

Nr. 40 (Porenweite 0,0616 mm), aufgelagert und fest verbunden mit einer Platte der Porosität Nr. 100 (Porenweite 0,1547 mm), das Optimum der Luftmenge in feinsten Verteilung bei geringstem Überdruck durchzublasen gestattet. So lassen 100 qcm einer homogenen Platte, Porosität 60, bei einem Überdruck von 25 cm Wassersäule pro Minute etwa 24 l Luft durch, eine doppeltporöse Platte 40/100 ebensoviel Luft bei 35 cm Wassersäule Überdruck¹⁾. Die durch Gebläsemaschinen, nicht durch Kompressoren, da zu teuer, erzeugte Druckluft wird vor dem Einblasen unter die porösen Platten entstaubt und entölt. (Die Stadt Essen verwendet das Delbag-Filter zu diesem Zweck, ölberieselte Raschig-Ringe in Türmen.)

Die günstigste Wasserstoffionen-Konzentration des zu verarbeitenden Abwassers scheint bei $pH = 7,2$ zu liegen. Bei der Einarbeitung der Anlage hat sich in den ersten Tagen ein sehr kleiner Zusatz von Eisenvitriol oder Eisenchlorid als günstig erwiesen; die kleinen Eisenmengen dürften beim Belebtschlamm eine gewisse

¹⁾ Vgl. betr. Brandofilter die Abhandlung: W. Stollenwerk, Neues über Filtration, Nr. 7 dieser Zeitschrift vom 17. 2. 1927, S. 203 ff.

wichtige Rolle spielen, ähnlich wie beim Hämoglobin des Blutes.

Sehr wechselnd sind die Abwassermengen, die in verschiedenen Städten pro Kopf und Tag zu beseitigen sind, meist infolge der sehr verschiedenen Zuflüsse aus ortsansässiger Industrie. Durchschnittlich ist mit 100 bis 350 l/Kopf/Tag zu rechnen, Essen hat etwa 600 l, München sogar 640 l zu bewältigen. Berlin hat etwa 160 l/Kopf/Tag zu reinigen (Bevölkerung über 4 Millionen), entsprechend einer Menge von etwa 650 000 cbm, wozu nur 11 000 ha Rieselfelder zur Verfügung stehen, die bei steigender Bevölkerungsziffer bald immer weniger genügen und daher großer Ergänzung bedürfen werden. Aus den oben erörterten Gründen ist (besonders wegen der Bodenpreise) eine ausreichende Vergrößerung nicht denkbar, und das Belebtschlamm-Verfahren ist aus hygienischen und wirtschaftlichen Gründen von größtem Interesse. Durch die langjährige Pionierarbeit der Emschergenossenschaft und des Ruhrverbands wurde das schöne Verfahren zu seiner heutigen Vollkommenheit entwickelt; bis in kleinste Einzelheiten gut durchgearbeitete wissenschaftliche Betriebskontrolle sichert ihm einen tadellosen und störungsfreien Betrieb. [A. 221.]

Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg i. B.

II. Teil. Theoretische Ergebnisse*).

(Eingeg. 15. Okt. 1928.)

I. Beweise für die Konstitution der Hochpolymeren.

1. Aus der Flüchtigkeit.

Man hatte früher angenommen, daß Stoffe wie Kautschuk, Cellulose, Eiweiß hochmolekular seien, weil analog gebaute Verbindungen mit bekanntem kleinen Molekulargewicht flüchtig sind und weil man allgemein die Erfahrung machte, daß mit steigendem Molekulargewicht die Flüchtigkeit abnahm. Dieser Schluß verlor an Beweiskraft, als man auch in der organischen Chemie Molekülverbindungen kennenlernte; so konnte die Ansicht begründet werden, daß relativ kleine Moleküle durch Nebenvalenzen gebunden eine anormal geringe Flüchtigkeit zeigten. K. H. Meyer zeigt nun, daß die Verdampfungswärme, die mit der Flüchtigkeit im Zusammenhang steht, sich bei einfachen Hauptvalenzverbindungen aus Konstanten berechnen läßt und schließt daraus, daß die Annahme kleiner Struktureinheiten als Bausteine hochpolymerer Stoffe ausgeschlossen sei, da deren Verdampfungswärme mit der Berechnung nicht übereinstimme. Da seine Berechnungen aber nur für Hauptvalenzverbindungen gelten, die Verdampfungswärmen für Nebenvalenzverbindungen aber nicht bekannt sind, so ist seine Schlußfolgerung nicht beweisend. Gegen die Vorstellung Bergmanns kann man, wie ich es früher tat¹⁾, allgemein einwenden, daß ein Vergleich eines heteropolaren Komplexsalzes wie des Kaliumplatinchlorids mit homöopolaren organischen Verbindungen nicht richtig ist. Beide haben ein verschiedenes Bauprinzip, nur bei ersterem sind die Ionen-gitterkräfte so stark, daß dadurch die geringe Flüchtigkeit des Salzes erklärt wird. Bei homöopolaren Verbindungen sind dagegen Gitterkräfte von diesem Betrag auch bei Nebenvalenzverbindungen nicht wahrscheinlich.

* Teil I in Nr. 2, S. 37, dieser Zeitschrift.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 126, 426 [1927].

Widerlegt wird die Bergmannsche Ansicht endgültig, wie ich im ersten Teil der Abhandlung ausführte, wenn neben dem hochpolymeren, nicht flüchtigen Stoff auch der niedermolekulare bekannt ist, und dieser leicht flüchtig ist.

