

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 149-176 · 21. März 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Konstitutionsaufklärung makromolekularer Kunststoffe

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg/Breisgau¹⁾

Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg

357. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen²⁾

Wegen der Polymolekularität der makromolekularen Kunststoffe und des oft großen Einflusses kleiner, technisch unkontrollierbarer Versuchsabweichungen ist es prinzipiell unmöglich, synthetische Kunst- und Faserstoffe von stets völlig gleichen Eigenschaften zu erhalten. An Beispielen der Identifizierung, Reinigung, Gestaltänderung und Konstitutionsaufklärung werden die Besonderheiten der makromolekularen Chemie gegenüber der niedermolekularen Chemie und der Kolloidchemie gezeigt.

1. Über chemisch-technische Erfindungen

Wesentliche Erfindungen auf dem Gebiet der chemischen Technik wurden häufig rein empirisch gemacht, also ohne Kenntnis wissenschaftlicher Grundlagen für die neuen Verfahren. So wurden z. B. die ersten Teerfarbstoffe, das Mauvein von W. H. Perkin (1856) und das Fuchsin von E. Verguin (1859) beim Arbeiten mit den neuen Anilinbasen aufgefunden, ohne daß damals ihre Konstitution bekannt war und ohne daß die chemischen Prozesse, die zu ihnen führten, beurteilt werden konnten. Für die Entwicklung der Farbstoffchemie war es bedeutungsvoll, daß um die gleiche Zeit die wissenschaftlichen Grundlagen der organischen Chemie von Kekulé gelegt wurden und sich rasch durchsetzten, ungeachtet der scharfen Ablehnung, die Kekulés Ansichten z. B. von H. Kolbe — Leipzig erfuhren. Auf der Kekuléschen Strukturlehre aufbauend, wurden in rascher Folge viele Naturfarbstoffe synthetisiert und eine große Zahl vollsynthetischer Teerfarbstoffe mit besseren Eigenschaften, als sie die Naturfarbstoffe besitzen, gewonnen.

Ähnlich war es in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Kunststoffe und der synthetischen Faserstoffe. Schon am Anfang des Jahrhunderts wurden von der Technik halbsynthetische Faserstoffe und vollsynthetische Kunststoffe in großen Mengen hergestellt, wie die Kunstseiden, die Phenoplaste und der synthetische Kautschuk; die genauere Konstitution dieser Stoffe aber war unbekannt. Die Wissenschaft konnte auch keine Erklärung für eine Reihe auffallender Erscheinungen, z. B. das Quellungsverhalten und die Bildung der kolloiden Lösungen, liefern. Die makromolekulare Chemie, die die wissenschaftliche Grundlage liefert, entwickelte sich erst in den letzten drei Jahrzehnten. Es dauerte recht lange, bis sich die grundlegenden Erkenntnisse der makromolekularen Chemie durchsetzen konnten. Zwischen der niedermolekularen organischen Chemie und der makromolekularen Chemie bestehen sehr wesentliche Unterschiede, die erst erkannt werden mußten, bevor die wissenschaftliche Entwicklung dieses neuen Gebietes möglich war. So wurde in früheren Jahrzehnten das Arbeiten mit den makromolekularen Stoffen von den Organikern, die mit reinen einheitlichen

Stoffen umzugehen gewohnt waren, vielfach abgelehnt, da praktisch alle makromolekularen Verbindungen polydispers sind. Die Bearbeitung dieses Gebietes wurde daher vielfach der Kolloidik überlassen³⁾. Tatsächlich ist aber die makromolekulare Chemie ein Zweig der organischen Chemie und muß daher mit chemischen Methoden bearbeitet werden. Die makromolekularen Verbindungen sind ebenso wie die niedermolekularen aufgebaut, nur treten bei ihnen infolge der Größe der Makromoleküle eine Reihe neuer Erscheinungen auf, die sich in der niedermolekularen Chemie nicht vorfinden und die Bearbeitung dieses neuen Gebietes anfangs erschweren. Diese Besonderheiten sollen hier besprochen werden.

2. Identifizierung makromolekularer Verbindungen

W. Ostwald⁴⁾ sagt in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ über die Identifizierung von Stoffen folgendes: „Stimmen zwei Stoffe in einigen Eigenschaften völlig überein, so tun sie dies in Bezug auf alle anderen Eigenschaften ebenfalls“. Dieser Satz gilt nur für einheitliche, niedermolekulare, anorganische und organische Stoffe, und zwar deshalb, weil sich die Eigenschaften einer Verbindung beim Übergang zu einer anderen sprunghaft ändern, so daß solche Stoffe durch Bestimmung z. B. des Schmelzpunktes, Siedepunktes oder anderer physikalischer Eigenschaften charakterisiert werden können. Für Kunststoffe, und zwar sowohl für alle vollsynthetischen wie halbsynthetischen, trifft er nicht zu; denn keines dieser makromolekularen Produkte ist völlig identisch mit einem anderen, wenn es auch in vielen Eigenschaften mit anderen scheinbar gleichgebauten übereinstimmt. Bei sehr genauer Untersuchung werden sich stets kleine Unterschiede zwischen Kunststoffen mit anscheinend gleicher Zusammensetzung ergeben. Dies führt daher, daß alle diese Stoffe untrennbare Gemische von untereinander sehr ähnlichen Verbindungen sind, aus denen sich zum Unterschied von niedermolekularen Stoffen völlig einheitliche Stoffe nach den heutigen Methoden nicht abtrennen lassen⁵⁾.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger: Org. Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig, 3. Auflage, 1950.

