

unbestreitbar, daß deutsche Erfinder und die deutsche Industrie diese für die Gummiindustrie wichtigen Stoffe unabhängig entdeckt, entwickelt und vor allem der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt haben.

Eine andere Beobachtung sollte nur für die spätere Verwendung des Methylkautschuks im Kriege wichtig werden. Die Weichgummivulkane des Methylkautschuks waren leider recht wenig elastisch und hatten bei gewöhnlicher Temperatur einen mehr lederartigen Charakter. Es gelang Stoffe zu finden, deren Zusatz zu Methylkautschuk die Elastizität wesentlich steigerte.

Die Abschneidung der Rohkautschukzufuhr während des Krieges und die damit einsetzende Verknappung an diesem so wichtigen Rohstoff führte zu einer bedeutenden Fabrikation von Methylkautschuk W und H, da nur für die Herstellung dieser Kautschukarten die Arbeiten genügend weit fortgeschritten waren. In überraschend kurzer Zeit wurde im Werk Leverkusen eine Fabrikationsanlage für Methylkautschuk erstellt (Jonas, Tschunkur), welche bis zum Ende des Krieges etwa 2500 t Methylkautschuk liefern konnte. Die Verknappung an Graukalk, aus welchem Aceton hergestellt wurde, machte technische Arbeiten zur Herstellung von Aceton auf biologischem Wege, Vergärung von Kartoffeln mit *Bacillus macerans*, notwendig. Die Fabrikation wurde jedoch ziemlich bald wieder eingestellt, weil die Kartoffeln für Speisezwecke gebraucht wurden und ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Aceton (Überleiten von Essigsäure über Katalysatoren) gefunden worden war.

Die Herstellung von Methylkautschuk befriedigte wenigstens die dringendsten Bedürfnisse der Kriegsrohstoffwirtschaft. Mit Methylkautschuk (Marke H) konnte ein ausgezeichneter Hartgummi hergestellt werden; er wurde besonders zur Fabrikation von Akkumulatorenkästen unserer Unterseeboote verwandt. Methylkautschuk W, das Wärme-polymerisat, diente hauptsächlich zur Streckung der immer geringer werdenden Naturkautschukvorräte und zur Verbesserung des Regenerats, das naturgemäß durch wiederholte Aufarbeitung immer schlechter wurde. Viele Mitarbeiter Hofmanns waren während des Krieges eingezogen, andere beschäftigten sich mit den dringenden Tagesproblemen, die mit der Fabrikation des Methylkautschuks zusammenhingen. Die Arbeiten über die Polymerisation des Butadiens und Isoprens mußten dadurch ins Stocken geraten bzw. zum Erliegen kommen. Als nach Beendigung des Krieges die Blockade aufhörte und Naturkautschuk

wieder nach Deutschland hereinkam, wurden nicht nur die Fabrikation von Methylkautschuk, sondern auch die wissenschaftlichen Arbeiten über die Kautschuksynthese eingestellt. Hofmann folgte zum 1. Oktober 1918 einem ehrenvollen Rufe der Kaiser-Wilhelmi-Gesellschaft; er war zum Leiter des neuen Kohlenforschungs-Instituts in Breslau ausersehen worden. Sein Wirken an dieser Stelle ist in den „Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungs-Institut“ niedergelegt.

In dieser kurzen Skizze sind nur die wichtigsten Erlebnisse der Pionierarbeit Fritz Hofmanns auf dem Gebiete des synthetischen Kautschuks gestreift. In temperamentvollen und anschaulichen Vorträgen hat er selbst in der letzten Zeit von seiner Lebensarbeit berichtet. Der Verein Deutscher Chemiker hat diese Arbeit mit der Verleihung der Emil-Fischer-Denkprobe belohnt, die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft hat Hofmann ihre Plakette verliehen. Eine größere Befriedigung mag es dem Jubilar geben, mit welcher Begeisterung seine früheren Mitarbeiter, die zum Teil noch heute an der Lösung der Kautschukprobleme arbeiten, von ihrem früheren Lehrer sprechen. Sie gilt in gleicher Weise dem großen Anreger und tatkräftigen Förderer der Arbeiten, wie dem warmherzigen und fröhlichen Menschen Hofmann.

Als im Jahre 1926 innerhalb der Werke der I. G. Farbenindustrie die Arbeiten über synthetischen Kautschuk auf breiter Basis wieder aufgenommen wurden, konnte Hofmann nicht mehr unmittelbar mit Rat und Tat mitwirken; sein Wirkungskreis war Breslau, wo er mit einem Mitarbeiter die Natriumpolymerisation des Butadiens bearbeitete.

Fritz Hofmann hat es selbst kürzlich als eine besondere Gnade des Schicksals bezeichnet, daß er den heutigen synthetischen Kautschuk „Buna“ noch miterleben konnte.

Die Not der Kriegszeit, der damalige Stand der Technik ließen nur die Fabrikation des nicht vollwertigen Methylkautschuks zu. Neue Kräfte bemühten sich in den letzten 10 Jahren innerhalb der I. G.-Werke um die wissenschaftliche und technische Lösung des Butadien-Kautschuks, dessen Vorprodukte, Polymerisation und gummitechnisches Verhalten vorher kaum bearbeitet worden waren. Es ist ihnen gelungen, im „Buna“ ein vollwertiges Ersatzprodukt des Naturkautschuks zu finden und seine Herstellung auch großtechnisch auszuarbeiten. Bewundernd stehen sie vor den Gedanken Fritz Hofmanns, der vieles Heutige schon vorausschaute.

[A. 132.]

E. Konrad, Leverkusen.

## Über die makromolekulare Chemie<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br. (Eingeg. 21. Aug. 1936).

Zusammenfassender Vortrag anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in München am 10. Juli 1936.

### Niedermolekulare und makromolekulare Chemie.

Vor 10 Jahren wurde auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf zum erstenmal die Frage nach der Konstitution der Hochmolekularen zusammenfassend behandelt. In einem damaligen Vortrag<sup>2)</sup> — „Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre“ — wurde der Nachweis geführt, daß die Hochmolekularen grundsätzlich denselben Bau wie die Niedermolekularen besitzen. Infolge der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs mit sich selbst und mit anderen Atomen sind organische Moleküle beständig, in denen nicht nur Hunderte, sondern Tausende von Atomen durch Hauptvalenzen ge-

bunden sind. Diese Makromoleküle verleihen den Hochmolekularen ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Geradeso wie bei den niedermolekularen Stoffen der Bau ihrer Moleküle, so muß auch bei den hochmolekularen Verbindungen die Konstitution der Makromoleküle erforscht werden, um daraus das chemische und physikalische Verhalten dieser Stoffe zu erklären<sup>3)</sup>. Diese Gedankenrichtung hat sich im Laufe der letzten zehn Jahre in der Bearbeitung der Hochmolekularen durchgesetzt, wie eine Reihe von Vorträgen gelegentlich der Münchener Tagung gezeigt hat; sie hat sich auch auf einem Gebiet, wo die Frage des makromolekularen Baues besonders umstritten schien — dem des Kautschuks — bei den Arbeiten über den Buna bewährt.

<sup>1)</sup> Zugleich 143. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 142. Mitteilung: H. Staudinger u. E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1729 [1936].

<sup>2)</sup> Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

<sup>3)</sup> Vgl. das Buch von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose. Verlag J. Springer, Berlin 1932. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

Wenn ich nun heute auf Grund der freundlichen Einladung des Vorstandes des Vereins Deutscher Chemiker über weitere Fortschritte auf diesem Gebiet in den letzten 10 Jahren berichten kann, so möchte ich die Zusammenfassung dieses Mal „Über die makromolekulare Chemie“ nennen; denn es ergibt sich heute die Notwendigkeit, nicht mehr nur die gemeinsamen Beziehungen hervorzuheben, die zwischen Hoch- und Niedermolekularen in ihrem Bau bestehen, sondern vor allem auch das Besondere und Eigenartige zu kennzeichnen, das die makromolekulare Chemie von der Chemie der Niedermolekularen unterscheidet, und das eine Trennung dieser beiden Gebiete im Rahmen der organischen Chemie notwendig macht.

Die klassische organische Chemie hat sich bisher wesentlich mit der Untersuchung von niedermolekularen Stoffen befaßt: von den heute bekannten 300 000 organischen Verbindungen haben die meisten ein Molekulargewicht unter 1000 und nur wenige ein solches bis etwa 4000. Die Zahl der Atome, die solche Moleküle aufbauen, ist also verhältnismäßig gering. So hat z. B. das Chinin, dessen Konstitutionsaufklärung Jahrzehnte gekostet hat, bei einem Molekulargewicht von 324 nur 48 Atome im Molekül. Eine der höchstmolekularen Verbindungen ist das von *E. Fischer*<sup>4)</sup> hergestellte Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-p-jodphenyl-maltosazon vom Molekulargewicht 4021, das 426 Atome im Molekül enthält. Dabei liegen hier zur Untersuchung einheitliche Stoffe vor, die meistens gut kristallisieren und durch Schmelzpunktsbestimmungen zu charakterisieren sind; ihre Konstitutionsaufklärung wird durch Analyse und Abbau erreicht und schließlich durch eine Synthese zum Abschluß gebracht.

Anders bei den Hochmolekularen. Hier liegen Stoffe vor, deren Moleküle nicht aus höchstens einigen Hundert, sondern aus Tausenden, Zehntausenden und vielleicht gar aus Millionen Atomen aufgebaut sind. Diese makromolekulargebauten Stoffe bieten dem Chemiker ganz neue Probleme: erstens ist die Darstellung dieser Stoffe eine andere, zweitens die Aufklärung ihrer Konstitution, endlich ihr gesamtes chemisches und physikalisches Verhalten.

Wohl einer der wesentlichsten Unterschiede ist der, daß die makromolekularen Stoffe kolloide Lösungen geben. Diese kolloiden Lösungen sind insofern echte und normale Lösungen, als sie ebenso wie die Lösungen der niedermolekularen organischen Verbindungen molekulardispers sind. Da aber die gelösten Makromoleküle die Dimensionen von Kolloideitzen haben, so zeigen ihre Lösungen ein Verhalten, das den Kolloiden eigentlich ist, also allen solchen Lösungen, deren Partikel eine bestimmte Größenordnung besitzen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied bei der Behandlung makromolekularer und niedermolekularer Stoffe besteht darin, daß für das gesamte physikalische und chemische Verhalten der ersteren die Gestalt der Moleküle weit mehr zu berücksichtigen ist als bei den niedermolekularen Stoffen mit kleinen Molekülen. Man betrachte die Größenverhältnisse, die sich ergeben, wenn eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffatomen räumlich verschieden angeordnet ist: einmal dreidimensional, in Diamantpackung, also einem „Kugelmolekül“ entsprechend; ein anderes Mal eindimensional, paraffinkettenartig, zu einem Fadenmolekül. Die Größenverhältnisse und vor allem die Oberfläche dieser Kugel- und Fadenmoleküle unterscheiden sich um so mehr, je höhermolekular der betreffende Stoff ist (Tabelle 1).

Für viele makromolekulare Stoffe ist nun aber gerade eine fadenförmige Gestalt der Moleküle charakteristisch, und ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften werden dadurch bedingt.

Tabelle 1.  
Abmessungen der Moleküle.  
Räumliche und lineare Hauptvalenzlagerung von C-Atomen.

Zahl der verknüpften C-Atome	In Diamantpackung		In Paraffinpackung		Verhältnis von Kettenlänge zu Kantenlänge
	Kantenlänge eines Würfels in Å	Oberfläche in Å <sup>2</sup>	Kettenlänge in Å	Oberfläche in Å <sup>2</sup>	
8	3,6	76	10,2	214	2,8
80	7,7	354	102	1800	13,2
800	16,5	1,6 · 10 <sup>3</sup>	1020	17,7 · 10 <sup>3</sup>	62
8000	35,6	7,6 · 10 <sup>3</sup>	10200	17,7 · 10 <sup>4</sup>	285
80000	76,7	35 · 10 <sup>3</sup>	102000	17,7 · 10 <sup>5</sup>	1325

Eine scharfe Grenze zwischen makromolekularen und niedermolekularen Stoffen ist natürlich nicht vorhanden: beide Gruppen sind durch Übergänge verbunden. Aber ungefähr von einem Molekulargewicht von über 10000 an treten die andersartigen physikalischen und chemischen Erscheinungen immer stärker hervor, die die makromolekularen Stoffe von den niedermolekularen unterscheiden. Um also den Begriff „Makromolekül“ zu definieren, kann die Anzahl der darin vorhandenen Atome angegeben werden. Danach ist ein Makromolekül ein solches Molekül, in dem mindestens 1000 Atome untereinander durch Hauptvalenzen gebunden sind, und zwar in einer oder in mehreren Dimensionen. Eine obere Grenze dieser Atomzahl ist vorerst nicht bekannt. Sie wird aber wohl durch die mit wachsender Größe des Makromoleküls zunehmende Instabilität äußerer Einwirkungen gegenüber gegeben sein, besonders bei isoliert in Lösung vorliegenden Makromolekülen. Im Kristallgitterverband, z. B. in einer Zellwand, werden vielleicht außerordentlich viel längere Makromoleküle in Gestalt nur einaggregatiger Gebilde entstehen und bestehen können<sup>5)</sup>.