2. Aus der Löslichkeit.

Hochpolymere zeigen besondere Löslichkeitsverhältnisse. Sie sind entweder unlöslich oder kolloidlöslich, während analog gebaute niedermolekulare Verbindungen normale Löslichkeit zeigen. Für dies anormale Verhalten wollte man auch hier starke Gitterkräfte kleiner Bausteine verantwortlich machen und verglich kolloidlösliche Hochpolymere z. B. mit den Seifen. Dies ist unzulässig, da bei diesen Stoffen elektrische Ladungen zur Bildung des Kolloidteilchens führen, während Hochpolymere, wie z. B. Kautschuk, homöopolare Verbindungen sind. Darauf wurde die von mir vorgeschlagene Einteilung der organischen Kolloide²⁾ gegründet: in Assoziationskolloide, bei denen zahlreiche kleine Moleküle das Kolloidteilchen aufbauen und zu denen z. B. die Seifen gehören, und in Eukolloide, bei denen das Kolloidteilchen mit dem Molekül identisch ist, wie bei dem Kautschuk.

3. Beweise aus chemischen Reaktionen.

Der beste Einblick in Bau und Molekülgröße von Hochpolymeren ergibt sich aus chemischen Untersuchungen. Man spaltet sie z. B. in Verbindungen, deren Molekulargewicht und Konstitution aufgeklärt werden kann, resp. man baut sie aus solchen auf. Weiter vergleicht man ihre physikalischen Eigenschaften mit solchen bekannter Verbindungen ähnlicher Konstitution. Endlich kann man eine charakteristische Gruppe des Moleküls quantitativ bestimmen und so auf seine Mindest-

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

größe schließen, bei der Annahme, daß diese Gruppe mindestens einmal im Molekül vorkommen muß. Bei sehr vielen unlöslichen Anthrachinonderivaten ist man z. B. derart verfahren und hat ein einwandfreies Resultat erhalten, ohne das Molekulargewicht auf osmotischem Weg zu bestimmen. In dieser Weise wurde von Emil Fischer bei den Eiweißstoffen vorgegangen, und so wurde die Konstitution von Polyoxymethylenen und Polystyrolen ermittelt.

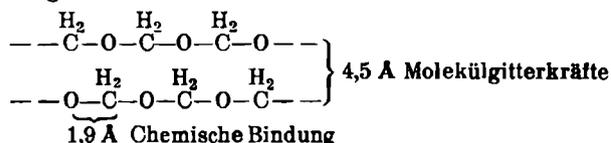
Die so erhaltenen Resultate geben natürlich keine genauen Werte, sondern nur eine Mindestgröße des Molekulargewichts. Genaue Molekulargewichtsbestimmungen werden durch physikalische Methoden, z. B. durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, erhalten, doch wird in letzter Zeit häufig angezweifelt, daß man dadurch bei Hochpolymeren exakte Werte erhält. Erst wenn physikalische und chemische Methoden zum gleichen Ergebnis führen, sind die erhaltenen Werte für das Molekulargewicht gesichert. Dies ist bei den Polyoxymethylenen, den Polystyrolen und den Polyindenen der Fall.

4. Beweise durch röntgenometrische Untersuchungen.

Die Annahme, daß Hochpolymere aus kleinen Molekülen bzw. Individualgruppen aufgebaut seien, wurde vor allem durch röntgenometrische Untersuchungen gestützt, die das Ergebnis hatten, daß die Elementarzellen der hochpolymeren Stoffe, z. B. der Cellulose, klein seien. Man meinte, in der Elementarzelle müßte mindestens ein Molekül Platz finden³⁾.

Zum erstenmal wurde bei den Polyoxymethylenen bewiesen, daß dieser Schluß nicht richtig ist. Hier ist durch chemische Methoden festgestellt, daß lange Ketten vorliegen. Da die röntgenometrischen Untersuchungen von Mie und Hengstenberg⁴⁾ kleine Elementarzellen ergaben, so ist das Ergebnis hier sicher, daß man auf Grund dieser Methode die Molekülgröße nicht bestimmen kann.

Bei dem einfachen Bau der Polyoxymethylene konnte von Mie und Hengstenberg errechnet werden, daß die Atomabstände der durch normale Valenzen gebundenen Atome viel kleiner sind, als der von zwei benachbarten Ketten, die keine chemischen Bindungen aufweisen, sondern durch Molekülgitterkräfte zusammengehalten werden:



Dieser Gedanke wurde von K. H. Meyer und H. Mark zur Aufklärung der Konstitution der Cellulose verwandt unter Zuhilfenahme der Bragg'schen Atommodelle, die die Atomabstände genau wiedergeben⁵⁾. Doch ist dieser Schluß nur dann zwingend, wenn man annimmt, daß die Cellulose das gleiche Bauprinzip wie die Polyoxymethylene hat, denn die Beweise für die Konstitution der Cellulose sind, wie im ersten Teil der Arbeit ausgeführt, vielfach widersprechend⁶⁾.

³⁾ Herzog, Naturwiss. 12, 955 [1924]. E. Ott, Physikal. Ztschr. 24 [1926]. Vgl. auch den damaligen Standpunkt H. Marks, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2982 [1926].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 126, 440 [1927].

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

⁶⁾ Vgl. die eben erschienene Arbeit von K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1982 [1928].