²⁾ W. Ostwald: Die wiss. Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Engelmann, Leipzig 1897, 2. Auflage, S. 3.

³⁾ In Naturprodukten, wie nativen Cellulosen und einer Reihe Proteine liegen möglicherweise einheitliche Verbindungen vor. Vgl. dazu H. Staudinger: Makromol. Chemie u. Biologie, Verlag Wepf, Basel, 1947, S. 39.

¹⁾ Vortragen in der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 25. Sept. 1951 in Köln.
²⁾ 356. Mitt. vgl. Makromol. Chem. 7, 328 [1951].

Im günstigsten Falle bestehen makromolekulare Stoffe aus Gemischen von Molekülen gleichen Baues, aber verschiedener Größe, also aus Gemischen von Polymerhomologen. Ein solcher Stoff wird als polymereinheitlich bezeichnet. Jedoch ist auch bei einem solchen, gut gereinigten Produkt die Möglichkeit der Mischung von Polymerhomologen so groß, daß zwei Stoffe, die in einigen Eigenschaften übereinstimmen, mit großer Wahrscheinlichkeit nicht vollständig die gleiche Verteilung von Polymerhomologen zeigen. Sie werden daher in einigen anderen Eigenschaften Unterschiede aufweisen. Häufig ist aber, wie z. B. bei der Kondensation von polyvalenten Verbindungen, etwa bei der Herstellung der Glyptalharze oder der Phenoplaste, die Möglichkeit der Kondensation der Grundmoleküle so mannigfach, daß die einzelnen Makromoleküle dieser Kondensationsprodukte sich nicht nur im Molekulargewicht, sondern auch im Aufbau unterscheiden. Es liegt also hier im günstigsten Fall ein Gemisch von polymerhomologen mit polymerisomeren Stoffen vor. Der Entscheid darüber, ob man es mit polymereinheitlichen oder polymerisomeren Produkten zu tun hat, ist sehr wesentlich, weil nur bei ersteren Stoffen übersichtliche Beziehungen zwischen dem mittleren Polymerisationsgrad der Fadenmoleküle und einigen physikalischen Eigenschaften der Stoffe, vor allem der Viscositätszahl ihrer Lösungen erwartet werden können. So kann bei einer durch Fraktionieren erhaltenen polymerhomologen Reihe von polymerisomeren Stoffen der Gehalt an den verschiedenen Isomeren in den einzelnen Fraktionen unterschiedlich sein. Dadurch werden die oben genannten Zusammenhänge unübersichtlich, denn die Gestalt der Fadenmoleküle in Lösung, von der die Höhe der Viscositätszahl abhängt, kann sich bei den verschiedenen polymerisomeren Verbindungen in Lösung unterscheiden.

Vollsynthetische polymereinheitliche Verbindungen sind nur unter besonderen Reaktionsbedingungen zu gewinnen, zum Beispiel durch vorsichtige Polykondensation^{8a)} von Stoffen mit bivalenten Molekülen. Das Vorliegen solcher Stoffe läßt sich bei Polyester und Polyamiden dadurch nachweisen, daß ihre durch eine Endgruppenbestimmung ermittelten mittleren Molekulargewichte mit denen nach einer physikalischen Methode bestimmten (z. B. osmotisch) übereinstimmen. Dieses Verfahren ist allerdings nur begrenzt anwendungsfähig, da die „Endgruppenmolekulargewichte“ bei Verbindungen mit Molekulargewichten über 50000 ungenau werden und schließlich versagen^{8b)}. Technische Produkte, z. B. die Polyamide sind dagegen in der Regel nicht polymereinheitlich. Da sie bei höherer Temperatur hergestellt werden, tritt neben der Kondensation auch eine Verkrackung der gebildeten Fadenmoleküle ein. Die Konstitution dieser Verkrackungsprodukte ist z. B. in Bezug auf die Endgruppen eine etwas andere als die der ursprünglichen Kondensationsprodukte⁷⁾.

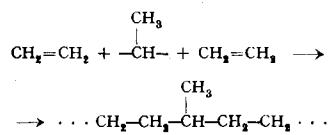
Noch schwieriger als bei „kondensationspolymeren“ Stoffen ist bei Polymerisationsprodukten, z. B. von Vinyl-Derivaten, der Entscheid zu treffen, ob polymereinheitliche Verbindungen vorliegen, also ob alle Makromoleküle gleichen Bau haben und sich nur in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden.

^{8a)} H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth u. B. Mohr, Makromol. Chem. 7, 82 [1951].

^{8b)} H. Batzer, ebenda 5, 69 [1950], Tab. 33.

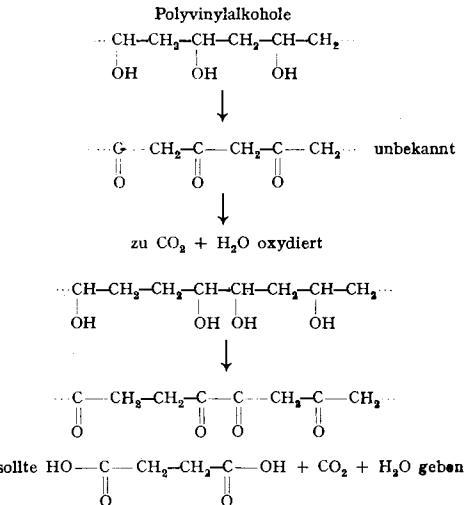
⁷⁾ Dafür spricht, daß die „Endgruppenmolekulargewichte“ von solchen bei 250° hergestellten Polyamiden von ihren „viskositätsmischen Molekulargewichten“ stark abweichen. Vgl. H. Staudinger u. H. Schnell, Makromol. Chem. 1, 55 [1947], Tab. 11.