Einige wesentliche Unterschiede der makromolekularen von den niedermolekularen Verbindungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.  
Unterschiede zwischen niedermolekularen und makromolekularen Verbindungen.

	Niedermolekular	Makromolekular
Molekulargewicht	< 10000	> 10000
Zahl der Atome im Molekül .....	< 1000	> 1000
Stoffe bestehen aus	einheitlichen Molekülen	polymereinheitlichen Molekülen
Kristallbau .....	Molekülgitter	Makromolekülgitter
Lösung .....	molekulare Lösung, monodispers	makromolekulare Lösung = kolloide Lösung, polydispers
Darstellung durch	Synthese	Polymerisation (Kettenreaktion), Polykondensation

Die große Bedeutung dieser makromolekularen Stoffe liegt darin, daß sie wichtige Bausteine des Pflanzen- und Tierkörpers darstellen, im Gegensatz zu den niedermolekularen „Betriebsstoffen“, wie dies Zucker, Fette, Hormone, Vitamine, Farben usw. sind. Ich erinnere nur an die Polysaccharide und Eiweißstoffe. Aber auch in der Technik spielen sie eine große Rolle wegen ihrer physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit, Zähigkeit, Elastizität, endlich als Fasern. Es sei hier nur daran erinnert, daß von Deutschland im Jahre 1934 für etwa 1 Milliarde RM. hochmolekulare Stoffe aller Arten importiert wurden. So sieht sich die Technik heute vor die Aufgabe gestellt, möglichst aus einheimischen Materialien hochmolekulare Stoffe herzustellen, ein Umstand, der zu dem großen technischen Aufschwung der makromolekularen Chemie in den letzten

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1119 [1913].

<sup>5)</sup> Vgl. H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 474, 168 [1929].

Jahren beigetragen hat<sup>6</sup>). Es sei hier nur auf die wachsende Produktion von Kunstseide, Buna-Kautschuk, Kunstharzen, Lacken usw. verwiesen. Dagegen werden aus hochmolekularen Stoffen heute weder Farbstoffe noch Arzneimittel hergestellt; diese sind niedermolekular, soweit sie bisher synthetisch dargestellt wurden.

Bei den hochmolekularen Stoffen treffen wir zunächst dieselbe Mannigfaltigkeit im Bau an, wie bei den niedermolekularen Produkten. Es existieren rein homöopolare hochmolekulare Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Chlorderivate, Ester und Äther; hierher gehören Kautschuk, Celluloseacetate, Polystyrole; weiter gibt es heteropolare hochmolekulare Stoffe, Salze von polywertigen Säuren oder Basen. So ist z. B. eine Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 1000 eine tausendbasiache Säure. Während die ersten Stoffe in organischen Lösungsmitteln löslich sind, also Organosole darstellen, lassen sich letztere in Wasser lösen und sind somit Hydrosole. Eine weitere Stoffgruppe bilden schließlich die Hydroxylgruppen enthaltenden hochmolekularen Verbindungen, wie Polyvinylalkohol, Stärke, deren wässrige Lösungen ebenfalls Hydrosole darstellen.

Darüber hinaus aber erreichen die makromolekularen Stoffe gegenüber den ähnlich gebauten niedermolekularen eine unendliche Mannigfaltigkeit: denn die Größe ihrer Moleküle gestattet es, daß diese die verschiedensten Atomgruppen enthalten und so eine ungeheure Reaktionsfülle bergen. Den Gipfelpunkt hierin erreichen die Eiweißstoffe.

### Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe.

Wenn man bedenkt, welche Arbeit es erfordert hat, um die Konstitution niedermolekularer Stoffe aufzuklären, die etwa 50—100 Atome im Molekül enthalten, so erscheint die Erforschung eines hochmolekularen Stoffes, in dessen Makromolekül Tausende von Atomen gebunden sind, zunächst fast hoffnungslos. Und doch lassen sich heute über die Konstitution vieler makromolekularer Stoffe, wie z. B. über die des Kautschuks, der Cellulose, der Stärke und vieler synthetischer Hochpolymerer bestimmte Aussagen machen. Dies liegt daran, daß diese makromolekularen Stoffe ein einfaches Bauprinzip haben. Es besteht darin, daß aus ein und demselben Grundmolekül ein Makromolekül aufgebaut wird, in dem zahlreiche Grundmoleküle durch Hauptvalenzen unter sich verbunden werden. Durch solche Vereinigungen von Grundmolekülen können Makromoleküle der verschiedensten Größenordnung entstehen; es können hundert, tausend oder zehntausend Grundmoleküle durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen verbunden werden<sup>7</sup>).

Es ist dabei unmöglich, Makromoleküle eines ganz bestimmten, einheitlichen Polymerisationsgrades bzw. Kondensationsgrades zu erhalten; denn bei der Synthese z. B. durch Polymerisation von ungesättigten Verbindungen wird nie ein völlig einheitlicher Stoff sich bilden, sondern immer nur ein Gemisch von Stoffen gleichen Baues, aber verschiedenen Polymerisationsgrades, also ein Gemisch von Polymerhomologen<sup>8</sup>). Da aber ein hochmolekularer Stoff vom Polymerisationsgrad 1000 praktisch die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt wie ein solcher vom Polymerisationsgrad von z. B. 950 oder 1050, so läßt sich ein Gemisch derselben durch Fraktionieren nicht in völlig einheitliche Stoffe zerlegen, sondern nur wiederum in Gemische von Höher- und Niederpolymeren, deren Durch-

<sup>6</sup>) Vgl. G. Kränzlein über Kunststoffe, E. Konrad über Buna, diese Ztschr. **49**, 589, 590, 592 [1936]; ferner C. Ellis: The Chemistry of Synthetic Resins, 2. Aufl., New York 1935.

<sup>7</sup>) Über Heteropolymerate, an deren Aufbau sich mehrere verschiedene Grundmoleküle beteiligen, vgl. Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3213 [1930].

<sup>8</sup>) H. Staudinger, diese Ztschr. **42**, 69 [1929].

schnittspolymerisationsgrade sich so weit unterscheiden, daß sie sich infolge dieser Unterschiede in ihrer Löslichkeit usw. fraktionieren lassen<sup>9</sup>). Nach den heutigen Methoden gelingt es nicht, einen völlig einheitlichen Stoff darzustellen. Ob in der Natur, z. B. beim Aufbau von Cellulose, Kautschuk und Balata, Makromoleküle einheitlicher Größe entstehen<sup>10</sup>), läßt sich noch nicht entscheiden<sup>10a</sup>). Die Verarbeitung dieser Produkte ist meist mit einem Abbau verbunden, wodurch wieder Gemische von Polymerhomologen entstehen, da der chemische Abbau von großen Makromolekülen nicht gleichartig für alle Moleküle erfolgt<sup>11</sup>). Da sich daher die hochmolekularen Stoffe nicht wie die niedermolekularen durch Schmelzpunkt und Mischprobe charakterisieren lassen, wird ihre Erforschung zum Unterschied von den niedermolekularen wesentlich erschwert.

Die Bindung der Grundmoleküle zu Makromolekülen kann, wie gesagt, nach einer oder auch nach zwei bzw. drei Dimensionen erfolgen. Dreidimensionale Makromoleküle kommen in der Natur bei einigen Eiweißstoffen vor; synthetisch bilden sie sich bei der Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen<sup>12</sup>) und Harnstoff. Die wissenschaftliche Erforschung derartiger Stoffe ist noch lückenhaft.

Einfacher gestaltet sich die Aufgabe, wenn die Grundmoleküle nur in einer Dimension aneinandergereiht sind, so daß sie Fadenmoleküle (Stabmoleküle, Kettenmoleküle) aufbauen. Ein solcher faden- bzw. kettenförmiger Aufbau findet sich beim Kautschuk, bei der Cellulose, der Stärke und endlich bei vielen synthetischen hochmolekularen Produkten, wie bei Polystyrolen, Polyvinylacetaten usw. Bei solchen linearpolymeren, „eindimensionalen“ Stoffen ist die wichtigste Aufgabe, die Länge und damit das Molekulargewicht ihrer Fadenmoleküle zu bestimmen; denn bei dieser Gruppe von Hochpolymeren hängen die eigentümlichen physikalischen Eigenschaften im festen und gelösten Zustand, die sie von den Niedermolekularen unterscheiden, vor allem ihre Festigkeit, Elastizität und die kolloide Natur ihrer Lösungen nicht so sehr vom Gewicht als gerade von der Länge ihrer Fadenmoleküle ab<sup>13</sup>).

### Bestimmung des Molekulargewichts von Hochpolymeren.

Um das Molekulargewicht von Hochpolymeren mit Fadenmolekülen zu bestimmen, stehen vor allem zwei Methoden zur Verfügung: Viscositätsmessungen und Bestimmung des osmotischen Drucks von Lösungen. Letztere Methode leistet dasselbe wie die Molekulargewichtsbestimmung mittels der Ultrazentrifuge nach Svedberg, ist aber wegen ihrer einfachen Apparatur allgemeiner anwendbar. Die Schwierigkeit, daß bei Stoffen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, das van 't Hoff'sche Gesetz nicht gültig ist — die Abweichungen des bei höherer Konzentration gefundenen osmotischen Druckes von dem nach van 't Hoff berechneten sind um so größer, je höhernmolekular der Stoff ist, also je länger seine Fadenmoleküle sind<sup>14</sup>) — diese Schwierigkeit konnte durch systematische

<sup>9</sup>) Vgl. dazu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 27 [1936].

<sup>10</sup>) Vgl. dazu H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3154 [1930].

<sup>10a</sup>) Eine Entscheidung darüber liefert die Untersuchung der Sedimentationsgeschwindigkeit mittels der Svedbergschen Ultrazentrifuge. Svedberg zeigte, daß viele Eiweißstoffe monodispers sind, vgl. Kolloid-Z. **51**, 10 [1930]; **67**, 52 [1934]. Über die Polydispersität von hochpolymeren Stoffen vgl. R. Signer u. H. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 726 [1934].

<sup>11</sup>) Beim enzymatischen Abbau können sich Spaltstücke gleicher Größe bilden. Vgl. die Untersuchungen Svedbergs über die Molekülgröße von Eiweißverbindungen.

<sup>12</sup>) Vgl. R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunsthären, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1934.

<sup>13</sup>) Buch, S. 105, 123.

<sup>14</sup>) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 [1935].

osmotische Untersuchungen an verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe<sup>15)</sup> überwunden werden, so daß man heute in der Lage ist, Molekulargewichte auch von Linearpolymeren bis zu einer Größenordnung von  $10^6$  zu bestimmen. Die Ergebnisse stehen, soweit kontrollierbar, mit den nach der Svedbergschen Methode mittels der Ultrazentrifuge erhaltenen in guter Übereinstimmung<sup>16)</sup>.

Tabelle 3.  
Molekulargewichte zweier Polystyrole, osmotisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmt.

$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	M (osmot.)	M (Ultrazentr.)
2,7	37000	etwa 35000
6,1	90000	80000

Eine grundsätzlich andere Methode, die nur bei polymerhomologen Stoffen mit Fadenmolekülen anwendbar ist, ist die Viscositätsmessung. Sie ist darauf begründet, daß ein einfacher Zusammenhang besteht zwischen der Länge der Fadenmoleküle, also dem Molekulargewicht  $M$ , und der spez. Viscosität  $\eta_{sp}$  ihrer verdünnten Lösungen, die durch folgende Formel wiedergegeben werden kann<sup>17)</sup>:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m \cdot M$$

$K_m$  ist eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante;  $c_{gm}$  ist die Konzentration der Lösung in Grundmolen pro Liter. Das Molekulargewicht von zahlreichen Stoffen mit Fadenmolekülen wurde nach der viscosimetrischen und osmotischen Methode bestimmt; in beiden Fällen wurden in einem großen Meßbereich, bei meso- und eukolloiden Stoffen, übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Als Beispiel seien hier Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulosenitrataten<sup>18)</sup>, Celluloseacetaten<sup>19)</sup>, Stärken und Stärkeacetaten<sup>20)</sup> angeführt.

Tabelle 4.  
Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Nitrocellulosen (12,2 % N) in Aceton.

Mol.-Gew. osmot.	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. visc. $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
50000	59	54000	180	195
82000	82	75000	300	270
178000	210	190000	650	690
443000	450	410000	1610	1490

Tabelle 5.  
Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Cellulose-triacetaten.

dargestellt aus Essigsäureanhydrid mittels	Mol.-Gew. osmot. in $\text{CHCl}_3$	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. visc. in m-Kresol $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ....	36000	24,0	38000	125	130
Pyridin....	41700	25,0	40000	145	140
Pyridin....	49000	28,4	45000	170	155
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ....	81000	52,0	83000	280	290
$\text{ZnCl}_2$ ....	106000	70,6	112000	370	390

<sup>15)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935]; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 317 [1936]. Vgl. den Vortrag von G. V. Schulz, diese Ztschr. **49**, 549 [1936].