K. H. Meyer führt dann in seiner letzten Arbeit weiter aus, daß Haupt- und Nebenvalenzen und zwischenmolekulare Kräfte auf Unterschieden in Atomabständen beruhen und daß sich schließlich die ganze Chemie auf eine Feststellung solcher Atomabstände zurückführen lasse. Diesen Gedanken hat er in der Versammlung Südwestdeutscher Chemiker im April 1927 in München in der Diskussion nach meinem Vortrag: „Polyoxymethylene, ein Modell der Cellulose“ ausgesprochen. Da damals meine Gegenäußerung mißverständlich aufgefaßt werden konnte, sagte ich Herrn K. H. Meyer bei einer nachfolgenden Aussprache zu, gelegentlich einer Publikation mitteilen zu wollen, daß ich dieser Ansicht zustimme.

II. Polymerisation und Assoziation.

In einer vor drei Jahren erschienenen Arbeit habe ich Assoziation und Polymerisation folgendermaßen definiert⁷⁾: „Unter Assoziationskräften müssen solche verstanden werden, die mehr mit den kristallbildenden Kräften in Parallele zu setzen sind; also Kräfte wie sie z. B. in Seifenlösungen die Seifenionen und die undissoziierte Seife zu einem Komplex zusammenhalten. Solche assoziierten Stoffe können bei geeigneter Wahl eines Lösungsmittels molekulardispers gelöst werden“ usw.

„Bei einer Polymerisation sind die einzelnen Grundmoleküle chemisch⁸⁾ gebunden, und so ist die Kolloidmolekel, die Makromolekel, entstanden. Durch Änderung des Lösungsmittels kann keine molekulardisperse Lösung erreicht werden“ usw.

K. H. Meyer definiert diese Begriffe wie folgt: „Unter Polymerisation versteht man zweckmäßig den Zusammentritt von Molekülen unter Schließung von Hauptvalenzbindungen, unter Assoziation die Zusammenlagerung durch van der Waalsche Kräfte und Nebenvalenzen.“ Er hält sich also an dieselbe Definition, die ich mehrmals vorgeschlagen habe⁹⁾. Nur möchte ich den Ausdruck Nebenvalenzen vermeiden, da derselbe in der verschiedensten Weise gebraucht wird.

Eine Hauptvalenz ist bei homöopolaren organischen Verbindungen eine normale Covalenz. Unter Nebenvalenz wird häufig eine koordinative Covalenz verstanden, häufig aber auch zwischenmolekulare Kräfte, die durch den Dipolcharakter von Molekülen bedingt sind, und endlich in manchen Fällen Kristallgitterkräfte¹⁰⁾.

Für die Probleme, die sich bei der Erörterung der Konstitution einfach gebauter hochpolymerer Produkte ergeben, genügt es, den Unterschied zwischen normalen Covalenzen und zwischenmolekularen Kräften zu treffen; Nebenvalenzen, also koordinative Covalenzen, sind bei den komplizierter gebauten Substanzen, z. B. Eiweißstoffen, wichtig und können hier beiseite gelassen werden.

III. Molekülbegriff.

In einer vor acht Jahren erschienenen Arbeit führte ich aus, daß bei der Bildung hochpolymerer Polymeri-

⁷⁾ Helv. chim. Acta 8, 331 [1925].

⁸⁾ Durch normale Valenzen, nicht durch Nebenvalenzen; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1073 [1920].

⁹⁾ Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3029 [1926].

¹⁰⁾ Vgl. dazu H. G. Grimm, Atombau und Chemie, Handbuch der Physik, Bd. 24. R. Müller, Der Aufbau chemischer Verbindungen; chemisch-technische Vorträge, Bd. 30. Paul Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen. N. V. Sigdwick, Ztschr. Elektrochem., Bd. 34, S. 445 [1928]. A. C. Knorr, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 129, 109 [1923].

sationsprodukte zahlreiche kleine Grundmoleküle durch normale Valenzen zu einer langen Kette gebunden seien¹¹⁾. Ich vertrat also einen Gedanken, wie er jetzt erneut von K. H. Meyer aufgegriffen wird. Dabei führte ich damals folgendes aus: „Diese Annahme (die Bildung langer Ketten) wird vielleicht dem Einwand begegnen, daß am Ende der langen Ketten ungesättigte Atome mit freien Valenzen vorhanden sind. Ich halte diesen Einwand nicht für stichhaltig. Nehmen wir z. B. Hunderte von Molekülen Formaldehyd, so haben wir im unpolymersierten Zustand zweimal Hunderte reaktionsfähiger Atome. Nehmen wir an, daß diese Hunderte von Molekülen sich zu einem Paraformaldehyd-Molekül polymerisiert haben, so haben wir dort nur zwei ungesättigte Stellen, die Reaktionsfähigkeit ist also mehr-hundertfach geringer.“

Diese Auffassung mußte aber abgeändert werden, denn bei der Untersuchung der Polyoxymethylene ergab sich, daß nicht freie Valenzen am Ende der langen Kette vorhanden sind, sondern daß dort bestimmte Gruppen gebunden sind, und daß diese das verschiedene chemische Verhalten der Polyoxymethylene hervorrufen. Bei den polymerhomologen Reihen der Polyoxymethylene und der Polystyrole wurde weiter festgestellt, daß die physikalischen Eigenschaften der Stoffe von der Länge der Kette abhängen.

Man muß deshalb bei Hochpolymeren sowohl die Länge der Kette zu bestimmen suchen, als auch die Besetzung der Endvalenzen, also eine vollständige Konstitutionsaufklärung des Moleküls durchführen, wie bei einfachen Molekülen der organischen Chemie.