Schon die Polythene, die Polymerisationsprodukte des Äthylens⁹⁾, sind nicht normale makromolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe, sondern enthalten Methyl-Seitenketten, die möglicherweise in folgender Weise entstanden sind:



Die Löslichkeit der Polythene ist deshalb etwas größer und ihr Erweichungspunkt etwas niedriger als von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge⁹⁾.

Die Polymerisation von asymmetrisch substituierten Vinyl-Derivaten ist weiter derart möglich, daß die Substituenten in 1.2- oder 1.3-Stellung stehen¹⁰⁾. Daß in Polyvinyl-acetaten die Substituenten in 1.3-Stellung stehen, ergibt sich aus der Oxydation der aus ihnen hergestellten Polyvinylalkohole, die dabei vollständig zu Kohlensäure abgebaut werden, während bei Substituenten in 1.2-Stellung Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt erhalten werden sollte.



Die Polyvinylacetate sind also polymereinheitliche Verbindungen, vorausgesetzt daß sie aus reinen Monomeren hergestellt werden. Technische Polyvinylacetate unterscheiden sich von den reinen Produkten dadurch, daß sie sich nach Tabelle 9 nicht zu polymeranalogen Polyvinylalkoholen verseifen lassen, also noch Fremdgruppen unbekannter Art enthalten.

Bei Polystyrolen sind die Verhältnisse komplizierter. Es wurde in einer früheren Arbeit¹¹⁾ diskutiert, ob diese Produkte verzweigt sind und ob darauf die Unterschiede in den K_m -Werten von Polystyrolen, die bei verschiedenen Temperaturen gewonnen sind, zurückzuführen sind. In einer neueren Arbeit macht G. V. Schulz¹²⁾ darauf aufmerksam, daß je nach den Polymerisationsbedingungen die Substituenten in verschiedenartigen sterischen Formen und weiter auch in 1.2- oder 1.3-Stellung angeordnet sein können. Damit resultieren Unterschiede in der Gestalt der

⁹⁾ Vgl. H. Hopff, S. Goebel u. R. Kern, Makromol. Chem. 4, 240 [1949].

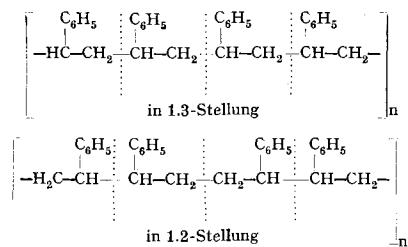
¹⁰⁾ Die experimentellen Untersuchungen über Polythene wurden 1943 durchgeführt, konnten aber bisher nicht veröffentlicht werden. Mittlerweile sind mittels Ultrarotspektroskopie diese Methyl-Seitenketten nachgewiesen, vgl. H. W. Thompson u. P. Torkington, Trans. Faraday Soc. 41, 246 [1945].

¹¹⁾ H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1782 [1927]. Diese Frage wurde später von amerikanischen Forschern aufgegriffen und die beiden Möglichkeiten der Substitution als „Head to Head“ und „Head to Tail“ bezeichnet.

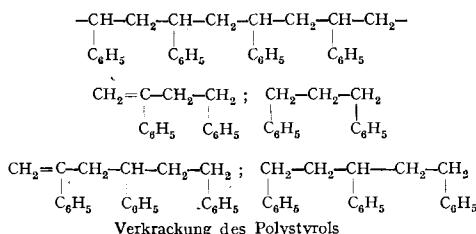
¹²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 [1935].

¹³⁾ G. V. Schulz, Makromol. Chem. 3, 146 [1949].

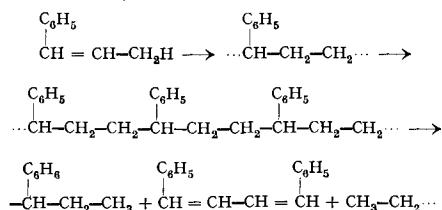
Makromolekülen, wodurch die Verschiedenheit der K_m -Werte verursacht werden kann.



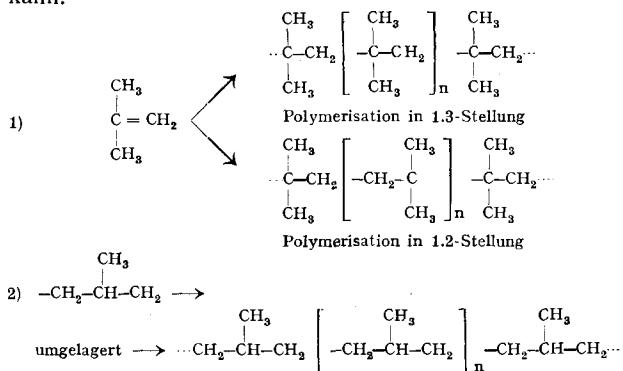
Die Verkrackungsprodukte eines Polystyrols lassen erkennen, daß die Phenyl-Gruppen wenigstens zu einem großen Teil in 1.3-Stellung substituiert sind¹³). Verkrackungsprodukte, bei denen die Substituenten in 1.2-Stellung stehen, wurden bei Zersetzung der Polystyrole mit verschiedenen K_m -Werten nicht erhalten¹⁴).