<sup>16)</sup> R. Signer u. H. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 335 [1934]; G. V. Schulz, I. c. S. 336.

<sup>17)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, Z. physik. Chem. Abt. A. **153**, 391 [1931]; Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 267 [1932]; Buch, S. 56.

<sup>18)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935]; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 323 [1936].

<sup>19)</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Daumiller.

<sup>20)</sup> Unveröffentlichte Versuche von E. Husemann.

Tabelle 6.  
Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Stärken in Formamid.

Abbau der Stärke durch 2 n-HCl bei 100°	Mol.-Gew. osmot.	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. visc. $K_m = 0,63 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
3½ min ....	30000	1,95	31000	185	190
3 min ....	62000	4,1	65000	380	400
2½ min ....	91000	5,5	87000	560	540
1¾ min ....	152000	9,0	143000	940	885

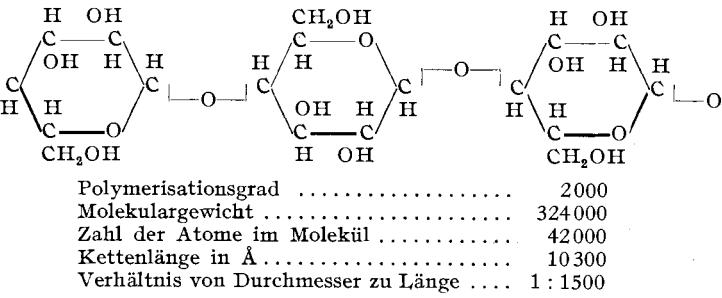
Tabelle 7.  
Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Stärke-triacetaten in  $\text{CHCl}_3$ .

Mol.-Gew. osmot.	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. visc. $K_m = 1,0 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
45000	4,75	47500	155	165
54000	5,5	55000	190	190
60000	6,2	62000	210	220
112000	12,0	120000	390	420
155000	17,0	170000	540	590
275000	23,3	233000	960	810

Bei der Cellulose selbst ließ sich ihr Molekulargewicht zum Unterschied von der Stärke wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser osmotisch nicht direkt bestimmen; wohl aber ließ es sich durch Überführung von Cellulosen verschieden Polymerisationsgrades in polymeranaloge Produkte und Viscositätsuntersuchungen an denselben indirekt ermitteln. Für nicht abgebaut Baumwollcellulose sind auf Grund einer Neubestimmung<sup>21)</sup> der  $K_m$ -Konstante der Cellulose zu  $5 \cdot 10^{-4}$  folgende Werte anzugeben<sup>22)</sup>:

Tabelle 8.

Baumwollcellulose.



Die Makromoleküle des Kautschuks besitzen eine ganz ähnliche Dimension<sup>23)</sup>:

Tabelle 9. Kautschuk.

.... - $\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
Polymerisationsgrad .....	2000		
Molekulargewicht .....	136000		
Zahl der Atome im Molekül .....	26000		
Kettenlänge in Å .....	8000		
Verhältnis von Durchmesser zu Länge .....	1 : 2000		

<sup>21)</sup> Bei Benutzung der  $K_m$ -Konstante  $10 \cdot 10^{-4}$  erhält man Werte für die Molekulargewichte der Cellulose, die um die Hälfte zu niedrig sind. Wir hatten anfangs einen möglichst hohen Wert für die  $K_m$ -Konstante in die Viscositätsgleichung eingesetzt, um einen unteren Grenzwert für das Molekulargewicht der Cellulose zu erhalten.

<sup>22)</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Daumiller, K. Feuerstein u. R. Mohr.

<sup>23)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 921 [1930]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **488**, 153 [1931]; Buch, S. 401.

Bei manchen synthetischen Hochpolymeren, z. B. den Polystyrolen, führt der Polymerisationsprozeß nicht zu geraden Fadenmolekülen, sondern es bilden sich verzweigte Ketten. In diesen Fällen weichen die osmotischen von den viscosimetrischen Molekulargewichten ab, und aus den Abweichungen kann auf Größe und Umfang der Verzweigungen geschlossen werden<sup>24)</sup>.

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Naturprodukte wie auch vieler synthetischen Hochpolymeren ist viel höher, als man früher vermutet hat. Ihre Stabmoleküle haben die erstaunliche Länge bis  $0,5 \mu$ , ja bis zu  $1 \mu$ , also eine Länge, die bis in das Gebiet sichtbarer Dimensionen reicht; nur lassen sich diese sehr dünnen Fadenmoleküle wegen ihres geringen Durchmessers auch ultramikroskopisch nicht beobachten<sup>25)</sup>. Diese auffallenden Ergebnisse sind dadurch gesichert, daß drei verschiedene Methoden, die viscosimetrische, die osmotische und die Messungen mit der Ultrazentrifuge die gleichen Werte für das Molekulargewicht der Hochpolymeren liefern.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich weiter eine wichtige Schlußfolgerung über die Gestalt der Makromoleküle. Hätten diese Kugelgestalt, so müßte die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen, also grundmolarer Lösungen, verschiedener Vertreter einer polymerhomologen Reihe nach dem *Einsteinischen* Gesetz unabhängig von ihrem Molekulargewicht, also der Größe der Kolloidteilchen, die gleiche sein. Das Anwachsen der spez. Viscosität mit steigendem Molekulargewicht zeigt, daß die Makromoleküle langgestreckt sind, daß also Fadenmoleküle vorliegen. Da weiter die  $K_n$ -Konstante bei allen Vertretern einer polymerhomologen Reihe die gleiche ist, so ist das Verhältnis des Molekulargewichts der einzelnen Produkte, das osmotisch bestimmt wird, und ihrer verschiedenen Länge, die sich aus Viscositätsmessungen ergibt, das gleiche; die hoch- und niedermolekularen Vertreter einer polymerhomologen Reihe müssen also Stabmoleküle gleichen Baues und gleicher Gestalt besitzen, die sich nur in ihrer Länge unterscheiden<sup>26)</sup>.

Es gibt noch eine weitere, rein chemische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts, die allerdings nur bei verhältnismäßig niedermolekularen Produkten, u. zw. bis zu einem Molekulargewicht von ungefähr 10000 anwendbar ist; es ist dies die Endgruppenmethode<sup>27)</sup>, die ebenfalls nur bei Stoffen mit Fadenmolekülen anwendbar ist. Sie beruht darauf, daß ein Fadenmolekül eine bestimmte Endgruppe von mehr oder weniger abweichendem Bau besitzen muß. Eine genaue Bestimmung solcher Endgruppen ist bei makromolekularen Stoffen vom Polymerisationsgrad 1000 kaum durchführbar, da dann die Endgruppe nur etwa 0,1—0,2% des betreffenden Stoffes ausmacht; solch geringe Mengen lassen sich in der Regel nicht genau erfassen. Bei Molekülen vom Polymerisationsgrad 100 dagegen können im günstigen Fall die Endgruppen nachgewiesen und somit die Länge des Moleküls bestimmt werden. Die Methode beruht darauf, daß in einer polymerhomologen Reihe der Anteil der Endgruppen im Gesamtstoff um so mehr abnimmt, je länger das Fadenmolekül ist. Führt man die Molekulargewichtsbestimmung eines

<sup>24)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935].

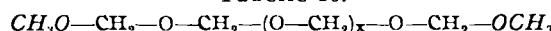
<sup>25)</sup> Nach früheren Beobachtungen sollen die Teilchen einer Kautschuklösung nach dem Mastizieren ultramikroskopisch sichtbar sein: P. Klein u. P. Stamberger, Kolloid-Z. **35**, 362 [1924]. Die beobachteten Effekte stammen aber nicht von Kautschukteilchen, sondern von Verunreinigungen. Sorgfältig hergestellte Lösungen synthetischer hochmolekularer Stoffe, wie der Polystyrole, sind optisch leer. Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2906 [1929].

<sup>26)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2357 [1935].

<sup>27)</sup> H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925]; H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis u. O. Schweitzer, Liebigs Ann. Chem. **474**, 145—275 [1929]; Buch, S. 47.

Stoffes einmal nach einer physikalischen Methode und dann nach dieser Endgruppenmethode durch und erhält nach beiden Methoden gleiche Werte, so ist damit die Molekulargewichtsbestimmung gesichert, wie es z. B. bei den Polyoxyethylenen und Polyäthylenoxyden der Fall ist.

Tabelle 10.



Molekulargewichte von Polyoxyethylen-dimethyläthern nach der kryoskopischen und Endgruppen-Methode<sup>28)</sup>.

Polym.- Grad.	Formaldehydgehalt		Methyläthergehalt		Mol.-Gew.	
	ber. %	gef. %	ber. %	gef. %	chem. gef.	kryosk. gef.
6	79,6	79,7	20,4	18,5	226	233
11	87,8	86,9	12,3	12,4	376	360
13	89,5	89,6	10,6	10,6	436	445
23	93,7	92,7	6,3	5,5	736	650
33	95,5	94,8	4,5	4,1	1036	1010
50	97,0	97,1	3,0	2,9	1546	1610
80	98,1	98,0	1,9	1,9	2446	2490
90	98,3	98,2	1,7	1,8	2746	2830
100	98,5	98,4	1,5	1,6	3046	2950

Tabelle 11.

$CH_3—CO—O—CH_2—CH_2—O—(CH_2—CH_2—O)_x—CH_2—CH_2—O—CO—CH_3$   
Molekulargewichte von Polyäthylenoxyd-Diacetaten nach der kryoskopischen und Endgruppen-Methode<sup>29)</sup>.

Acetylgehalt %	Mol.-Gew. kryoskopisch	Mol.-Gew. aus Acetylgehalt
26,7	220	236
17,6	415	405
9,5	790	820
8,4	900	940
6,5	1170	1240
4,6	1230	1890
4,4	1610	1750
2,8	2200	3000
2,6	3040	3200
1,3	5900	6500
0,92	9200	9300
0,62	12000	13800

Bei den eigentlichen makromolekularen Stoffen, z. B. bei Kautschuk und Cellulose, versagt aber diese Methode, da bei der Größe ihrer Makromoleküle der Anteil der Endgruppe am Gesamtstoff viel zu gering ist<sup>30)</sup>.

<sup>28)</sup> Vgl. H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 232.

<sup>29)</sup> Vgl. H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 298.

<sup>30)</sup> K. Heß macht in einer Diskussionsbemerkung gelegentlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in München folgende Ausführungen (diese Ztschr. **49**, 556 [1936]): „Vor einigen Jahren wurde für die Cellulose auf Grund der Haworthschen Endgruppenbestimmung eine Molekülgröße entsprechend 200 C<sub>6</sub>-Gruppen angenommen, die sehr schön mit den viscosimetrischen Ermittlungen Staudingers übereinstimmte. Heute morgen haben wir von Staudinger gehört, daß die Viscositätskonstante für die polymerhomologen Cellulosen abgeändert werden mußte, so daß Staudinger nunmehr für die Cellulose ein Molekulargewicht entsprechend 2000 C<sub>6</sub>-Gruppen annimmt. Die Übereinstimmung mit der Haworthschen Methode, auf die früher großer Wert gelegt wurde, besteht also nicht.“ Diese Bemerkung zeigt, daß K. Heß über dieses Gebiet unrichtig informiert ist; denn er übersieht, daß es sich bei den Untersuchungen von Haworth u. Machemer (J. chem. Soc. London **1932**, 2372) nicht um eine Molekulargewichtsbestimmung der Cellulose handelt, sondern um eine solche von stark abgebauten Produkten, und zwar von Cellulose-trimethyläthern bzw. Celluloseacetaten, wie dies von den Autoren ausdrücklich betont wird. Von uns wurde verschiedene Male darauf hingewiesen (H. Staudinger u. H. Freudenberger, Liebigs Ann. Chem. **501**, 172 [1933]; Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1184 [1936]), daß die Resultate der Haworthschen Endgruppenmethode mit den früheren Bestimmungen des Molekulargewichts von Celluloseacetaten, also von abgebauten Cellulosen, in guter Übereinstimmung stehen (H. Staudinger u. H. Freudenberger, ebenda **68**, 2331 [1930]). Es wurde dabei betont (S. 2333), daß das Molekulargewicht der Cellulose selbst weit größer sein muß.