Unter Molekül versteht man dabei die Summe der durch normale Covalenzen gebundenen Atome; deren Zahl und Bindung ist für die Eigenschaften des Stoffes maßgebend.

Ob die Molekülgröße dabei nach den bekannten physikalischen Methoden bestimmbar ist oder nicht, kommt dabei nicht in Betracht, denn dies hängt von den jeweiligen experimentellen Möglichkeiten ab. Dieser Molekülbegriff läßt sich auch auf die Makromoleküle anwenden. Diese sind die für die Hochpolymeren charakteristischen, einheitlich gebauten, aber nicht einheitlich langen Moleküle.

IV. Durchschnittsmolekulargewichte oder Hauptvalenzketten.

Eine hochpolymere Substanz unterscheidet sich von einem einheitlichen niedermolekularen Stoff dadurch, daß bei letzterem die Moleküle alle gleich sind, während erstere aus einem Gemisch von Molekülen besteht, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden. Dies ist wenigstens bei allen synthetischen Polymerisationsprodukten der Fall; es ist möglich, daß die Natur Hochpolymere einheitlicher Kettenlänge herstellen kann. Bei dem Kautschuk ist dies nicht der Fall, bei der Cellulose kann diese Frage noch nicht entschieden werden.

Solche Hochpolymeren, die sich aus den gleichen Grundmolekülen aufbauen, aber sich durch die Kettenlänge, also durch den Polymerisationsgrad, unterscheiden und im übrigen einen gleichen Bau aufweisen, kann man als polymerhomolog¹²⁾ be-

zeichnen. Beispiele für solche polymerhomologen Reihen sind die Polyoxymethylendimethyläther und Polyoxymethylendiacetate und die Polystyrole.

In einer homologen Reihe, z. B. bei den Paraffinen, werden bekanntlich die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen benachbarten Gliedern mit steigendem Molekulargewicht immer geringer. Dadurch wird eine Trennung fast unmöglich, wenn ein Gemisch vorliegt. Bei einem solchen läßt sich natürlich nur das Durchschnittsmolekulargewicht feststellen.

Gleiches ist auch bei den Hochpolymeren der Fall. Sie sind Gemische von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe. Die Zerlegung eines solchen Gemisches in einheitliche Substanzen war bei den Polyoxymethylendiacetaten mit 10–20 Formaldehyden außerordentlich schwierig, doch durchführbar. Bei den Polystyrolen mit 30 bis 100 Polystyrolmolekülen ist sie bisher nicht geglückt und nach den heutigen Methoden wohl kaum möglich. Man wird sich hier mit der Untersuchung von Gemischen und der Bestimmung von Durchschnittsmolekulargewichten begnügen müssen.

K. H. Meyer und H. Mark¹³⁾ lehnen bei solchen Gemischen den Molekülbegriff ab. Sie wollen ihn nur bei einer einheitlichen Substanz angewendet haben. Man könnte demgegenüber einwenden, daß die Moleküle in einem Gemisch vorhanden sind und sich nicht durch den Trennungsprozeß bilden; es ist nur eine Frage analytischer Kunst, wie weit man die Gemische organischer Moleküle zerlegen kann oder nicht¹⁴⁾.

Stellt man bei den hochpolymeren Substanzen nur die Hauptvalenzketten fest, so ist damit die chemische Untersuchung unvollkommen. Hochmolekulare Paraffine, Alkohole und Fettsäuren haben die gleichen Hauptvalenzketten, zeigen deshalb sehr ähnliches physikalisches Verhalten, aber trotzdem in chemischer Hinsicht wesentliche Unterschiede. (Vgl. Formeln S. 3, I. Teil). Bei genügender Kettenlänge ist es bei diesen Verbindungen ausreichend, von Hauptvalenzketten zu sprechen¹⁵⁾, wenn man sich nur auf eine Untersuchung der wesentlichen physikalischen Eigenschaften beschränken will. Für die genaue Charakterisierung der chemischen Eigenschaften genügt das dagegen nicht; so ist es auch bei den hochpolymeren Verbindungen der Fall. Von Hauptvalenzketten wird man nur dann sprechen, wenn die chemischen Erfahrungen noch lange nicht ausreichend sind, um den endgültigen Bau des Moleküls aufzuklären, wie z. B. bei der Cellulose.

V. Kristallisierte und amorphe Substanzen.

Die großen, ungleich langen Moleküle — die Makromoleküle — können sich in einem Kristallgitter parallel lagern. Dadurch entstehen die Kristallite¹⁶⁾, welche von Nägeli als Micellen bezeichnet werden. Wenn die einzelnen Kristallite parallel gelagert sind, so entsteht eine Faserstruktur. Dagegen bilden sich normale Kristalle nur dann, wenn die Moleküle gleiche Kettenlänge haben. Die Kräfte, die die Moleküle in den Kristalliten und den Kristallen zusammenhalten, sind Molekülgitterkräfte¹⁷⁾. Da

¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593, [1928].

¹⁴⁾ Vgl. wegen der Schwierigkeiten H. Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, Seite 3 ff.

¹⁵⁾ Alle diese Verbindungen enthalten die Hauptvalenzkette ... CH₂ — CH₂ — CH₂ — CH₂ ...

¹⁶⁾ Als Kristallite bezeichne ich die kristallisierten Stoffe, die aus ungleich langen Molekülen aufgebaut sind. Sie haben ein Makromolekülgitter. Kristalle mit Molekülgitter bauen sich aus einheitlich langen Molekülen auf.