Beim Propenylbenzol verläuft die Polymerisation teilweise derart, daß sich die Substituenten in 1.4-Stellung in der Kette des polymeren Produktes befinden. Es ist also anzunehmen, daß das infolge der „Allyl-Gruppierung“¹⁵) bewegliche Wasserstoff-Atom der endständigen Methyl-Gruppe an das mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette wandert und daß so ein freies Radikal entsteht, das dann weiter polymerisiert; denn unter den Verkrackungsprodukten des Polymeren befindet sich u. a. 1.4-Diphenylbutadien¹⁶).



Bei den Polyisobutylenen (Oppanolen) sind folgende Stellungen der Methyl-Gruppen möglich, da das Isobutylene sich in der verschiedenartigsten Weise zusammenlagern kann.



¹³ H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. 517, 35 [1935].

¹⁴ Unveröffentlichte Versuche von F. Berndt.

¹⁵ H. Staudinger u. A. Rheimer, Helv. Chim. Acta 7, 23 [1924];

H. Staudinger, Kautschuk 17, 101 [1941].

¹⁶ H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 [1935].

Möglicherweise sind in ein und derselben Makromolekül eines makropolymeren Polyisobutylen, in der Zehntausende von Einzelmolekülen durch Hauptvalenzen gebunden sein können¹⁷), alle nach der obigen Formel möglichen Bindungsarten des Isobutylen vorliegen. Es ist weiter nicht ausgeschlossen, daß je nach dem Katalysator der Polymerisationsprozeß in einer oder anderen Richtung bevorzugt wird, so daß Unterschiede, die bei technischen Oppanolen in Bezug auf Löslichkeit beobachtet werden, auf solchen Konstitutionsunterschieden beruhen können.

Bekannt ist schließlich, daß in den Makromolekülen des Buna die Butadien-Moleküle in der verschiedensten Weise gebunden sind. G. V. Schulz hat darauf hingewiesen, daß die Möglichkeiten des Aufbaues der Makromoleküle des Buna so zahlreich sind, daß selbst wenn der ganze Erdball aus ihnen bestünde, keines dem anderen vollkommen gleichen würde¹⁸). Beim Buna liegt also ein typisch polymerhomologer-polymerisomerer Stoff vor. Durch Untersuchungen von E. Konrad und seinen Mitarbeitern ist weiter bekannt, daß die Eigenschaften des Buna weitgehend von der Verzweigung seiner Makromoleküle abhängen¹⁹). Bei solchen polymolekularen Gemischen wird man also nicht in gleicher Weise eine Konstitution der Stoffe angeben können wie bei niedermolekularen Stoffen, sondern man wird sich mit der Beschreibung des allgemeinen Bauprinzips begnügen müssen.

Dazu kommt noch, daß geringste Mengen von Fremdstoffen in den Monomeren das Verhalten der Polymeren weitgehend beeinflussen können, falls die Fremdmoleküle in die polymeren Moleküle eingebaut werden. So verändern z. B. geringe Mengen von Divinylbenzol (0,01%) bei der Polymerisation des Styrols die Eigenschaften der gebildeten Polystyrole so weitgehend, daß diese infolge Vernetzung der Makromoleküle nur begrenzt quellbar sind²⁰).

Schließlich sollten zur endgültigen Aufklärung der Konstitution dieser polymeren Produkte auch die Endgruppen ihrer Kettenmoleküle bekannt sein²¹). Darüber liegen heute nur recht unvollkommene Kenntnisse vor. Interessant sind die Versuche, durch gekennzeichnete Katalysatoren die Art und Zahl der Endgruppen zu erkennen²²).

Was die halbsynthetischen Produkte betrifft, so können Gemische der durch hydrolytischen Abbau gewonnenen Faserzellulosen als polymereinheitlich betrachtet werden, wenn man davon absieht, daß in den Makromolekülen dieser Cellulosen nach etwa 500 Glukose-Resten eine Fremdgruppe eingelagert ist²³). Dagegen sind die oxydativ abgebauten Cellulosen keine polymereinheitlichen Produkte, da bei der Oxydation Fehlerstellen in die Glukose-Reste einoxydiert werden, die für die Eigenschaften einer oxydativ abgebauten Cellulose, also einer z. B. durch Bleichen gereinigten Cellulose, von wesentlichem Einfluß sein können²⁴).

¹⁷ H. Staudinger u. H. Hellfritz, Makromol. Chem. 7, 274 [1951].

¹⁸ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. u. allgem. physikal. Chem. 54, 13 [1950].

¹⁹ E. Konrad, diese Ztschr. 62, 423, 491 [1950]; V. Garten u. W. Becker, Makromol. Chem. 3, 78 [1949].

²⁰ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 [1934]; ders. u. E. Husemann, ebenda 68, 1618 [1935].