Die endgültige Konstitutionsaufklärung der Makromoleküle ist jedoch durch die Bestimmung des Molekulargewichts, also der Kettenlänge von Fadenmolekülen, noch nicht erreicht. Dadurch ist nur eine wichtige Größe festgestellt. Man ist natürlich bestrebt, die Konstitution in allen Einzelheiten aufzuklären; so könnte z. B. bei einem Cellulosemolekül vom Polymerisationsgrad 2000 jeder 100. oder 200. Glucoserest etwas anders gebaut sein und etwa eine Carboxylgruppe tragen<sup>31)</sup>. Derartige Einzelheiten im Bau der Makromoleküle festzustellen, bietet große Schwierigkeiten. Zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften von Hochpolymeren, z. B. zur Aufklärung der Natur ihrer kolloiden Lösungen, ist es in vielen Fällen nicht notwendig, derartige Unregelmäßigkeiten genau zu untersuchen, da sie darauf keinen Einfluß haben. Dagegen kann das chemische und vor allem das biologische Verhalten von Hochpolymeren durch minimale Unterschiede im Bau ihrer Makromoleküle außerordentlich stark beeinflußt werden. So sind, wenn auch heute die Größenordnung der Makromoleküle bestimmt ist, noch bei allen makromolekularen Stoffen eingehende Forschungsarbeiten zu leisten bis zu ihrer endgültigen Konstitutionsaufklärung, bis also die Bindungsart jedes einzelnen Atoms im Makromolekül genau bestimmt ist und man mit derselben Schärfe eine Konstitutionsformel der Hochmolekularen aufstellen kann, wie dieses heute bei den meisten Niedermolekularen der Fall ist.

Man könnte daran denken, zu dieser endgültigen Konstitutionsaufklärung denselben Weg zu beschreiten, den die niedermolekulare Chemie gegangen ist, nämlich den der schrittweisen Synthese, ein Weg, der auch *Emil Fischer*<sup>32)</sup> für die endgültige Konstitutionsaufklärung der Proteine vor Augen stand. Auf Grund unserer heutigen Kenntnis über die Größe und das Verhalten der Makromoleküle kann aber mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, daß nach heutigen Methoden eine solche schrittweise Synthese makromolekularen Stoffe nicht durchführbar ist: denn einmal sind die Moleküle der hochmolekularen Naturprodukte weit größer als damals von *E. Fischer* angenommen wurde; es würde eine unendliche Arbeitslast erfordern, durch schrittweise Synthese ein Makromolekül auch nur vom Molekulargewicht 10000 aufzubauen. Weiter müßten für eine solche schrittweise Darstellung Verfahren angewandt werden, durch die schließlich die makromolekularen Stoffe zerstört würden; denn mit zunehmender Länge der Makromoleküle wächst deren Zerbrechlichkeit, sie werden immer leichter durch chemische Einwirkungen, wie z. B. durch Sauerstoff, oder physikalische, wie z. B. Temperaturerhöhung, in kleinere Bruchstücke gespalten. Diese zunehmende Empfindlichkeit der Fadenmoleküle mit wachsender Länge steht der Synthese der hochmolekularen Naturprodukte durch schrittweisen Aufbau im Sinne *Emil Fischers* im Wege.

## Darstellung der makromolekularen Stoffe.

Im Laboratorium können makromolekulare Stoffe, wie ausgeführt, nicht durch schrittweise Synthese gewonnen werden. Sie werden heute durch zwei eigenartige Prozesse erhalten: durch Polymerisation und durch Polykondensation. Bei ersterer werden Moleküle einer ungesättigten Verbindung aktiviert und gehen durch eine Kettenreaktion in hochmolekulare Stoffe über, dadurch, daß durch Anlagerung eines neuen Grundmoleküls an das aktivierte ein polymeres aktiviertes Molekül entsteht, das wieder zu weiterem Wachstum durch Anlagerung von weiteren Grundmolekülen befähigt ist<sup>33)</sup>. Dieses Ketten-

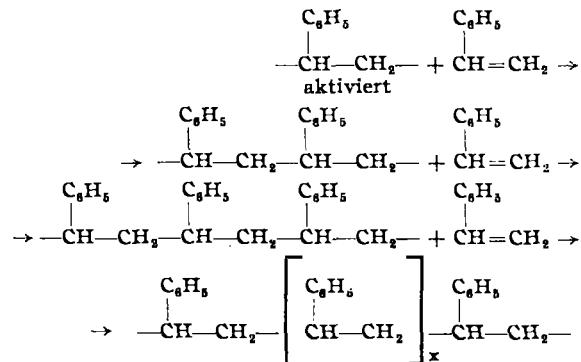
<sup>31)</sup> Vgl. die Untersuchungen von E. Schmidt u. Mitarb. über den Carboxylgehalt der Cellulose, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 542 [1935].

<sup>32)</sup> *E. Fischer*, ebenda **39**, 610 [1906].

<sup>33</sup> *H. Staudinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1082 [1920]; **64**, 3092 [1931]; *Buch*, S. 149, 255, 289; *H. Staudinger u. W. Frost*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 [1935]; vgl. auch die Arbeiten von *G. Gee u. E. K. Rideal*, Trans. Faraday Soc. **31**, 969 [1935]; *H. Dostal u. H. Mark*, Z. physik. Chem. Abt. B, **29**, 299 [1935]; *G. V. Schulz* ebenda **30**, 379 [1935]; *G. V. Schulz u. E. Husemann*, Z. physik. Chem. Abt. B, **34**, [1936], im Druck.

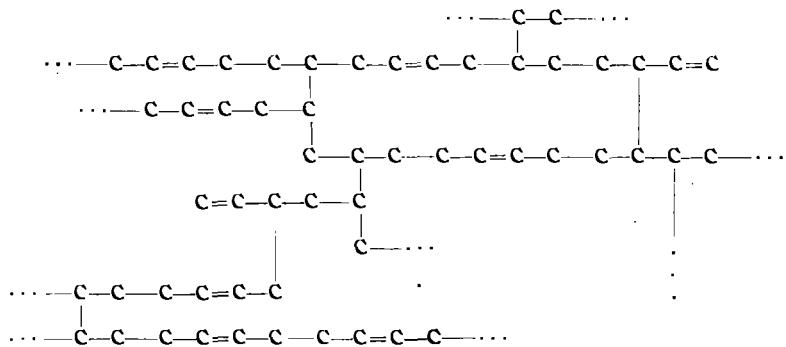
wachstum schreitet so lange fort, bis schließlich durch eine Nebenreaktion die Kettenreaktion abgebrochen wird.

Tabelle 12.  
**Kettenreaktion von Styrol.**



Derartige Polymerisationen können, wie z. B. die des Formaldehyds, Äthylenoxyds<sup>34)</sup>, Butadiens, der Acrylsäure<sup>35)</sup> äußerst heftig und explosionsartig verlaufen. Das Studium dieser Kettenreaktion, der Aktivierung der Grundmoleküle und der Abbruchreaktionen stellt die physikalische Chemie vor neue und wichtige Aufgaben, die um so bedeutender sind, als auch die Technik ein großes Interesse daran hat; denn der synthetische Kautschuk aus Butadien z. B. entsteht durch eine solche Kettenreaktion, ebenso die Mowilite und viele andere Kunstharze. Bei diesen Kettenreaktionen kommt es in der Regel zur Bildung von Fadenmolekülen: die Polymerisation verläuft mit Vorliebe nur in einer Richtung. Allerdings sind, wie z. B. bei den Polymerisationen des Butadiens, auch seitliche Verzweigungen<sup>36)</sup> möglich, unter Bildung von dreidimensionalen Makromolekülen<sup>37)</sup>.

Tabelle 13.  
Butadien-Polymerisation.



Die Größe der durch solche Kettenreaktionen entstandenen Makromoleküle schwankt innerhalb weiter Grenzen<sup>38). Aus ein und demselben ungesättigten Stoff, z. B. Styrol, Vinylacetat, Isobutylen, können je nach den Versuchsbedingungen (Temperatur, Katalysatoren, Verdünnung) hemi-, meso- und eukolloide<sup>39)</sup> Polymerisationsprodukte<sup>40)</sup></sup>

<sup>34)</sup> H. Staudinger u. O. Schweizer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2395 [1929].

<sup>85</sup>) Ebenda 68, 2356 [1935].

<sup>38</sup> Vgl. auch die Verzweigungen bei Polystyrolen, *H. Staudinger* u. *G. V. Schulz*, ebenda 68, 2334 [1935]; *R. Signer*, *Helv. chim. Acta* 19, 897 [1936].

<sup>37</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1171 [1934]; R. Pummerer, Kautschuk **10**, 148 [1934].  
<sup>38</sup> H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 [1935]. H. Staudinger, Trans. Faraday Soc. **32**, 97 [1936].

<sup>39)</sup> Hemikolloide zeigen noch nicht die charakteristischen Eigenschaften der Kolloide; ihr Durchschnittsmolekulargewicht beträgt 3000 bis 10000; Eukolloide sind typisch kolloide Produkte, die quellen und hochviscose Lösungen geben. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 [1929].

<sup>40</sup>) H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 [1929]; H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 157.

entstehen. Aus anderen ungesättigten Verbindungen, z. B. dem Inden<sup>41</sup>), sind bisher nur hemikolloide Polymere gewonnen worden. Die Bildung eukolloider Produkte ist besonders bei der Emulsionspolymerisation begünstigt<sup>42</sup>). Die Makromoleküle der synthetischen eukolloiden Stoffe haben eine ähnliche Größe wie die des Kautschuks und der Cellulose; deshalb weisen derartige synthetische Produkte ähnliche physikalische Eigenschaften im festen und gelösten Zustand auf wie diese Naturprodukte; sie wurden daher als Modellsubstanzen der Naturprodukte eingehend untersucht<sup>43</sup>).

Polykondensationsprozesse führen entweder zu Fadenmolekülen, wie sie z. B. die von Carothers<sup>44</sup>) untersuchten Kondensationsprodukte von mehrwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen aufweisen, oder zu dreidimensionalen Makromolekülen, wie z. B. bei der Kondensation von Formaldehyd mit Phenol und Harnstoff<sup>45</sup>). Bei Linearpolymeren bilden sich, nach den bisherigen Untersuchungen zu schließen, keine sehr großen Moleküle aus, wohl deshalb, weil bei ihrem Wachsen die Zahl der reaktionsfähigen Stellen in der Volumeneinheit stark abnimmt<sup>46</sup>). Bei dreidimensionaler Kondensation können dagegen Makromoleküle erheblicher Größe entstehen; so kann z. B. ein Bakelitstück als ein dreidimensionales Makromolekül bezeichnet werden, weil in ihm wohl alle Grundmoleküle untereinander durch Hauptvalenzen gebunden sind.

Einige makromolekulare Stoffe entstehen erst im festen Zustand, wie z. B. die Polyoxyethylene. Ihre Bildung aus gasförmigem Formaldehyd erfolgt durch zwei gleichzeitig verlaufende Prozesse: während der Aneinanderkettung der Grundmoleküle durch Hauptvalenzen bei der Polymerisation erfolgt auch ihre Einlagerung und Bindung durch van der Waals'sche Kräfte in ein Kristallgitter<sup>46a</sup>). Es ist vielfach unmöglich, die so entstandenen Makromoleküle unversehrt aus dem Kristallverband herauszulösen: sie werden dabei gespalten. Man hat derartige Stoffe daher als einaggregative bezeichnet<sup>47</sup>): sie existieren nur im festen Zustand, da ihre Makromoleküle nur eingelagert in ein Kristallgitter existenzfähig sind.

In derartiger Reaktionsfolge bilden sich möglicherweise auch die Cellulosen in den Pflanzenfasern aus, indem auch hier ein Glucoserest in einem Kristallkeim von Cellulose derart gebunden wird, daß mit der glucosidischen Hauptvalenzbindung gleichzeitig die Einlagerung in das Kristallgitter erfolgt. Wachstum der Fadenmoleküle und Kristallwachstum gehen also Hand in Hand<sup>48</sup>).

Über die Bildung von anderen Hochpolymeren in der Natur, wie Kautschuk oder Eiweiß, läßt sich heute nur so viel sagen, daß sie nicht durch eine Kettenreaktion entstehen; denn es müßten dazu die Grundmoleküle in genügender Konzentration vorhanden sein. Sie bilden sich wahrscheinlich durch Polykondensationsprozesse.

### Physikalische Eigenschaften der makromolekularen Stoffe.

Wie eingangs erwähnt, unterscheiden sich die makromolekularen Stoffe von den niedermolekularen sehr weitgehend durch ihr physikalisches Verhalten: sie gehören

<sup>41</sup>) H. Staudinger u. Mitarb., Helv. chim. Acta **12**, 934 [1929].  
<sup>42</sup>) H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 [1935]. H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda **68**, 1691 [1935].

<sup>43</sup>) Buch, S. 39.

<sup>44</sup>) W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2548 [1929]; Chem. Reviews III, 353 [1931].

<sup>45</sup>) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstarzen, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1934.

<sup>46</sup>) Buch, S. 40.

<sup>46a</sup>) Über die beiden Arten von Kristallgitterkräften vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3027 [1926].

<sup>47</sup>) H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 168 [1929]; Buch, S. 50.

<sup>48</sup>) H. Staudinger, R. Signer u. weitere Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 267 [1929].

zur Gruppe der Kolloide. Die Eigenschaften dieser Stoffe sind nun in hohem Maße durch die Gestalt ihrer Teilchen bedingt. Dieses hat zu einer Einteilung der Kolloide in Sphärokolloide und Linearkolloide geführt<sup>49</sup>). Stoffe mit kugelförmigen Makromolekülen sind bisher noch wenig untersucht. Aber es läßt sich bereits heute erkennen, daß die Bevorzugung einer Dimension bei den fadenförmigen Makromolekülen gegenüber den dreidimensionalen, kugelförmigen, ein grundlegend verschiedenes Verhalten der entsprechenden Stoffe zur Folge hat. Diese Unterschiede im Hinblick auf das physikalische Verhalten kann man folgendermaßen zusammenfassen:

Tabelle 14.  
Eigenschaften hochmolekularer Stoffe nach der Gestalt ihrer Makromoleküle.

