptvalenzkette gemeint ist.

Wir sehen, daß in diesem Gebiete uns die gewohnten klassischen Begriffe der organischen Chemie

im Stiche lassen, oder daß wir sie nur mit Vorsicht verwenden können. Wir müssen dies klarstellen, um neue Begriffe aufbauen zu können, die für das gedankliche Eindringen in die neuen Probleme und zur Gewinnung von Fragestellungen experimenteller Art notwendig sind. Andererseits können wir konstatieren, daß uns die physikalischen Ergebnisse zusammen mit einer vertieften und präzisierten Strukturlehre zu einem Einblick in den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe geführt haben, der noch vor kurzem in weiter Ferne⁴³⁾ zu sein schien. [A. 163.]

⁴³⁾ Vgl. hierzu die Diskussion über hochmolekulare Verbindungen auf der Naturforschertagung in Düsseldorf 1926; referiert in Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973–3043 [1926]. Ferner den Abschnitt „Konstitutionsfragen“ in dem kürzlich erschienenen Buch von Heß: Die Chemie der Cellulose.

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. VI. Erzeugung und Messung von tiefen Temperaturen.

Von Dr. MARTIN RUHEMANN, Berlin.

(Eingeg. 8. Juni 1928.)

I. Erzeugung tiefer Temperaturen¹⁾.

Die Fortschritte, die in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Tieftemperaturtechnik zu verzeichnen waren, sind bisher nur in ganz geringem Maße ins chemische Laboratorium eingedrungen. Das ist auch nicht weiter verwunderlich; handelt es sich ja im wesentlichen um Erzeugung und Messung extrem tiefer Temperaturen — etwa unterhalb -253° , dem Siedepunkt des Wasserstoffs —, bei denen alle chemischen Systeme bereits viel zu weit eingefroren sind, um eine merkbare Reaktionsgeschwindigkeit aufzuweisen. Für eigentlich chemische Vorgänge haben also die tiefen Temperaturgebiete nur wenig Interesse, um so mehr aber für die den Chemiker interessierenden mehr physikalischen Prozesse der Gasverflüssigung und -reinigung. Die Trennung der Gase nach dem sogenannten Rektifikationsverfahren ist wohl das wichtigste Anwendungsgebiet der Tieftemperaturtechnik geblieben. Reine Gase wären bekanntlich ohne Gasverflüssigung jedenfalls in größeren Mengen kaum denkbar.

Auf eine weitere für den Chemiker sehr wichtige Anwendung der tiefen Temperaturen weist der Wärmesatz von Nernst, der es gestattet, chemische Gleichgewichte mit Hilfe thermischer Daten zu berechnen, und die Bestimmung dieser Daten bei sehr tiefen Temperaturen erfordert. Die von Nernst und seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiet angestellten Untersuchungen haben viel dazu beigetragen, das Interesse der Wissenschaft auf die bei tiefen Temperaturen auftretenden Erscheinungen zu lenken.

Noch mehr als die chemische ist die physikalische Forschung von den Errungenschaften der Tieftemperaturtechnik befruchtet worden. Die Wärmebewegung, die ja für den Chemiker von überragender Bedeutung ist, da sie überhaupt erst eine Reaktionsfähigkeit seiner Substanzen hervorruft, wirkt auf die mit den Elementarprozessen sich befassende physikalische Forschung häufig störend ein. Viele Erscheinungen treten erst dann rein hervor, wenn diese Wärmebewegung bereits in hohem Maße beseitigt ist. Es sei nur an die Versuche über Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen erinnert, insbesondere an die (zwar noch nicht recht geglückte) Er-

forschung des Nordlichtspektrums, ferner an die magnetischen Erscheinungen und die Entdeckung der Supraleitfähigkeit.

Es soll an dieser Stelle versucht werden, eine ganz kurze Darstellung der Methoden der Kälteerzeugung zu geben mit besonderer Berücksichtigung solcher Verfahren, die für das Laboratorium in Betracht kommen.

1. Temperaturen oberhalb flüssiger Luft.

Die „ganz hohen“ Temperaturen unmittelbar unter dem Eispunkt, die mit den üblichen Kältemischungen zu erreichen sind, sollen hier nicht behandelt werden, da sie jedem Chemiker vertraut sind. Temperaturen bis zu -78° herab sind mit einer Mischung von fester Kohlensäure mit Äther, Toluol oder Alkohol erreichbar. Die trockene, feste Kohlensäure eignet sich als Kühlmittel schlecht, da sie sich nur unvollkommen an die zu kühlende Substanz anschießt und der Wärmeausgleich mithin sehr lange dauert. Den besten Wärmeausgleich erzielt man mit einem breiartigen Gemisch von Kohlensäure mit der entsprechenden Flüssigkeit. Gibt man feste Kohlensäure in ein Dewargefäß, das man mittels einer Gummimanschette durch einen Deckel mit Schlauchansatz verschließt, so kann man durch Erniedrigung des Sublimationsdruckes mit Hilfe einer kräftigen Vakuumpumpe Temperaturen bis etwa -104° erreichen. Noch tiefer wird man ohne Zuhilfenahme von flüssiger Luft mit einfachen Mitteln schwerlich kommen.

Um eine beliebige Temperatur oberhalb der der flüssigen Luft festzuhalten, finden eine Anzahl von zum Teil automatisch einstellbaren Kryostaten Verwendung. Flüssigkeitskryostaten, in denen Petroläther durch einen kalten Luftstrom bis -150° abgekühlt und auch auf jeder Zwischentemperatur gehalten werden kann, sind von Henning²⁾ gebaut worden. Sie lassen flüssige Luft in einem Dewargefäß langsam verdampfen und den kalten Dampf durch die Flüssigkeit perlen. Durch Regulierung des Luftstromes kann jede Temperatur eingestellt werden. An die Stelle des Petroläthers kann auch Pentan treten. Kanolt³⁾ hat eine Anzahl von unverbrennlichen Flüssigkeiten angegeben, die zum Teil auch bis -150° verwendbar sind. Der Metallkryostat von Henning und Stock⁴⁾ besteht im

¹⁾ Siehe insbesondere W. Meißner, Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung, Handbuch der Physik XI, 272 ff.

²⁾ F. Henning, Ztschr. Instrumentenkunde 33, 33 [1913].

³⁾ Ztschr. ges. Kälteindustrie 34, Heft 1, S. 13 [1927].

⁴⁾ Henning u. Stock, Ztschr. Physik 4, 231 [1921].