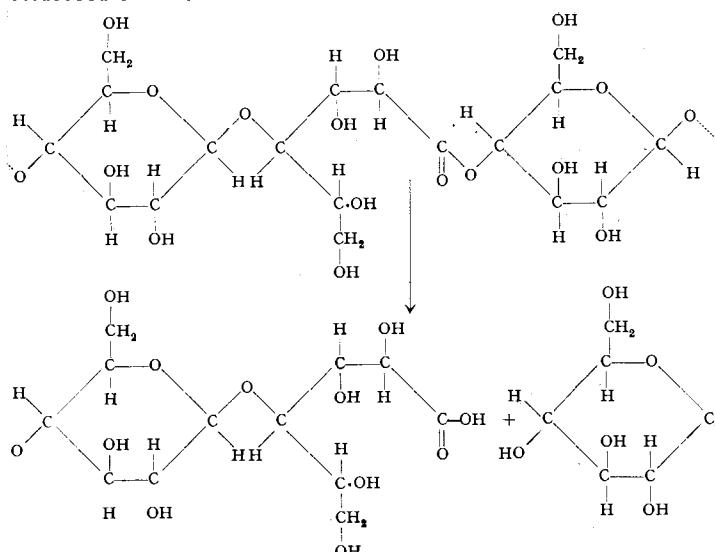
²¹ Reaktionsfähige Endgruppen polymerer Moleküle können ihr Verhalten ganz wesentlich beeinflussen; so geben z. B. die endständigen Aldehyd-Gruppen von Polyvinylalkoholen zu sekundären Reaktionen Anlaß. Vgl. C. S. Marvel u. G. Ester Inskeep, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1710 [1943]; weiter M. Häberle, unveröff. Versuche.

²² Vgl. W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. 161, 81, 289 [1942]; Makromol. Chem. 2, 127 [1948]; W. Kern, R. Schulz u. J. Stallmann, Makromol. Chem. 6, 216 [1951].

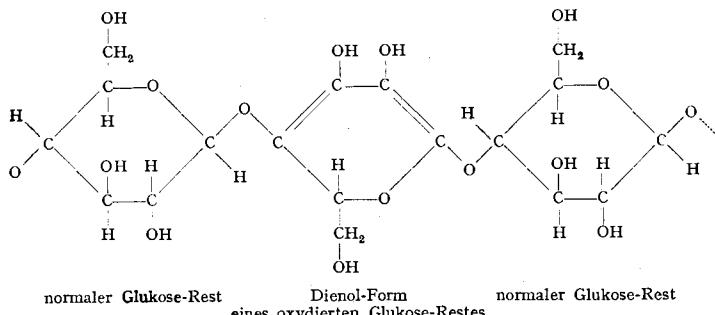
²³ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. (B) 52, 1 [1942].

²⁴ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. 155, 177 [1940]; ders. u. E. Roos, Melliand. Textilber. 22, 369 [1941].

zellulosen mit Fehlerstellen



Behandlung einer Esterzellulose mit Alkalien. Aufspaltung der Kette an der Fehlerstelle



Auch mastizierter Kautschuk ist nicht etwa ein polymereinheitliches Gemisch von Polymerhomologen, denn bei diesem Prozeß tritt nicht nur ein autoxydativer Abbau der Kautschukmoleküle ein, sondern auch Cyclisierungen. Schließlich können auch Sauerstoff-Brücken zwischen den Fadenmolekülen des Kautschuks sich bilden, die schließlich zu einer Vernetzung derselben führen²⁵⁾.

Schon aus diesen wenigen Beispielen ist ersichtlich, daß die Kunststoffchemie sich damit abfinden muß, nicht wohldefinierte, einheitliche Stoffe vor sich zu haben, sondern daß fast jeder Kunststoff sich von einem anderen — auch wenn er noch so sorgfältig nach dem gleichen Verfahren hergestellt ist — in seiner Zusammensetzung und im Aufbau seiner Makromoleküle etwas unterscheidet; geringste Bauunterschiede können aber wie erwähnt das physikalische Verhalten, so z. B. die Löslichkeit und die Viscosität der kolloiden Lösungen, wesentlich beeinflussen.

3. Reinigung von makromolekularen Stoffen

Niedermolekulare organische Verbindungen lassen sich durch Destillation oder Kristallisation reinigen. Bei kristallisierten Stoffen genügt meist ein Verweilen im Vakuum evtl. bei höherer Temperatur, um den Stoff von Lösungsmitteln zu befreien.

Auch in dieser Hinsicht können sich bei makromolekularen Produkten unerwartete Schwierigkeiten ergeben, wie folgende Erfahrung zeigt. Um z. B. eine in der üblichen Weise gereinigte Baumwollzellulose von den letzten Spuren Wasser zu befreien, wurde dieselbe nach der Extraktion mit Wasser und Aceton schließlich mit Cyclohexan ausgewaschen und darauf im Vakuum bei 0,1 mm und bei 100° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese

²⁵⁾ H. Staudinger u. E. Geiger, Helv. Chim. Acta 9, 549 [1926].

Cellulosen haben erstaunlicherweise einen wesentlich höheren Kohlenstoff-Gehalt als der berechnete, während Cellulosen, die nur nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet wurden, die berechneten Analysenwerte lieferten (Tab. 1).