	Kugelmoleküle = Sphärokolloide	Faden-(Stab-)Moleküle = Linearkolloide
Fester Zustand .	keine Faserstruktur	Faserstruktur
Auflösung . . . . .	ohne Quellung	unter Quellung
Lösung . . . . .	niederviscos, $\eta_{sp}(1\%) = 0,025$	hochviscos, $\eta_{sp} = K_m \cdot M$ $c_{pm}$
Lösungszustand . .	nur Sollösungen	Sol- und Gel-Lösungen
Osmotischer Druck	$P = K$	$\frac{P}{c} = \text{nicht konstant}$
Diffusion . . . . .	gehört dem Gesetz von Fick	gehört nicht dem Gesetz von Fick
Art der Strömung	Newton'sche Strömung	Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz

Betrachten wir zunächst den festen Zustand, so sind die makromolekularen Stoffe kristallisiert, falls sie symmetrisch gebaute Fadenmoleküle besitzen. Sie kristallisieren aber nicht im gewöhnlichen Molekülgitter, sondern im Makromolekülgitter<sup>50</sup>), dessen Eigenart darin besteht, daß Fadenmoleküle ungleicher Länge sich zu einem Kristallit zusammenlagern.

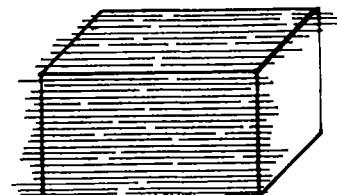
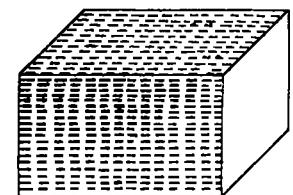


Abb. 1.  
Lineare Moleküle im  
Molekülgitter Makromolekülgitter

Die einzelnen Kristallite „verzähnen“ sich gleichsam miteinander in ihrer Längsrichtung und bilden so eine Struktur, die z. B. für den kristallisierten Anteil der Cellulose gilt<sup>51</sup>). Die einzelnen Kristallite sind schwer darin zu identifizieren: die Röntgenanalyse erfaßt nur diejenigen Teile der netzartig zusammenhängenden kristallisierten Phase, die ein wohl ausgebildetes, ungestörtes Kristallgitter aufweisen<sup>52</sup>).

Eine weitere Eigentümlichkeit kristallisierter Hochmolekularer ist das Auftreten einer mikroskopisch sichtbaren fibrillären Struktur bei Stoffen mit hohem Polymeri-

<sup>49</sup>) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 [1935].

<sup>50</sup>) H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr. **70**, 193 [1929]. Buch, S. 105.

<sup>51</sup>) Eingehende Untersuchungen über den Kristallbau synthetischer Hochpolymerer, Polyoxyethylene und Polyäthylenoxyde hat E. Sauer ausgeführt, vgl. Z. physik. Chem. Abt. B. **18**, 417 [1932]; **21**, 161 [1933]; **21**, 186 [1933]; **28**, 370 [1933].

<sup>52</sup>) Vgl. dazu Frey-Wissling, Protoplasma **XXV**, 269 [1936].

sationsgrad. Bisher hatte man eine solche Beschaffenheit, die vor allem bei quellenden Cellulosefasern deutlich hervortritt, als eine gewachsene „Bio“-Struktur angesehen und nahm zu ihrer Erklärung besondere Häute usw. an<sup>53)</sup>. Das Studium synthetischer makromolekulärer Stoffe ergab aber, daß diese Struktur in gleicher Weise z. B. beim Polyäthylenoxyd und Polyoxymethylen auftritt, und zwar um so ausgeprägter, je höher ihr Polymerisationsgrad ist. Besonders schön ist dies innerhalb einer polymerhomologen Reihe zu verfolgen. Die Bildung von feinsten kristallinen Fibrillen ist also ebenfalls als makromolekulares Phänomen anzusprechen, und die Annahme besonderer biologischer Theorien zu ihrer Erklärung ist nicht notwendig. Untersuchungen im kurzweligen Licht bei starker Vergrößerung ergaben eine immer feinere Aufteilung solcher Stoffe in Fibrillen, die vermutlich sich noch weiter ins submikroskopische Gebiet ausdehnt und vielleicht erst beim Makromolekül selber endet. Folgende Mikrophotographien zeigen einen Vergleich zwischen einer Rohbaumwollfaser und einer Faser aus Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht 100 000, ferner eine Mikro-Aufnahme letzterer im ultravioletten Licht<sup>54)</sup>.

Fasern bei beginnender Quellung, Vergr. etwa 600.

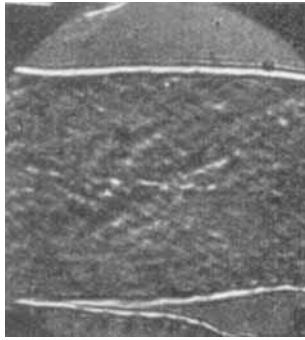


Abb. 2. Rohbaumwolle, Polym.-Grad 2000, in Schweizer-Lösung.

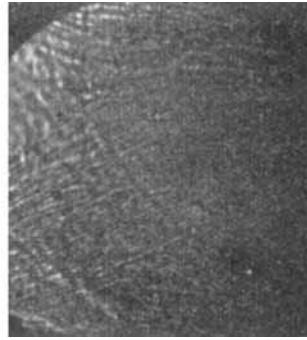


Abb. 3. Polyäthylenoxyd, Polym.-Grad 2500, in Alkohol.

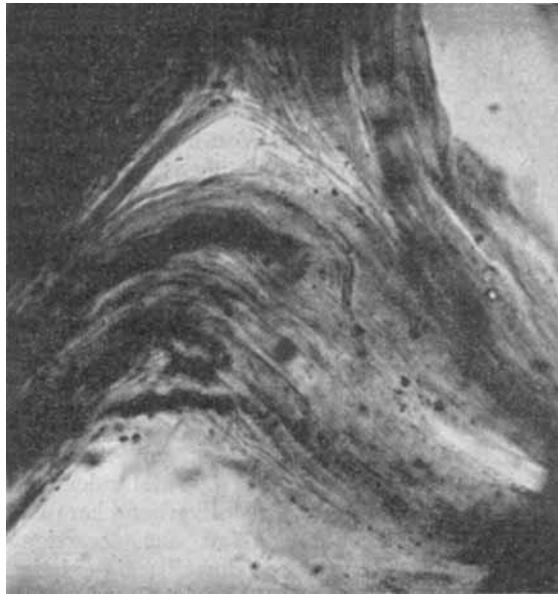


Abb. 4. Polyäthylenoxyd, Polym.-Grad 2500, mechanisch zerteilt, in Paraffinöl. Aufnahme in Magnesiumlicht ( $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ ; Vergr. etwa 850).

Makromolekulare Stoffe mit Fadenmolekülen zeigen ferner Quellungserscheinungen<sup>55)</sup>, die den niedermolekularen fehlen, und die mit zunehmender Länge der Makromoleküle immer stärker hervortreten<sup>56)</sup>. Diese Quellung beruht darauf, daß die Fadenmoleküle durch die Moleküle des Lösungsmittels zwar rasch solvatisiert werden, daß sie sich aber infolge ihres in Lösung benötigten großen Wirkungsbereiches erst allmählich vom festen Stoff ablösen können. Die Lösungsmittelmoleküle dringen daher immer weiter zwischen die Fadenmoleküle des festen Stoffes ein und bringen letzteren zum Quellen<sup>56)</sup>. Schließlich erfolgt dann die Auflösung zur kolloiden Lösung, und zwar entsteht eine Gellösung, falls nicht außerordentlich große Mengen von Lösungsmittel zugegen sind<sup>57)</sup>.

<sup>53)</sup> K. Heß u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 427 [1931]; vgl. dazu H. Staudinger, ebenda **64**, 1688 [1931].

<sup>54)</sup> Diese Aufnahme wurde von M. Staudinger in Gemeinschaft mit I. Stolley im botanischen Institut der Universität Freiburg gemacht. Herrn Prof. Oehlkers möchten wir für die liebenswürdige Überlassung der Apparatur auch an dieser Stelle bestens danken, ebenso Frl. Dr. Stolley für ihre entgegenkommende Mitwirkung bei den Aufnahmen.

<sup>55)</sup> Über die Quellungserscheinungen vgl. I. R. Katz: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, III u. IV. Band.

<sup>56)</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 [1929]; H. Staudinger, Kolloid-Z. **54**, 135 [1931]; Buch, S. 138.

<sup>57)</sup> In diesem Fall handelt es sich also um unbegrenzt quellbare Kolloide. Begrenzt quellbare Kolloide entstehen, wenn die Fadenmoleküle an einzelnen Stellen zu dreidimensionalen Makromolekülen verbunden sind. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 [1934]; H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda **68**, 1618 [1935].

Auch die Lösungen makromolekularer Stoffe bieten viel Eigenartiges. Zunächst ist für Lösungen, welche Fadenmoleküle enthalten, ihre hohe Viscosität charakteristisch. So sind 1%ige Lösungen von Kautschuk in Benzol oder von Cellulose in Schweizer's Reagens etwa 100mal viscoser als die betreffenden Lösungsmittel. Diese hohe Viscosität kommt dadurch zustande, daß die langen Makromoleküle sich gegenseitig behindern, da ihre Wirkungsbereiche sich gegenseitig überschneiden. Die Menge des Lösungsmittels reicht dabei aus, um die einzelnen Fadenmoleküle zu solvatisieren, also in einen Solvatationszustand zu bringen, der demjenigen kleiner Moleküle in gleichkonzentrierten Lösungen Niedermolekularer entspricht<sup>58)</sup>. Die gegenseitige Behinderung der langen Fadenmoleküle bewirkt aber eine hohe innere Reibung<sup>59)</sup>, die mit steigender Kon-

zentration nicht dieser proportional, sondern weit stärker anwächst; diese Erscheinung wird um so ausgeprägter, je länger die gelösten Fadenmoleküle sind. Schon sehr niederkonzentrierte, z. B. 0,1%ige Lösungen von Kautschuk und Cellulose sind solche Gellösungen. Der Unterschied zwischen einer Sollösung, in der die Moleküle frei beweglich sind, und einer Gellösung, in der sie sich behindern, kann folgendermaßen (Abb. 5) dargestellt werden<sup>60)</sup>.

Bei höherer Konzentration, bei 3, 5 und 10%igem Gehalt an gelöster Substanz, werden diese Lösungen immer dickflüssiger und bilden schließlich feste Gele; in diesem Zustand sind die Makromoleküle immer noch durch das Lösungsmittel solvatisiert, besitzen aber keine freie Beweglichkeit mehr. Dieser Gelzustand ist also gleichsam ein neuer Aggregatzustand zwischen flüssig und fest und ist für makromolekulare Stoffe mit langen Fadenmolekülen charakteristisch; er fehlt bei Lösungen von niedermolekularen homöopolaren Stoffen in

<sup>58)</sup> H. Staudinger, Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 418 [1931]; H. Staudinger u. W. Heuer, ebenda **171**, 129 [1934].

<sup>59)</sup> Die hohe innere Reibung ist nicht auf Assoziation oder Micellbildung zurückzuführen, sondern hängt lediglich mit der gegenseitigen Behinderung der Fadenmoleküle zusammen. Vgl. dazu die Ausführungen von E. J. McBain, Nature **1935**, 1033, der diese Phänomene mit einer Assoziation der Makromoleküle in Zusammenhang bringt, entsprechend seinen früher am Beispiel der Seifenlösungen entwickelten Anschauungen, J. phys. Chem. **30**, 239 [1926].

<sup>60)</sup> Vgl. hierzu die Abbildungen in: H. Staudinger, diese Ztschr. **42**, 71 [1929].

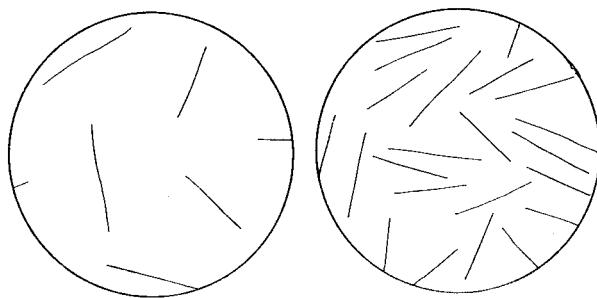


Abb. 5. Lineare Makromoleküle im Zustand der Sol-Lösung. Gel-Lösung.

homöopolaren Lösungsmitteln, ebenso bei makromolekularen Stoffen mit kugelförmigen Molekülen; denn bei diesen sind einmal solvatisierte Moleküle frei beweglich, da ihr Wirkungsbereich gleich oder nicht wesentlich größer ist als ihr Eigenvolumen.