¹⁷⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3027 [1926].

¹¹⁾ Über Polymerisation, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1083 [1920].

¹²⁾ Dieser Ausdruck ist in den früheren Publikationen noch nicht angewandt worden.

diese mit steigender Kettenlänge zunehmen, wird die Löslichkeit und die Flüchtigkeit verringert. Infolge dieser Gitterkräfte können große Moleküle in kristallisiertem Zustand existieren, während sie im gelösten Zustand sehr instabil sind, wie es bei den Polyoxymethylenen der Fall ist.

Bei genügender Kettenlänge werden die Gitterkräfte so groß, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden können. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. bei Cellulosederivaten, kann das Lösungsmittel zwischen die Moleküle eindringen und so Quellungen verursachen¹⁷⁾.

Bei amorphen Substanzen sind die langen Moleküle ungeordnet; sie können durch starken Zug parallel gelagert werden, so daß mehr oder weniger vollständige Kristallisation eintritt. Da man amorphe Substanzen als eine Flüssigkeit von sehr hoher Viscosität ansehen kann, so wird man hier die zwischenmolekularen Kräfte, die den Zusammenhang der Moleküle bewirken, als *van der Waalsche Kräfte* bezeichnen; sie sind bei langen Molekülen besonders stark und sind für die Eigenschaften der Harze wichtig, denn mit zunehmender Moleküllänge werden diese zäher und unlöslicher. Auch bei diesen amorphen Substanzen tritt Quellung statt normaler Lösung ein, wenn die zwischenmolekularen Kräfte so groß sind, daß sie durch das Lösungsmittel nicht mehr überwunden werden.

Ob aus einer Lösung, die große Moleküle enthält, sich Kristallite bilden oder eine amorphe Substanz, hängt von der Größe der Kristallgitterkräfte und dem Bau der Moleküle ab¹⁸⁾.

Ein Gemisch hochmolekularer Paraffine ist, wie *J. Hengstenberg* zeigte¹⁹⁾, auch nach dem Umlösen aus Lösungsmitteln kristallisiert. Hier erfolgt der Aufbau eines Gitters infolge der symmetrischen Anordnung der Atome im Molekül leicht. Polystyrol und Hydrokautschuk, die unsymmetrischer als die Paraffine gebaut sind, scheiden sich dagegen aus der Lösung amorph aus.

VI. Kristallite, Micellen, Micellarkräfte.

Nägeli hat bekanntlich schon vor 50 Jahren in der Erkenntnis des kristallisierten Aufbaues der Cellulose den Namen *Micellen* eingeführt und damit die *Kristallite* bezeichnet, die eine Faser aufbauen. Er meinte dabei, daß die *Micellen* untereinander einen weniger festen Zusammenhang haben als die Moleküle in der *Micelle*; so sei es begreiflich, daß die Lösungsursachen schon mächtig genug sein könnten, um eine *Micelle* von einem Körper loszutrennen, während sie viel zu schwach sind, um die *Micelle* in Moleküle zu zerlegen und eine molekulare Lösung herzustellen. Er nimmt also mit andern Worten zwei Arten von Kräften an: die zwischenmolekularen Kräfte, die die Moleküle in der *Micelle*, dem *Kristallit*, zusammenhalten, und endlich weitere Kräfte, die aus der *Micelle* den strukturierten (organisierten) Stoff aufbauen. Für letztere hätte ein besonderer Ausdruck, *Micellarkräfte*, eine Berechtigung.

In der Kolloidchemie entsteht aber eine große Verwirrung dadurch, daß später die Bezeichnung *Micelle* für Kolloidteilchen gebraucht wird²⁰⁾, die, wie die Seifen, durch Assoziation von Molekülen entstehen. Elektrische

Ladungen sind für sie charakteristisch und für den Zusammenhalt der *Micelle* wichtig. Da hier nicht nur *van der Waalsche Kräfte* bei der Bildung von Kolloidteilchen tätig sind, sondern auch vor allem die starken Kräfte elektrisch geladener Ionen, so hätte auch hier wieder der besondere Ausdruck *Micellarkräfte* Berechtigung, denn damit würde die Summe dieser Kräfte umfaßt; — er hätte aber eine ganz andere Bedeutung als der frühere.

Heute werden von *K. H. Meyer* die Kolloidteilchen von organischen homöopolaren Verbindungen — die Kautschukteilchen, die Celluloseacetatteilchen — mit den *Micellen Nægeli* identifiziert. Solche *Micellen* sollen die Teilchen sein, die in Lösung auftreten und den kolloiden Charakter bedingen. Viscositätsänderungen müssen demnach auf Desaggregation solcher *Micellen* zurückgeführt werden, also auf eine Zerlegung größerer *Micellen* in kleinere. Nach *K. H. Meyer* sollen die *Micellen* dadurch entstehen, daß Hauptvalenzketten durch *Micellarkräfte* zusammengehalten werden. Er sieht darin das Wesen der hochmolekularen Stoffe. Man könnte daran denken, die ungesättigten Endvalenzen solcher Hauptvalenzketten für das Auftreten besonderer Kräfte — der *Micellarkräfte* in dritter Bedeutung — verantwortlich zu machen. Da *K. H. Meyer* sich nicht darüber ausspricht, da weiter das Auftreten solcher ungesättigter Endvalenzen nach meinen früheren Arbeiten unwahrscheinlich ist, so ist in der ausgesprochenen Form der Begriff *Micelle* und die Annahme besonderer *Micellarkräfte* für Kolloidteilchen homöopolarer hochmolekularer Substanzen in Lösung unklar.