DP der Cell.	Reine Cellulosen		„Cyclohexan-cellulosen“	
	% C	% H	% C	% H
Baumwolle				
2250	44,44	6,33	46,06	6,62
1570	44,29	6,30	47,58	6,97
950	44,38	6,22	47,19	6,97
Ramie				
1150	44,51	6,23	47,81	7,02
800	44,22	6,29	47,63	6,99
600	44,32	6,32	47,33	6,90
Ber.: C ₆ H ₁₀ O ₅	44,43	6,21	ber.: 6 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₂	47,68 6,85

Tabelle 1. Elementaranalysen von reinen Cellulosen und „Cyclohexan-cellulosen“²⁶⁾ nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum von 0,1 mm bei 100°

Der hohe C-Gehalt der Cyclohexan-cellulosen ist darauf zurückzuführen, daß Cyclohexan zwischen die Fadenmoleküle der Cellulosen includiert²⁷⁾, also rein mechanisch eingeklemmt ist, ohne daß die Moleküle irgendwie durch Nebenvalenzen mit den Glukose-Resten in Verbindung stehen. Diese Inclusionen sind gerade bei Cellulosen sehr beständig, so daß die includierten Moleküle von niedrig siedenden indifferenten Flüssigkeiten, wie Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff, sich bei mehrtägigem Stehen im Hochvakuum auch bei Temperaturen von 80–100° C nicht entfernen lassen²⁸⁾. Dieses Beispiel zeigt, daß die in der niedermolekularen Chemie üblichen Reinigungsmethoden von Stoffen hier versagen können.

Solche Inclusionerscheinungen trifft man bei vielen makromolekularen Stoffen; sie erschweren das Reinigen derselben, also das Entfernen von den letzten Spuren der zur Reinigung verwandten Lösungsmittel. Das Festhalten derselben durch Inclusion hängt dabei mit dem Bau der Makromoleküle zusammen. Aus linearmakromolekularen Stoffen ohne oder mit kleinen Seitenketten lassen sich die includierten Lösungsmittelmoleküle nach bisherigen Erfahrungen leichter entfernen als bei solchen, bei denen die Kohlenstoff-Ketten der Fadenmoleküle größere Seitenketten tragen. Tabelle 2 zeigt dies und gleichzeitig an weiteren Beispielen, daß die in der niedermolekularen Chemie üblichen Trocknungsmethoden durch Stehen einer

Produkt	DM	% includiert	
		Benzol	CCl ₄
Nicht includierende Stoffe:			
Polyäthylen	35000	0,5	0,3
Polyäthyleneoxyd	200000	0,0	0,0
Polyoxydecanäsäure	40000	0,1	0,0
Kautschuk	200000	—	0,6
Oppanol B 100	100000	3,2	2,0
Includierende Stoffe:			
Polystyrol	130000	13	11
Chlorkautschuk	300000	11	16
PCU	60000	15	20
PC	60000	23	30
Plexiglas	180000	28	32
Mowitith H	120000	42	30

Tabelle 2^{29a)}. Inclusion von Benzol u. Tetrachlorkohlenstoff in Kunststoffen nach 20-tägigem Trocknen bei 20° C im Hochvakuum (0,1 mm)

²⁶⁾ In der Cyclohexan-cellulose ist auf 6 Glukose-Reste ungefähr 1 Cyclohexan includiert.

²⁷⁾ H. Staudinger u. W. Döhle, J. prakt. Chem. 161, 219 [1942]. Es sei darauf hingewiesen, daß die „Inclusioncellulosen“ sich durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit von reinen Cellulosen unterscheiden.

²⁸⁾ Wasser läßt sich dagegen aus Cellulosen im Vakuum hauptsächlich bei etwas höherer Temperatur leicht entfernen. Wasser-Moleküle werden also nicht zwischen die Glukose-Reste includiert, da sie infolge ihrer Nebenvalenzen von einem Glukose-Rest zum andern wandern können.

^{29a)} Unveröffentl. Versuche aus den Jahren 1943 u. 1944 von F. Berndt u. G. Lorenz, Freiburg i. Br.

Substanz im Vakuum bei makromolekularen Stoffen nicht immer ausreichen.

Die Beständigkeit der Inclusion hängt weiter auch von der Art der includierten Flüssigkeiten ab (Tabelle 3).

Tag	Athanol	Aceton	Benzol	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff
2	4,2	4,2	6,6	16,8	22,8
8	2,0	2,6	3,5	12,9	18,2
24	1,1	1,5	1,9	10,2	12,4

Tabelle 3^{32a)}

Inclusion in % von Flüssigkeiten in Cellulose-nitrat nach x-tägigem Trocknen bei 0,1 mm und 80°

Ob und inwieweit Inclusion eintritt, läßt sich besonders einfach unter Verwendung von chlorhaltigen Flüssigkeiten, wie Tetrachlorkohlenstoff, durch Ermittlung des Chlor-Gehaltes nach bestimmten Trocknungszeiten feststellen.

Sämtliche technischen Kunststoffe, wie Polyvinylacetate, Polystyrole, Plexiglas usw., enthalten geringe Mengen, ca. 0,4–0,5% Monomeres includiert, die sich nur schwer entfernen lassen. Möglicherweise hängen Alterungerscheinungen, die man bei solchen Kunststoffen beobachtet hat, mit der Inclusion von Monomeren zusammen.

4. Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe

Abgesehen davon, daß bei Kunststoffen und synthetischen Faserstoffen keine einheitlichen Verbindungen vorliegen und daß ihre Reinigung häufig nicht leicht möglich ist, wurde die Konstitutionsaufklärung vor allem dadurch erschwert, daß sie vielfach ein neuartiges Verhalten zeigen, welches bei niedermolekularen Stoffen nicht anzutreffen ist. Eine Reihe derselben ist unlöslich, so daß man in ihre Konstitution nicht mit den normalen Methoden der organischen Chemie eindringen kann. Die löslichen makromolekularen Produkte liefern, vielfach unter Quellungserscheinungen, kolloide Lösungen.