Nur in ganz niederviscosen Lösungen<sup>60a)</sup> sind die Fadenmoleküle frei beweglich, und nur solche Sollösungen, in denen die Moleküle einen ähnlichen Lösungszustand haben, wie die der niedermolekularen Stoffe, sind mit den normalen Lösungen letzterer vergleichbar; naturgemäß sind Sol- und Gellösungen und die festen Gele durch Übergänge miteinander verbunden. Es lässt sich innerhalb einer polymerhomologen Reihe abschätzen, bei welcher Konzentration — der Grenzkonzentration — die freie Beweglichkeit von Makromolekülen einer bestimmten Größe aufhört, also der Solzustand in den Gelzustand übergeht. In der folgenden Tabelle sind solche Grenzkonzentrationen für Lösungen von polymerhomologen Cellulosen angegeben<sup>61)</sup>. Daraus ersieht man, wie äußerst verdünnt Lösungen hochmolekularer Cellulose sein müssen, damit Sollösungen vorliegen. Alle Lösungen, mit denen die Technik arbeitet, sind Gellösungen.

Tabelle 15.

Grenzkonzentrationen für Lösungen von Cellulosen verschiedenem Polymerisationsgrades in *Schweizers Reagens*.

Art der Cellulose	Polym.-Grad	Grenzkonzentration in %
Cellulose aus Faserpflanzen .....	2000	0,085
Zellstoffe und Kunstseiden .....	500	0,34
Abgebaute, hemikolloide Cellulose .....	100	1,7
Cellodextrin, niedermolekular .....	10	17

Lösungen mit Fadenmolekülen zeigen weiter anormale Strömungsverhältnisse, also Abweichungen vom *Hagen-Poiseuilleschen Gesetz*<sup>61a)</sup>, diese sind um so größer, je länger die Fadenmoleküle sind<sup>62)</sup> und je höher die Konzentration der Lösung ist. Diese makromolekularen Viscositäterscheinungen sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Fadenmoleküle in der strömenden Flüssigkeit in der Strömungsrichtung orientiert werden; die Orientierung ist, wie die Untersuchungen von *R. Signer*<sup>63)</sup> über Strö-

<sup>60a)</sup> Deren spez. Viscosität muß weit unter der Grenzviscosität liegen, vgl. Buch S. 134; sie muß also einen Betrag von etwa  $\eta_{sp}=0,1$  haben.

<sup>61)</sup> *H. Staudinger u. H. Freudenberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2331 [1930]; *H. Staudinger u. O. Schweizer*, ebenda **63**, 3132 [1930]; *H. Staudinger*, Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 391 [1931]; Buch, S. 132.

<sup>61a)</sup> Vgl. dazu *W. Ostwald*, Kolloid-Z. **36**, 99 [1925]; *M. Reiner*, ebenda **65**, 211 [1933].

<sup>62)</sup> *H. Staudinger u. H. Machemer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 [1929], Buch, S. 83, 188.

<sup>63)</sup> *R. Signer*, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 257 [1930]; *R. Signer u. G. Boehm*, Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931]. *R. Signer u. H. Groß*, Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 161 [1933].

mungsdoppelbrechung von Molekülkolloiden zeigen, bei langen Molekülen stärker als bei kurzen; sie nimmt weiter bei zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle beträchtlich zu, und deshalb hat eine mit großem Geschwindigkeitsgefälle durch eine Capillare strömende Lösung eines hochmolekularen Stoffes eine geringere spez. Viscosität als eine solche mit kleinem Geschwindigkeitsgefälle.

Alle diese Viscositäterscheinungen hochmolekularer Stoffe werden noch komplizierter, wenn nicht Lösungen von homöopolaren Fadenmolekülen in homöopolaren Lösungsmitteln vorliegen, sondern heteropolare Molekülkolloide mit Fadenionen in wässriger Lösung. Diese Fadenionen können entweder Polyanionen oder Polykationen sein und können eine beträchtliche Länge aufweisen: im polyacrylsäuren Natrium vom Polymerisationsgrad 1000 liegt z. B. das Salz einer 1000basischen Säure vor<sup>64)</sup>. In wässrigen Lösungen solcher Salze machen sich elektrische Kräfte zwischen den langen Fadenionen und den kleinen anorganischen Ionen geltend, die zu einer Schwarmbildung führen. Die hohe Viscosität dieser Lösungen ist also nicht nur durch die Länge der gelösten Fadenionen bedingt, sondern vor allem durch die Schwarmbildung<sup>64a)</sup> zwischen denselben. Deshalb sind solche Lösungen ganz besonders hochviscos. Da weiter diese Schwarmbildung in der strömenden Flüssigkeit leicht gestört wird, so sind die Abweichungen vom *Hagen-Poiseuilleschen Gesetz* in solchen Lösungen viel erheblicher als in Lösungen von homöopolaren makromolekularen Stoffen. Da alle diese Erscheinungen wesentlich durch die Fadenionen bedingt sind, wurden sie als polyionische Viscositäterscheinungen bezeichnet<sup>65)</sup>. Bei solchen heteropolaren Stoffen mit Fadenionen lassen sich keine einfachen Beziehungen zwischen der spez. Viscosität ihrer Lösungen und der Kettenlänge ihrer Fadenionen auffinden, falls nicht diese Schwarmbildung durch Zusatz größerer Mengen anorganischer Ionen gestört und aufgehoben wird. Bei Gegenwart von anorganischen Salzen in hoher Konzentration verhalten sich aber Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden in Wasser ähnlich wie Lösungen von homöopolaren Molekülkolloiden in organischen Lösungsmitteln. Es wächst also hier die spez. Viscosität proportional der Kettenlänge der Polyionen an, und man kann durch Viscositätsmessungen die Kettenlänge und so das Molekulargewicht dieser Stoffe bestimmen. Diese Feststellungen waren für die Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulose in *Schweizers Reagens* von Bedeutung, da auch hier eine Lösung eines heteropolaren Molekülkolloids vorliegt<sup>66)</sup>.

So hat die Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen zur Kenntnis der Größe, des Baues und der Gestalt der Kolloidteilchen bei wichtigen Vertretern dieser Gruppe von Kolloiden geführt. Diese wurden bisher den lyophilen Kolloiden zugerechnet, werden aber jetzt nach der Aufklärung des Aufbaues ihrer Kolloidteilchen treffender als Molekülkolloide bezeichnet<sup>67)</sup>.

### Chemisches Verhalten der Makromoleküle.

Es kann an dieser Stelle nur die Aufgabe sein, unter den mannigfaltigen Reaktionen, die die makromolekularen Stoffe zeigen, diejenigen hervorzuheben, die für die Makromoleküle besonders charakteristisch sind. Dabei spielt für das chemische Verhalten genau wie für das physikalische die Form der Makromoleküle eine große Rolle. Bisher sind in der Hauptsache Reaktionen von Stoffen mit Fadenmolekülen untersucht. Wesentlich komplizierter gestalten

<sup>64)</sup> *H. Staudinger u. E. Trommsdorff*, Buch, S. 333; Liebigs Ann. Chem. **502**, 201 [1933].

<sup>64a)</sup> Über die Definition der Schwarmbildung vgl. Buch, S. 14.

<sup>65)</sup> Buch, S. 358.

<sup>66)</sup> *H. Staudinger u. O. Schweizer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 [1930].

<sup>67)</sup> *H. Staudinger*, ebenda **62**, 2893 [1929].

sich die Umsetzungen an dreidimensionalen Makromolekülen; doch ist hierüber noch zu wenig bekannt.

Zunächst sei hervorgehoben, daß ganz allgemein die Durchführung bestimmter chemischer Umsetzungen an makromolekularen Stoffen im Vergleich zu niedermolekularen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist; denn die Unbeständigkeit besonders von Fadenmolekülen gegen Reagenzien, Temperaturerhöhung und andere Einwirkungen nimmt mit zunehmender Länge bedeutend zu. Dies zeigen besonders Untersuchungen innerhalb einer polymerhomologen Reihe. So werden z. B. eukolloide Cellulosen durch Säuren<sup>67a)</sup> oder Luftsauerstoff viel rascher abgebaut als hemikolloide<sup>68)</sup>. Weiter ist Kautschuk sowie Cellulose in Lösung gegen Luft außerordentlich empfindlich. Sie erleiden durch Sauerstoff einen Abbau, der bei den hochmolekularen Gliedern einer Reihe außerordentlich rasch, bei niedermolekularen langsamer eintritt. So muß bei diesen Stoffen unter peinlichem Ausschluß von Luft gearbeitet werden, um einen autoxydатiven Abbau zu vermeiden<sup>69)</sup>.

Auffallend ist dabei, daß die Autoxydation makromolekularer Stoffe in manchen Fällen ein photochemischer Prozeß ist. So wird Kautschuk nur bei Gegenwart, nicht aber bei Ausschluß von Licht durch Sauerstoff abgebaut<sup>70)</sup>. Fadenmoleküle genügender Länge können aber nicht nur auf chemischem Weg abgebaut werden, sondern lassen sich auch rein mechanisch durch intensives Vermahlen spalten<sup>71)</sup>. Dabei können z. B. Cellulosemoleküle vom Polymerisationsgrad 2000 in solche vom Polymerisationsgrad etwa 400 verwandelt werden. Diese Unbeständigkeit von makromolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen muß also bei allen Arbeiten sorgfältig berücksichtigt werden. So ist die Auswahl von Reaktionen, die man zur Konstitutionsaufklärung vornehmen kann, insofern beschränkt, als man zur Überführung eines Produktes in ein polymeranaloges solche nicht wählen darf, die erst bei höherer Temperatur erfolgen, da dann ein Vercracken der großen Moleküle eintreten kann. Die größten Moleküle, die etwa 1 μ Länge besitzen, werden häufig schon beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 100—150° abgebaut, sind also im Vergleich zu kürzeren sehr unbeständig. Wahrscheinlich hängt diese Unbeständigkeit mit den elastischen Schwingungen zusammen, die solch lange Fadenmoleküle in Lösung ausführen<sup>72)</sup>. Da die Fadenmoleküle mit wachsender Länge in Lösung immer unbeständiger werden, so wäre die Feststellung interessant, welches die größtmöglichen Fadenmoleküle sind, die noch in Lösung existieren können. Im festen Zustand, eingebettet in ein Kristallgitter, können Fadenmoleküle beliebiger Länge existenzfähig sein.

Man kann bei Fadenmolekülen drei Arten von chemischen Reaktionen unterscheiden. Hat man Fadenmoleküle, in denen sich reaktionsfähige Stellen periodisch wiederholen, wie z. B. bei denen des Kautschuks und der Cellulose, so können sie einmal derart in Reaktion treten, daß sämtliche reaktionsfähigen Stellen eine Umsetzung erleiden; bei vorsichtigem Arbeiten werden so die Makromoleküle in Umsetzungsprodukte mit gleicher Anzahl der Grundmoleküle verwandelt, also in polymeranaloge<sup>73)</sup>.

<sup>67a)</sup> Beim Verestern mit Salpetersäure tritt merkwürdigerweise kein Abbau ein.

<sup>68)</sup> H. Staudinger u. O. Schweizer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 [1930]; Buch, S. 154.

<sup>69)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, ebenda **63**, 730 [1930]; Buch, S. 420.

<sup>70)</sup> J. G. Fol, Kolloid-Z. **12**, 131 [1913]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 438.

<sup>71)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1159 [1934]; H. Staudinger u. E. Dreher, ebenda **69**, 1091 [1936].

<sup>72)</sup> Buch, S. 79, 155.

<sup>73)</sup> H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 84 [1934].

Solche Umsetzungen wurden bisher außer an synthetischen Produkten hauptsächlich an Kautschuk, Cellulose und Stärke studiert. So können z. B. verschiedene Glieder der polymerhomologen Reihe der Kautschuke in polymeranaloge Hydrokautschuke reduziert werden<sup>74)</sup>.

Tabelle 16.  
Formelschema zur Hydrierung der Polyprene.

Squalen.....	$C_{30}H_{50}$	$+ 6H_2$	$= C_{30}H_{52}$
Hemikolloide Balata .....	$(C_6H_8)_{100}$	$+ 100H_2$	$= (C_6H_{10})_{100}$
Eukolloide Balata .....	$(C_6H_8)_{600}$	$+ 600H_2$	$= (C_6H_{10})_{600}$
Kautschuk .....	$(C_6H_8)_{1000}$	$+ 1000H_2$	$= (C_6H_{10})_{1000}$

Ebenso lassen sich Cellulosen zu polymeranalogen Celluloseacetaten acetylieren und diese wieder in polymeranaloge Cellulosen verseifen.

Tabelle 17.  
Überführung von polymerhomologen Cellulosen in polymeranaloge Produkte<sup>75)</sup>.

Ausgangscellulosen	Polymerisationsgrade der	
	Cellulosetriacetate aus Cellulose	Cellulosen aus Triacetaten durch Verseifung
260	250	—
—	280	295
440	450	—
500	500	470
990	960	965
1215	1190	1170

Gleiches ist bei der Stärke der Fall.