Sollte *K. H. Meyer* lediglich die zwischenmolekularen Kräfte unter den *Micellarkräften* verstehen, so stellt er sich völlig auf meinen Standpunkt. Aber zwischenmolekulare Kräfte sind nur zwischen Molekülen möglich. Er müßte dann den Molekülbegriff akzeptieren.

Betrachtet man nach meiner Auffassung die hochpolymeren Substanzen als aus großen Molekülen zusammengesetzt, so ist der Lösungsvorgang hier ähnlich wie der von niedermolekularen Stoffen, nur daß mit wachsender Kettenlänge stärkere zwischenmolekulare Kräfte überwunden werden müssen. Löst man also eine homöopolare hochmolekulare Substanz, so können, wenn überhaupt Lösung eintritt, Einzelmoleküle herausgelöst werden. Die *Kristallite*, die *Micellen Nægeli*, existieren also in Lösung als selbständiges Partikel nicht. Viscositätsveränderungen beim Erhitzen beruhen dann, wie gesagt, auf dem Verkracken langer Moleküle und nicht auf einer Zerlegung von *Micellen*, denn dann müßte der Vorgang, wie bei den Seifen, reversibel sein.

Für diese Auffassung sprechen die Beobachtungen von *Katz* bei der Quellung²¹⁾. Gerade die neuesten Arbeiten dieses Forschers geben eine weitere wichtige Bestätigung, wonach die dünnste Schicht von hochmolekularen Stoffen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit mono- resp. dimolekular ist. *Katz* folgerte daraus, daß die *Micelle* draht- oder bandförmig ist²²⁾. Ich nehme ersteres an. Es befinden sich also hier Fadenmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche.

VII. Modelle.

Um meine Anschauungen über den Aufbau hochpolymerer Stoffe aus großen Molekülen zu erläutern, wurden diese durch lange Stäbe dargestellt und solche

¹⁷⁾ Vgl. *J. R. Katz*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Jahrgang 1926 und 1927.

¹⁸⁾ Weiter auch von der Häufungsgeschwindigkeit und der Ordnungsgeschwindigkeit, vgl. *F. Haber*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1717 [1922].

¹⁹⁾ *J. Hengstenberg*, Ztschr. Krystallogr. Mineral. Bd. 67, S. 583.

²⁰⁾ Vgl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 5. Auflage, S. 170.

²¹⁾ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 3 u. 4. Kolloidchem. Beih. 9, 1.

²²⁾ Naturwiss. 1928, 592.

Modelle bei Vorträgen benutzt²³⁾. Ein einzelner dünner Stab ist, wie ein langes Molekül, sehr zerbrechlich. Bei Zusammenfassung vieler Stäbe in Bündel werden dieselben widerstandsfähiger. Im gelösten Zustand werden die Moleküle durch einen Haufen ungeordneter Stäbe dargestellt (Abb. 1). Wie letztere, sind auch die Moleküle hier leicht zerbrechlich, sie werden bei Temperaturerhöhung zersetzt, verkrackt. Ein Bündel von Stäben entspricht den Molekülen im Kristall bzw.

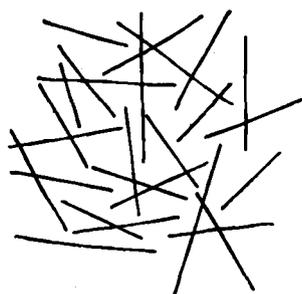


Abb. 1.
Makromoleküle in Lösung^{23a)}.

Aus der Darstellung in Abb. 3 und 4 ist ersichtlich, daß solche Stoffe in Blättchen kristallisieren.

J. Hengstenberg^{23a)} ist der Ansicht, daß ein Gemisch von Polyoxymethylendiacetaten derart kristallisiert, daß nur gleich lange Moleküle sich zu einem Kristall zusammen lagern können, daß also im Gemisch

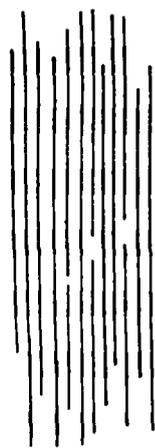


Abb. 2.
Makromoleküle im
Kristall^{23a)}.
(Makromolekül-
gitter)

Kristalle verschiedener Länge vorliegen. Dieses ist für Gemische von niedermolekularen Polyoxymethylendiacetaten wahrscheinlich. Bei hochmolekularen Polyoxymethylendiacetaten kann unserer Anschauung nach eine Kristallisation lediglich durch Parallellagerung der Moleküle erfolgen, und es bilden sich Bündel von Makromolekülen und nicht Kristalle aus Molekülen gleicher Länge (vgl. Abb. 2).

Auf Grund dieser Vorstellung über den Aufbau von Kristallen bzw. Kristalliten aus großen Molekülen wurde dann mit R. Signer gelegentlich der Untersuchung über die Polyoxymethylenfaser ein Modell für die Cellulosefaser entworfen²⁴⁾:

Hier läßt sich nicht beweisen, ob Kristalle oder Kristallite die Faser aufbauen, also ob die Moleküle gleiche Kettenlänge haben oder nicht. Weiter läßt sich auch darüber nichts aussagen, ob besondere Kräfte ihren Zusammenhalt in der Faser bewirken, oder ob eine amorphe Cellulosesubstanz,



Abb. 3. Teil eines Kristalls des 8 Oxymethylendiacetates^{23a)}.
(Molekül-gitter)

²³⁾ Z. B. in den Elberfelder Farbwerken im Dezember 1927.
^{23a)} Die Stäbe in Abb. 1 und 2 müßten im Verhältnis zu denen in Abb. 3 und 4 die 5- bis 10fache Länge haben.