Während für die Erforschung der niedermolekularen Verbindungen in der Technik, vor allem der Farbstoffe und Arzneimittel, die wissenschaftlichen Grundlagen durch die *Kekulésche Strukturlehre* von 1870 an vollständig geklärt waren, war dies bei makromolekularen Stoffen bis vor kurzem nicht der Fall.

Jahrzehntelang stand die Frage nach dem Zustandekommen ihres eigenartigen Verhaltens zur Diskussion. Der Biologe *C. Nägeli*³⁰⁾ in Zürich hat in einer Zeit, als die Strukturlehre in den ersten Anfängen stand und so die Konstitution von makromolekularen Verbindungen auf dieser Grundlage noch nicht beurteilt werden konnte, angenommen, daß einige Eigentümlichkeiten bei Cellulose, Stärke und den Proteinen auf einen micellaren Bau zurückzuführen seien (s. Bild 1).

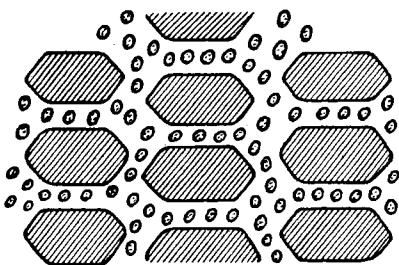


Bild 1. Micellarstruktur nach Nägeli und Schwendener 1877

Durch intermicellare Quellung sollten diese Micellen gelockert werden, um schließlich als Kolloidteilchen in Lösung zu gehen. Diese Auffassung fand in Kreisen der Chemiker Beachtung, als *K. H. Meyer* 1928 glaubte, eine Erklärung für den Aufbau solcher Micellen durch die Annahme geben zu können, daß diese aus Bündeln von Hauptvalenzketten bestehen, die durch besondere Mi-

³⁰⁾ C. Nägeli u. S. Schwendener: Das Mikroskop, 2. Aufl., Leipzig, 1877, S. 425.

cellarkräfte zusammengehalten würden³⁰⁾. Dies schien damals recht plausibel, da die kolloiden Lösungen vieler makromolekularer Stoffe sich ähnlich wie die kolloiden Seifenlösungen verhalten, so daß *McBain*, der sich besonders auf dem Gebiet der Seifen betätigte, aussprechen konnte, daß für Cellulose und ähnliche Stoffe ein micellärer Bau charakteristisch sei³¹⁾.

Die experimentellen Untersuchungen führten aber zu einem anderen Resultat, nämlich zu dem anfangs überraschenden Ergebnis, daß in vielen Fällen die Teilchen in den kolloiden Lösungen Makromoleküle sind; die auffallenden Eigenschaften dieser Lösungen, ebenso die Quellungserscheinungen der festen Stoffe, sind durch die Größe und Gestalt dieser Makromoleküle bedingt³²⁾. Da dieses Ergebnis zu vielen Befunden, die die alte Micellarlehre zu stützen schienen, in Widerspruch stand, ist begreiflich, daß sich diese neue Auffassung nur langsam durchsetzen konnte.

Der Beweis für die Identität der Kolloidteilchen in Lösungen makromolekularer Stoffe mit den Makromolekülen wurde nach den klassischen Methoden der organischen Chemie geführt, vor allem durch polymeranaloge Umsetzungen³³⁾. Es ist erstaunlich, daß die organischen „Makroradikale“ bei geeigneten Umsetzungen dieselbe Stabilität zeigen wie die Radikale niedermolekularer Verbindungen, also an makromolekularen Verbindungen Umsetzungen vorgenommen werden können, ohne daß sich die Größe des Radikals, also bei polymeren Verbindungen die Größe des Polymerisationsgrades ändert.

Derartige Umsetzungen sind vor allem bei Polysacchariden, z. B. Cellulosen, Stärke, Glykogenen, Mannanen usw. vorgenommen worden³⁴⁾, und damit wurde endgültig der makromolekulare Aufbau dieser Stoffe bewiesen. So sind z. B. die Makromoleküle der Cellulose, von den niedrigsten Gliedern einer polymerhomologen Reihe bis zu den höchsten, unverzweigte Makromoleküle des gleichen Baues, vorausgesetzt, daß diese Reihen durch hydrolytischen Abbau der Cellulosen gewonnen werden und nicht durch oxydative Abbau. Bei letzterem können Veränderungen in den Glukose-Resten eintreten, die sich bei weiteren Reaktionen bemerkbar machen³⁴⁾. Bei einer polymerhomologen Reihe von relativ niedermolekularen Cellulose-triacetaten wurde der Nachweis dieser Konstitution dadurch erbracht, daß die Endgruppen-Molekulargewichte mit den osmotischen übereinstimmen. Dies beweist das Vorliegen von Fadenmolekülen (Tabelle 4).