Tabelle 18.  
Überführung von polymerhomologen Stärken in polymeranaloge Produkte<sup>76)</sup>.

Stärken	Polymerisationsgrade der		
	Stärke-triacetate aus Stärken	Stärken aus Triacetaten durch Verseifung	Methyläther aus Triacetaten
185	190	185	200
380	390	—	—
560	540	570	590
940	960	870	—

Zweitens kann ein Fadenmolekül von seiner Endgruppe her in Reaktion treten. So wird z. B. das  $\alpha$ -Polyoxymethylen, das am Ende seiner Kette eine Hydroxylgruppe trägt, durch Einwirkung von Kalilauge angegriffen und zu Formaldehyd abgebaut. Demgegenüber ist das  $\gamma$ -Polyoxymethylen, an dessen Kettenende eine  $—OCH_3$ -Gruppe steht, gegen Kalilauge beständig<sup>77)</sup>.

Tabelle 19. Einfluß der Endgruppen bei Polyoxymethylenen.			
$HO—CH_2—(O.CH_2)_x—O.CH_2—OH$			
Polyoxymethylendihydrat, durch NaOH rasch abgebaut			
$CH_3COO—CH_2—(O.CH_2)_x—O.CH_2—OCOCH_3$			
Polyoxymethylendiacetat, durch NaOH langsam abgebaut			
$CH_3O—CH_2—(O.CH_2)_x—O.CH_2—OCH_3$			
Polyoxymethylen-dimethyläther, durch NaOH nicht abgebaut.			

<sup>74)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 [1934]. Im Formelschema der Tab. 16 ist die Absättigung der Endgruppen durch Wasserstoff nicht berücksichtigt.

<sup>75)</sup> H. Staudinger u. H. Eilers, ebenda **68**, 1611 [1935]; ferner unveröffentlichte Versuche von G. Daumiller.

<sup>76)</sup> H. Staudinger u. H. Eilers, ebenda **69**, 819 [1936]; ferner unveröffentlichte Versuche von E. Husemann.

<sup>77)</sup> H. Staudinger, R. Signer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 145 [1929]; H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1863 [1933]; Buch, S. 224.

Dieses verschiedene chemische Verhalten zweier gleicher Stoffe, die sich nur durch die Endgruppen ihrer Makromoleküle unterscheiden, ist für die makromolekulare Chemie sehr charakteristisch: es zeigt, daß eine einzige kleine Gruppe, die nur 1% des Gesamt moleküls ausmacht, die chemische Umsetzung des ganzen Makromoleküls beeinflussen kann. Natürlich ist das gleiche auch bei sehr viel größeren Makromolekülen der Fall, deren reaktionsfähige Endgruppen, trotzdem sie nur einen Bruchteil des Moleküls ausmachen, dessen Reaktionsweise bestimmen können<sup>78)</sup>.

Hiermit kommen wir zu einem weiteren, sehr wesentlichen Unterschied der makromolekularen Chemie von der niedermolekularen. Wenn ein niedermolekularer Stoff durch Umsetzung in einen anderen Stoff übergeführt werden soll, so müssen sämtliche kleinen Moleküle durch das Reagens verändert werden. Es sind daher große Mengen des betreffenden Reagens notwendig, damit sämtliche Moleküle angegriffen werden. Bei einer Umsetzung makromolekularer Stoffe genügt dagegen infolge der Größe der Makromoleküle schon eine kleine Menge Reagens, um sämtliche Makromoleküle zu verändern. Als Beispiel sei der oxydative Abbau des Isoprens und verschiedener polymerhomologer Kautschuke mit Sauerstoff angeführt.

Nimmt man an, daß ein Molekül Sauerstoff notwendig ist, um ein Molekül Isopren zu oxydieren bzw. ein Kautschukmolekül in der Mitte zu spalten, so wäre zur Umsetzung von 1 Tl. Isopren etwa  $\frac{1}{2}$  Tl. Sauerstoff notwendig. 1 Tl. Kautschuk vom Polymerisationsgrad 1000 benötigt dann 0,0005 Tl. Sauerstoff, damit alle seine Makromoleküle zu solchen vom halben Polymerisationsgrad oxydiert werden. Ein solcher Abbau des Kautschuks hat wesentliche Änderungen seines physikalischen Verhaltens zur Folge: seine Zähigkeit und Elastizität verändern sich, und vor allem nimmt die Viscosität der Lösungen des Kautschuks bei einem solchen Abbau sehr stark ab. Berechnet man die Menge Sauerstoff, die nötig ist, um die spez. Viscosität von äquiviscosen verdünnten Lösungen von Polyprenen verschiedenen Polymerisationsgrades durch eine solche oxydative „Mittenspaltung“ der Fadenmoleküle auf die Hälfte herabzusetzen, so ist diese, wie Tab. 20 zeigt, bei Kautschuk vom Polymerisationsgrad 1000 zehntausendmal geringer als bei einem Polypren vom Polymerisationsgrad 10.

Tabelle 20.  
Abbau von Polyprenen verschiedenen Polymerisationsgrades durch Sauerstoff<sup>79)</sup>.

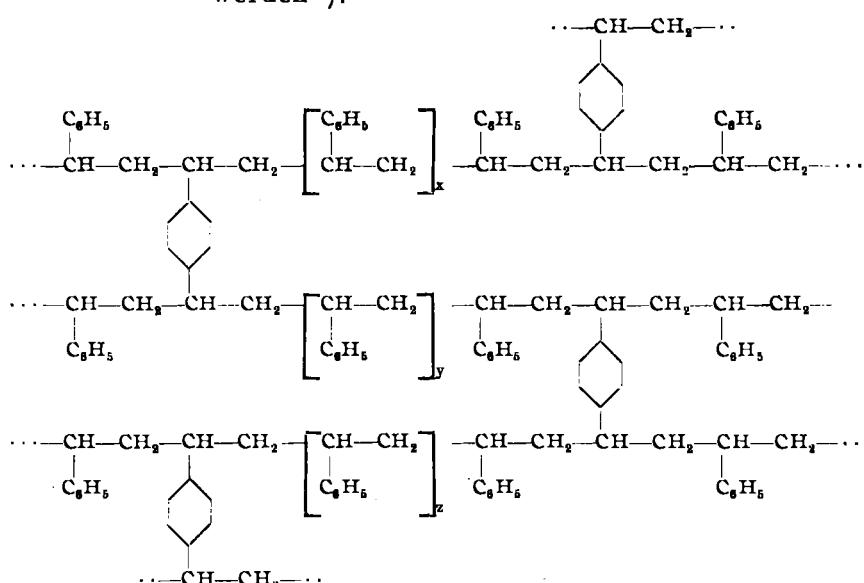
Formel	Mol.-Gew.	Einwaage g	Sauerstoff g
$(C_6H_6)_1$ . . . . .	68	1000	500
$(C_6H_6)_{10}$ . . . . .	680	100	5,0
$(C_6H_6)_{100}$ . . . . .	6800	10	0,050
$(C_6H_6)_{1000}$ . . . . .	68000	1	0,0005

Die dritte Möglichkeit der Reaktion von Fadenmolekülen, die ebenfalls nur verschwindend kleine Substanzmengen erfordert, sind die Veränderungen, an denen nur einzelne Grundmoleküle der Kette beteiligt sind. Ein Beispiel dafür ist die Polymerisation von Styrol bei Gegen-

<sup>78)</sup> H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 474, 159 [1929]; ferner H. Staudinger, Zangger-Festschrift, Verlag Rascher, Zürich, 1934.

<sup>79)</sup> In Spalte 4 ist die Menge Sauerstoff angegeben, die die Menge Polypren der Spalte 3 durch oxydative Mittenspaltung auf die Hälfte abbaut.

wart von Divinylbenzol. Die Moleküle des letzteren verknüpfen die entstehenden Polystyrolketten miteinander an nur ganz wenigen Stellen, so daß dreidimensionale Makromoleküle entstehen, jedoch von einem ganz anderen Charakter als etwa bei der Entstehung von Bakelit: bei letzterem erfolgt die Polymerisation in allen drei Richtungen gleichartig. Hier hingegen findet in der Hauptsache normale Polymerisation zu Fadenmolekülen statt, die aber stellenweise durch Divinylbenzolbrücken zu dreidimensionalen Makromolekülen verbunden werden<sup>80)</sup>:



Diese Verknüpfung erfordert um so weniger Divinylbenzol, je länger die Fadenmoleküle des Polystyrols sind, wie Tabelle 21 zeigt.

Tabelle 21.

Kleinste Menge Divinylbenzol, die bei Polystyrolen verschiedenen Polymerisationsgrades zur Bildung begrenzt quellbarer Produkte führt.

Art des Polystyrols	Polym.-Grad des reinen Polystyrols	1 Mol Divinylbenzol + x Mol Styrol	%-Gehalt des Mischpolymerisates an Divinylbenzol
Hemikolloid	30	1	55
	70	6	17
Mesokolloid	240	1000	0,1
	510	7500	0,012
Eukolloid	840	15000	0,006
	1200	30000	0,003
	1700	50000	0,002

Bei sehr hochmolekularen Polystyrolen genügt schon 0,002% Divinylbenzol, um eine Verknüpfung der Polystyrolketten herbeizuführen, so daß solche Produkte nicht mehr löslich sind. Da aber die Verknüpfung der Fadenmoleküle nur an wenigen Stellen der Kette stattfindet, so bleibt zwischen letzteren noch genügend Raum, in den beim Versuch, das Produkt zu lösen, Lösungsmittelmoleküle eindringen können. Die Fadenmoleküle des Polystyrols werden also solvatisiert, und durch diese Solvatation quillt ein solches Mischpolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol stark auf, aber unter Beibehaltung seiner Form, da sich die Fadenmoleküle infolge der Verknüpfung nicht ablösen können. Die Quellung hört an einer bestimmten Grenze auf, die durch den Divinylbenzolgehalt des Produktes gegeben ist. Diese Quellung kann sehr beträchtlich sein,

<sup>80)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 [1934]; H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda 68, 1618 [1935].

und es kann sich das Produkt auf das Vielfache seines Volumens vergrößern, wie folgende Abbildung zeigt:



Gequollen

Ungequollen

Abb. 7.

Quellung eines Polystyrols mit 0,01 % Divinylbenzolgehalt in Benzol.

So zeigt dieses Beispiel, wie äußerst geringe Mengen eines andersartigen Stoffes ein unbegrenzt quellbares Molekülkolloid in ein begrenzt quellbares überführen können.

Diese Versuche über den Einfluß kleiner Mengen auf das chemische und physikalische Verhalten makromolekularer Stoffe stellen Modellversuche zum Verständnis der chemischen Wirkung z. B. von Hormonen und Vitaminen auf die Lebensvorgänge im Organismus dar; denn auch hier beobachtet man, welche überraschend großen Wirkungen kleine Substanzmengen zur Folge haben<sup>80a)</sup>. Da nun die lebenswichtigen Stoffe im Organismus, die Eiweißstoffe, makromolekular gebaut sind, genügen Umsetzungen mit außerordentlich kleinen Stoffmengen, um diese Makromoleküle derart zu beeinflussen, daß ihr physikalisches und chemisches Verhalten, also z. B. ihre Löslichkeit und Quellbarkeit, ihr Abbau und ihr Aufbau eine grundlegende Veränderung erleidet. Solche lebenswichtigen Veränderungen an den Eiweißmolekülen können also infolge ihres makromolekularen Baues durch geringste Mengen von Hormonen und Vitaminen hervorgebracht werden.

### Ausblicke.

Durch die Untersuchungen der letzten 10 Jahre ist der Nachweis für die Existenz von Makromolekülen geführt, die ein Molekulargewicht bis zu einer Million haben, die also aus etwa  $10^5$  Atomen aufgebaut sind. So hat das Gebiet der organischen Chemie eine ungeheure Erweiterung erfahren, wenn man bedenkt, daß die bisher untersuchten organischen Stoffe meistens ein Molekulargewicht nicht über 1000 besitzen und daß sich also nur bis zu 100 Atome am Aufbau ihrer Moleküle beteiligen. Diese große Erweiterung wird aber besonders klar, wenn man sich nur einmal die Isomeriemöglichkeiten an einem einfachen Stoff vor Augen führt. Betrachtet man z. B. die wachsende Zahl der Isomeren bei Paraffinen  $C_nH_{2n+2}$  mit steigender Kohlenstoffzahl, so findet man bei  $C_{20}H_{42}$  bereits über 20000 Isomere<sup>81)</sup>. Beim Paraffin  $C_{1000}H_{2002}$  sind mehr als  $10^{20}$  Isomere möglich. Eines dieser zahllosen Isomeren ist z. B. der abgebaute Hydrokautschuk<sup>82)</sup>.

Tabelle 22.  
Zahl der isomeren Paraffine.

$C_4H_{12}$	3
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	2513
$C_{20}H_{42}$	21585
.....	.....
$C_{100}$	etwa $10^{10}$
.....	.....
$C_{1000}$	$> 10^{20}$

<sup>80a)</sup> Vgl. F. Kogl u. B. Tönnis, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 242, 70 [1936], über die Wirkungen des Biotins.