²⁴⁾ Dasselbe habe ich im Februar d. J. an H. Mark gelegentlich seines Vortrages in der Freiburger Chemischen Gesellschaft, „Über den Bau der Cellulose“, übergeben.

^{24a)} J. Hengstenberg, Ann. Physik Chem. 84, 245 [1927].

die einen Teil der Faser ausmacht, als Kittsubstanz dabei eine Rolle spielt²⁵⁾.

An diesem Modell läßt sich der Unterschied zwischen der Auffassung von K. H. Meyer und der unsrigen demonstrieren; ersterer nimmt an, daß die Kristallite als Micellen gelöst werden. Danach muß

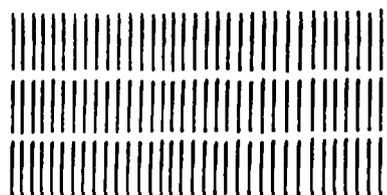


Abb. 4. Teil eines Kristalls des 10 Oxymethylendiacetates^{23a)}.
(Molekül-gitter)

beim Lösen eine Kittsubstanz zwischen den Micellen entfernt werden²⁶⁾. Dagegen nehmen wir an, daß beim Lösen die zwischenmolekularen Kräfte überwunden werden müssen, und so Makromoleküle und nicht Micellen gelöst werden.

Bei Synthesen gelingt es nur unter besonderen Bedingungen, ein Wachstum von Kristalliten resp. Kristallen parallel zur Faserachse zu erreichen. In der Regel werden die Kristallite resp. Kristalle unregel-

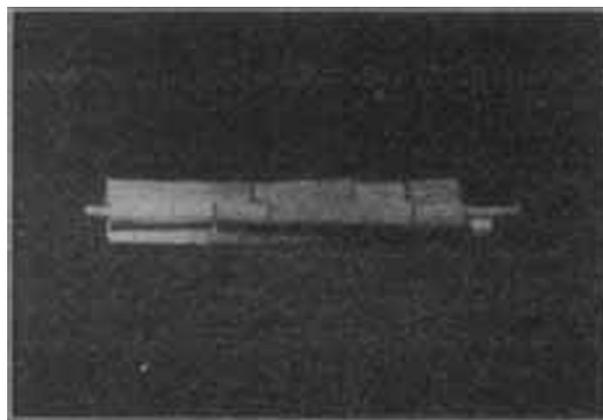


Abb. 5.

mäßig gelagert, und ein solcher Stoff zeigt nur ein Debye-Scherrer-Diagramm. Dieselben Verhältnisse treffen wir bei der Ausbildung von einfachen Kristallen. Nur unter besonderen Bedingungen entsteht ein einheitlicher großer Kristall. In der Regel erfolgt bei schwer löslichen Stoffen die Bildung eines Kristallpulvers (vgl. z. B. die Kristallisation des SiO₂).

VIII. Reaktionen hochmolekularer Stoffe.

Bei hochmolekularen Stoffen finden Umsetzungen in festem Zustand statt, wenn die Gitterkräfte zwischen Molekülen so erheblich sind, daß keine Lösung eintritt. Solche Umsetzungen sind speziell von V. Kohl-schütter an anorganischem Material untersucht und von ihm als topochemische Reaktionen bezeichnet worden. Sie sind auch für die Cellulose charakteristisch, dort von Herzog²⁷⁾ aufgefunden worden und werden in der Arbeit von K. H. Meyer und Mark eingehend behandelt²⁸⁾. Zu ihrer Forschung ist die röntgenometrische Methode der sicherste Weg. Rein chemische Methoden sind hier nicht ausreichend.

²⁵⁾ R. O. Herzog, Naturwiss. 1924, 955.

²⁶⁾ Ein weiterer Vorschlag über den Bau der Faser wird an anderer Stelle publiziert; hier geben wir die Anschauung wieder, wie wir sie in früheren Vorträgen dargelegt haben.

²⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 130, 616 [1927].

²⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 503 [1928].

einen Zusammenhang mit den üblichen Vorstellungen der Kolloidchemie herzustellen, der, wie ich im Vorstehenden zeigte, unzutreffend ist; er zerrißt aber dadurch den Zusammenhang mit den einfachen organischen Verbindungen. Ich spreche von

großen Molekülen und zwischenmolekularen Kräften und nehme damit an, daß die Hochmolekularen das gleiche Bauprinzip wie die niedermolekularen Stoffe haben. [A. 203.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurehaltiger Fette, Analyse des Leinöls.

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung.)

Von Professor Dr. H. P. KAUFMANN und Dr. M. KELLER.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.)

(Fortsetzung aus Nr. 1, Seite 23.)

Anlagerung des Rhodans an Leinöl und Leinölfettsäuren.

Es war zunächst festzustellen, ob bei Leinöl und dem Gemisch der Leinölfettsäuren die Anlagerung des Rhodans zu einem scharf fixierten Endpunkt der partiellen Addition führt. Dies ist, wie aus den nachstehenden Tabellen 1—3 hervorgeht, in der Tat der Fall.

Die Ausführung der Rhodanzahlbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial löste man direkt in der Eisessig-Rhodan-Lösung auf, ließ mit wechselndem Überschuß verschiedene Zeiten stehen und titrierte nach rascher Zugabe von Kaliumjodidlösung (die zweckmäßig in reichlichem Überschuß und etwa 10%ig genommen wird) zurück. Bei Benutzung der vor kurzem beschriebenen neueren Art der Darstellung der Rhodanlösung (Bleirhodanid und Eisessig mit Essigsäureanhydrid entwässert) ergaben sich gegenüber der früher gebrauchten Rhodanlösung (Verwendung von P₂O₅ als Trockenmittel) keine Unterschiede in den gefundenen Rhodanzahlen.

Tabelle 1.

Rhodananlagerung an Leinöl. (Straubinger Saat, J.-Z. 174,0.)			
Versuchsdauer	Überschuß an n ₁₀ -Rhodanlösung		
	100%	200%	300%
8	98,0	105,0	113,2
12	107,0	112,0	114,0
20	113,4	114,2	113,9
24	113,8	114,5	113,6
30	114,0	113,7	114,2

Tabelle 2.

Rhodananlagerung an Leinöl und Leinölfettsäuren. (Kalkutta, J.-Z. 179,0.)

% Überschuß an n ₁₀ -Rhodanlösung	Leinöl		Gesamtfettsäuren	
	18 Std.	24 Std.	18 Std.	24 Std.
100%	109,9	113,3	117,8	119,4
200%	—	113,5	118,4	118,8
300%	113,3	114,5	118,3	118,7

Die Untersuchung von Leinölen verschiedener Herkunft ergab folgendes Bild:

Tabelle 3.

Rhodanzahlen verschiedener Leinöle.

Leinöl	Herkunft	J.-Z.	Rh.-Z.
Leinöl der Harburger Ölwerke, kalt gepreßt		181,2	117,7
" " " " warm gepreßt		180,4	115,7
" " " " extrahiert		179,8	118,1
" La Plata		180,1	116,7
" Kalkutta, kalt gepreßt		178,7	116,6
" " warm gepreßt		177,1	115,7
" Petersburg		180,2	118,1
" Straubinger Saat		174,0	114,0
" La Plata (Saat selbst extrahiert)		182,4	111,9
" Kalkutta		179,0	118,5

Aus obigen Werten ist zu ersehen, daß tatsächlich eine partielle und durch einen scharfen Haltepunkt ausgezeichnete Anlagerung des Rhodans stattfindet. Bei der Prüfung, welche Menge Rhodan auf Kosten der Linolensäure zu verbuchen ist, ver-

fuhren wir zunächst derart, daß wir rechnerisch die verschiedenen Möglichkeiten — Addition des Rhodans an eine, zwei oder drei Doppelbindungen der Linolensäure — zugrunde legten, um dann in späteren Versuchen eine Möglichkeit des experimentellen Beweises anzustreben.

Rechnerische Auswertung der Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

Leinsaat (La Plata) wurde mit Quarzsand zerrieben und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl hatte (im Mittel mehrerer Versuche) die Jodzahl 182,4 und die Rhodanzahl 111,9. Es wurde in der üblichen Weise im indifferenten Gasstrom verseift, das Unverseifbare abgetrennt und das Gemisch der erhaltenen Gesamtfettsäure untersucht: J.-Z. 191,2; Rh.-Z. 115,7. Nun trennte man nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Form die festen Säuren ab und stellte die innere Jodzahl der erhaltenen flüssigen Säuren fest: 210,0. Aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren und der inneren Jodzahl berechnet sich die Menge der gesättigten Fettsäuren G nach der Gleichung

$$(100-G) : 100 = 191,2 : 210,0$$

$$G = 8,95$$

Nun wurde unter der Annahme, daß Linolensäure 1, 2 oder 3 Mol. Rhodan addiert — die Rhodanzahl also 91,23, 182,46 oder 273,70 ist —, die prozentische Zusammensetzung berechnet; bekannt ist, daß Ölsäure und Linolensäure 1 Mol. Rhodan verbrauchen.

Wir bezeichnen, da derartige Berechnungen in der Fettanalyse auf Grund der Rhodanometrie jetzt häufiger in Anwendung gebracht werden, zur übersichtlichen Abkürzung den Prozentgehalt an gesättigten Säuren mit G, den Prozentgehalt an Ölsäure mit O, den an Linolensäure mit L und den Prozentgehalt an Linolensäure mit Le (diese Abkürzung ist im Gebrauch praktischer als die Verwendung von x, y, z).

Tabelle 4.

Berechnung des Prozentgehaltes an Ölsäure (O), Linolensäure (L) und Linolensäure (Le) im Gemisch der Fettsäuren des Leinöls.

a) Angenommen, Linolensäure addiert 1 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 100 - G = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = \frac{100}{91} J.-Z. = 210,3$$

$$III. O + L + Le = \frac{100}{91} Rh.-Z. = 127,3$$

b) Angenommen, Linolensäure addiert 2 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = 210,3$$

$$III. O + L + 2Le = 127,3$$

$$O = 8,0\% \quad L = 46,7\% \quad Le = 36,3\%$$

c) Angenommen, Linolensäure addiert 3 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = 210,3$$

$$III. O + L + 3Le = 127,3$$

$$O = -10,2\% \quad L = 83,0\% \quad Le = 18,2\%$$