<sup>81)</sup> S. M. Losanitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1917 [1897].

<sup>82)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, ebenda 67, 304 [1934].

Die bisher untersuchten makromolekularen Stoffe, wie Kautschuk und Cellulose, haben trotz hohen Molekulargewichts ein recht einfaches Bauprinzip. Bei Eiweißstoffen vom Molekulargewicht von etwa 1 Million beteiligen sich dagegen an dem Aufbau ihrer Makromoleküle etwa 6000 bis 8000 Aminosäurereste der verschiedensten Bauart; die Zahl der Isomeren wird dadurch eine praktisch unendliche.

Nachdem der Nachweis für die Existenz von Makromolekülen solcher Größe geführt ist, kann man weitergehen und die Vermutung aussprechen, daß auch Makromoleküle von einem Gewicht von über  $10^6$  noch existenzfähig sind. Derartig große Moleküle werden auch in Lösung eine gewisse Stabilität besitzen, falls sie nicht Fadenmoleküle sind, sondern wenn dieser gewaltige Molekülbau dadurch gefestigt ist, daß die einzelnen Bausteine und Teile untereinander nach den drei Dimensionen mehr oder weniger verbunden sind.

Es ist wahrscheinlich, daß in den lebenswichtigsten Bestandteilen der Organismen, ihren Chromosomen, Makromoleküle solcher Größe vorhanden sind und daß z. B. ein Gen entweder ein Makromolekül darstellt oder aus wenigen Makromolekülen aufgebaut ist. Die Zahl der Atome, die ein solches Gen aufbaut, ist nicht bekannt<sup>83)</sup>; sie kann  $10^6$ – $10^9$  betragen. Wenn man die Zahl der Baumöglichkeiten von Makromolekülen dieser Größe überdenkt, so kommt man zu Zahlen von astronomischer Größenordnung, also zu einer Anzahl von verschiedenen gebauten Makromolekülen, die die Zahl sämtlicher Organismen übertrifft, die auf der Erde existieren oder je existiert haben. Daraus kann man folgern, daß ein Gen eines bestimmten Organismus in seinem makromolekularen Aufbau und dadurch in seinem ganzen Verhalten von dem eines anderen Organismus verschieden ist. Obwohl die Gene der verschiedenen Organismen sich in ihrer Größe wohl nur wenig voneinander unterscheiden, kann infolge ihres makromolekularen Aufbaues und der dadurch bedingten unendlichen Zahl von Baumöglichkeiten eine Unsumme von verschiedenen Eigenschaften in den Genen niedergelegt sein, so daß sich die große Mannigfaltigkeit der lebenden Organismen entwickeln kann; denn Leben ist, von der chemischen Seite aus betrachtet, Wachstum und Entwicklung nach dem ganz bestimmten Bauplan, der in den Genen niedergelegt und durch den Aufbau ihrer Makromoleküle vorgezeichnet ist.

Ganz wesentlich zum chemischen Verständnis solcher biologischer Vorgänge ist dabei noch folgende neue Erkenntnis, die sich bereits heute aus den Erfahrungen der makromolekularen Chemie ergibt. Die makromolekularen Stoffe zeigen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nicht etwa die gleichen Eigenschaften wie die niedermolekularen und nur in größerer Mannigfaltigkeit: sondern infolge des makromolekularen Aufbaues können diese Stoffe ein völlig neues Verhalten aufweisen, das man bei den aus kleinen Molekülen aufgebauten Stoffen nicht antrifft. Es sei nur daran erinnert, daß die kolloidlöslichen makromolekularen Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, durch eine geringe Substanzmenge, die die Fadenmoleküle verkettet, in unlösliche, begrenzt quellbare Kolloide verwandelt werden können, ein Verhalten, das bei niedermolekularen Stoffen nicht auftreten kann.

Daß makromolekulare Stoffe infolge ihres Molekülaufbaues aus so zahlreichen Atomen ein ganz neuartiges Verhalten zeigen können, läßt sich vielleicht dadurch

<sup>83)</sup> 1 g organische Substanz =  $1 \text{ cm}^3$  enthält ungefähr  $10^{23}$  Atome; denn das durchschnittliche Atomgewicht der organischen Materie beträgt 6–8. Ein Chromosom von etwa  $10 \mu$  Länge und  $1 \mu$  Dmr. enthält etwa  $10^{12}$  Atome. Die Zahl der Gene in einem Chromosom ist unbekannt; nimmt man sie zu  $10^3$  bis  $10^6$  an, so enthält ein Gen  $10^6$  bis  $10^9$  Atome.

veranschaulichen, daß man diese organischen Moleküle, die Bauwerke aus Atomen, mit anderen Bauwerken vergleicht. So kann man aus wenigen, etwa 10 bis 100 Ziegeln nur ein sehr einfaches Bauwerk herstellen, aber keinen bewohnbaren Raum. Dazu sind Zehntausende von Bausteinen nötig. Aus solchen größeren Mengen und dabei verhältnismäßig wenigen Sorten von Baumaterialien, aus Ziegelsteinen, Balken, Glas usw., können die verschiedenartigsten Häuser aufgebaut werden. Die Größe und Anordnung der Räume, Fenster und Türen, die Art und Richtung ihres Aufgehens und somit das Wesentliche und Eigenartige für die Bewohnbarkeit der Räume wird von der Art des Zusammenfügens der einzelnen Bausteine abhängen. Man wird aber nie durch bloßes, wahlloses Aufeinanderhäufen der Bausteine ein bewohnbares Haus erstellen können. Dieses Bild mag veranschaulichen, daß aus wenig Atomen — in der Hauptsache aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atomen — die verschiedenartigsten Molekülbauwerke erhalten werden können und daß jedes Gen-Makromolekül einen ganz bestimmten Bauplan besitzt, der seine Lebensfunktionen bestimmt. Das Bild weist aber auch weiter darauf hin, daß wir durch ein Zusammenhäufen auch von einer größeren Zahl von Bausteinen mittels unserer groben chemischen Methoden nie ein der Natur entsprechendes Eiweißmolekül, ein zum Leben befähigtes Makromolekül, herstellen können.

## ZUSCHRIFTEN

### Zwei einfache Vorlesungsversuche aus dem Gebiete der anorganischen und allgemeinen Chemie.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. Artur Kutzelnigg, Wien, Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel.

Der experimentelle Tatbestand der zu beschreibenden Versuche ist keineswegs neu, aber so wenig bekanntgeworden, daß es gerechtfertigt erscheint, auf die einfach auszuführenden und als Vorlesungsversuche geeigneten Experimente neuerlich hinzuweisen.

#### 1.

Die Reaktion von Aluminium mit Quecksilber-2-Jodid; Bildung der „gewachsenen Tonerde“<sup>1)</sup>.

Die Bildung von gewachsener Tonerde wird von *W. Ostwald* im Praktikum der Kolloidchemie (5. Aufl., S. 104) wie folgt beschrieben: Beizen des Aluminiumbleches in Kalilauge, Waschen mit Wasser, Einlegen in 10mal verdünnte gesättigte Sublimatlösung (5 min), Spülen und Abtrocknen. Dieser Versuch gestaltet sich noch einfacher, wenn man an Stelle des Chlorides das Jodid verwendet. Man hat dann nichts anderes zu tun, als eine Messerspitze voll Quecksilber-2-Jodid auf dem Aluminiumblech, das nicht weiter vorbereitet zu sein braucht, leicht zu verreiben, etwa mit einem Kork. Nach einigen Minuten erscheinen an der betreffenden Stelle dichte Büschel der gewachsenen Tonerde, deren Länge einige Zentimeter erreichen kann. Der Versuch zeigt in anschaulicher Weise die Aufhebung der Passivität des Aluminiums durch Quecksilberverbindungen.

<sup>1)</sup> C. Reichard, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland [2] 51, 443 [1910]; P. A. E. Richards, Chem. News 74, 30 [1896]; H. Wislicenus, Collegium, 1905, 230.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 12. Oktober 1936.

Prof. Dr. W. Geilmann, Hannover: „Chemie im Dienste der vorgeschichtlichen Forschung.“

Neuerdings ist die Chemie ein wichtiges Hilfsmittel der Vorgeschichtsforschung geworden. Doch kommen dafür nur die feinsten Präzisionsbestimmungen der Mikroanalyse in Betracht, denn der Chemiker hat häufig nur Mengen von etwa 0,5 mg zur Verfügung, um eine große Zahl von Elementen qualitativ und quantitativ festzustellen.

Faßt man nun noch einmal die an den bisherigen einfachen Beispielen sich ergebenden Gesichtspunkte der makromolekularen Chemie zusammen und betrachtet die Unzahl der Baumöglichkeiten und Reaktionen eines solchen Eiweißmoleküls, das aus den verschiedensten Aminosäureresten aufgebaut ist, das die verschiedensten Endgruppen und Reaktionsmöglichkeiten besitzt, in dem homöopolare und heteropolare Gruppen wechseln, und beachtet, daß durch diesen gewaltigen Aufbau eine Unzahl neuer, bisher noch unbekannter Eigenschaften daran auftreten kann, so findet man ein erstes Verständnis für die Vielgestaltigkeit des Lebens. Das Phänomen des Lebendigen erscheint von seiner chemischen Seite herein seiner ganzen Größe vor uns: das riesenhafte Eiweißmolekül, das befähigt ist, in seinen verschiedenen Teilen die mannigfältigsten chemischen und physikalischen Reaktionen einzugehen; es ist dadurch zugleich labil und zerbrechlich, stabil und anpassungsfähig; es ist im chemischen Sinne des Wortes lebendig.

Hier weiter vorzudringen, den Auf- und Abbau dieser Makromoleküle kennenzulernen, um ihre Umsetzungen zu verstehen und daraus neue wissenschaftliche Erkenntnis und technische Möglichkeiten zu gewinnen — dies ist die gewaltige Aufgabe der makromolekularen Chemie, dieses jüngsten Zweiges der heutigen organischen Chemie. [A. 111.]

#### 2.

### Chromoxyd als Oxydationskatalysator<sup>2)</sup>.

Die katalytische Verbrennung von Leuchtgas läßt sich nicht nur an Platin oder Palladium, sondern auch an Chromoxyd durchführen. Wie *Ashby* bereits 1853 zeigte, erhält man einen wirksamen Kontakt, wenn man ein Drahtnetz mit Chromsäureanhydrid bestreut und dann auf ein mit Alkohol befeuchtetes Filterpapier bringt. Dabei entsteht eine auf der Unterlage haftende Chromoxydschicht, die, nachdem sie vorher zum Glühen erhitzt wurde, Oxydationsvorgänge beschleunigt. *Ashby* beschrieb die Verbrennung von Alkoholdampf, Ammoniak und einigen anderen Stoffen. Leuchtgas führte er begreiflicherweise nicht an. Gerade dieses eignet sich aber besonders zur Vorführung der Erscheinung.

An Stelle des *Ashby*-Kontaktes kann man auch Chromhydroxyd verwenden, das durch Fällung von salzsaurer Chromchloridlösung mit Ammoniak in der Siedehitze und Trocknen bei 105° erhalten wurde. Man bringt es, am besten in Pastillenform, auf einen schräg stehenden Tiegeldeckel, den man auf etwa 200° erhitzt. Man schiebt nun den Brenner zur Seite und läßt das einem anderen Brenner entströmende Leuchtgas-Luft-Gemisch über den Katalysator streichen, der alsbald erglüht. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Die katalytische Verbrennung von Ammoniak läßt sich in der gleichen Weise zeigen. Leitet man einen mit Ammoniak beladenen Luftstrom (Waschflasche mit Ammoniak, Handgebläse!) über den vorerhitzten Katalysator, so glüht er lebhaft auf. Zugleich beobachtet man das Aufsteigen weißer Schwaden von Ammonnitrat. Hochgeglühtes Chromoxyd ist als Katalysator ungeeignet.

<sup>2)</sup> J. E. Ashby, Philos. Mag. J. Sci. [4] 6, 77 [1853]. Zitiert: Abeggs Handbuch, IV/1, 2. Hälfte, S. 123; A. Kutzelnigg u. W. Wagner, Mh. Chem. 67, 231 [1936].

Die Bestimmung gerade der Nebenbestandteile gibt wertvolle Aufschlüsse über die technischen Kenntnisse unserer Vorfahren. Beispiele dafür sind: eine mit genauesten Methoden wiederholte Analyse von Gläsern<sup>1)</sup>, die Untersuchung der Löstellen an Goldschmuck<sup>2)</sup> oder die Verschiedenheit der festgestellten Arsenmengen an der Spiegel- und Rückseite eines römischen Spiegels<sup>3)</sup>.

Interessante Ergebnisse zeigte die Untersuchung von Schmuckgegenständen, die wie Knochen aussahen und auch teilweise in den Museen so klassifiziert waren. Die Analyse ergab nämlich, daß diese Sachen aus Bronze bestanden, von

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 33 [1935].

<sup>2)</sup> Ebenda 49, 202 [1936].

<sup>3)</sup> Ebenda 48, 520 [1935].