Osmotische Methode M P	Endgruppen-Methode M P	Mittel aus P	$Z_\eta \cdot 10^2$ K _M · 10 ⁴ in m-Kresol	$Z_\eta \cdot 10^3$ K _M · 10 ⁴ in Chloroform
5700 20	5900 20	20	1,18	5,9
7900 27	7900 27	27	1,63	6,0
8200 28	9000 31	30	1,77	5,9
11700 41	11000 38	39	2,35	6,0
15800 55	15100 52	54	3,39	6,3
Mittel:			2,88	5,2

Tabelle 4

Vergleich der Molekulargewichte von Cellulose-triacetaten nach der osmotischen und der Endgruppenmethode und die K_M-Konstanten dieser Verbindungen³⁵⁾ (Grundmolekulargewicht 288)

³⁰⁾ K. H. Meyer, diese Ztschr. 41, 935 [1928]; Naturwiss. 16, 781 [1928].

³¹⁾ Vgl. J. W. McBain u. D. A. Scott, Ind. Engng. Chem. 28, 470 [1936].

³²⁾ H. Staudinger: Die hochmol. org. Verb. Kautschuk u. Cellulose, Verlag Springer 1932.

³³⁾ Es ist rückblickend von Interesse, daß z. B. bei der Diskussion auf der Tagung der Ges. Dtsch. Naturforscher u. Ärzte 1926, als zum ersten Male die Frage nach dem Aufbau der makromolekularen Stoffe vor einem größeren Kreis zur Sprache kam, R. Willstätter, der Leiter dieser Sitzung, die Beweiskraft solcher Versuche erkannte und in einem Schlußwort ausführte, daß z. B. durch die Überführung von Polystyrolen in polymeranaloge Hexahydro-polystyrole der Nachweis für das Vorliegen von großen Molekülen in den kolloiden Lösungen geliefert sei. Vgl. Beiträge von M. Bergmann, H. Mark, E. Waldschmidt-Leitz, H. Pringsheim u. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2973 ff., [1926].

³⁴⁾ Vgl. Zusammenstellung H. Staudinger: Org. Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig 1950, S. 105 ff.

³⁵⁾ H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. 159, 58 [1941].

Bei diesen Produkten ändert sich die Viscositätszahl Z_η proportional mit dem Polymerisationsgrad, der Proportionalitätsfaktor K_m ist also $6,0 \cdot 10^{-4}$. Annähernd der gleiche Faktor wurde auch in einer polymerhomologen Reihe von höherpolymeren Triacetaten, durch Vergleich des osmotisch bestimmten Molekulargewichts mit den entspr. Viscositätszahlen gefunden. Das erlaubt den Rückschluß auf gleichen Bau wie bei niederen Gliedern; also sind auch diese höherpolymeren Cellulose-triacetate bis zum Polymerisationsgrad ca. 800 unverzweigt (Tabelle 5).

M	P	m-Kresol		Chloroform	
		$Z_\eta \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$Z_\eta \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
22800	79	5,28	6,7	4,00	5,1
36000	125	8,35	6,7	7,23	5,8
41700	145	8,65	6,6	7,44	5,1
49000	170	9,85	5,8	8,20	4,8
50000	175	9,85	5,6	8,10	4,6
81000	280	18,05	6,4	15,17	5,4
93000	325	21,45	6,6	17,95	5,5
106000	370	24,50	6,6	22,63	6,1
225000	780	52,10	6,7	—	—
		Mittel:	6,3	Mittel:	5,3

Tabelle 5

Bestimmung der K_m -Konstanten höherpolymerer Cellulose-triacetate in m-Kresol und Chloroform

Aus einem Vergleich der Viscositätszahlen der Cellulose-triacetate in m-Kresol mit denen der Cellulosen in Schweizers Reagens, die durch Verseifen aus ersteren hergestellt werden, ergibt sich, daß diese Verseifung polymeranalog verläuft³⁸). Da das Verhältnis der Z_η -Werte der Acetate und der Cellulosen konstant ist (vgl. Tab. 6, Spalte 5), so läßt sich dadurch die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizers Reagens bestimmen (vgl. Spalte 6 in Tab. 6).

Acetate in m-Kresol	Cellulosen in Schweizers Reagens		Z_η Acetate	$K_m \cdot 10^4$	
	$Z_\eta \cdot 10^2$	DP*)	$Z_\eta \cdot 10^2$	DP**) Z_η Cellulosen	$Z_\eta \cdot 10^2$
3,4	54	2,8	56	1,21	5,0
18,0	285	15,3	305	1,17	5,3
21,4	340	17,6	350	1,22	5,2
31,8	505	25,0	500	1,27	5,0
50,4	800	39,1	780	1,29	4,9
54,3	870	42,4	850	1,28	4,9
60,4	960	47,9	955	1,26	5,0
74,4	1180	58,3	1165	1,27	5,0
104,5	1660	84,0	1680	1,24	5,1
		Mittel:	1,25	5,0	

Tabelle 6

Überführung von Cellulose-triacetaten in polymeranaloge Cellulosen

*) Berechnet aus den Z_η -Werten der Spalte 1 mit $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$ der Tab. 5.

**) Berechnet aus den Z_η -Werten der Spalte 3 mit $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$ der Spalte 6.

Weiter läßt sich eine polymerhomologe Reihe von polymereinheitlichen Cellulosen unter geeigneten Nitrier-Bedingungen mit einem Nitrier-Gemisch von Phosphorsäure-Salpetersäure in eine Reihe polymeranaloger Nitrate überführen³⁷). Dies war zunächst überraschend; denn man sollte einen starken hydrolytischen Abbau bei der Einwirkung von Säuren auf die Cellulose erwarten. Daß ein solcher nicht stattfindet, liegt an der raschen Überführung der Cellulosen in Cellulosenitrate, die gegen hydrolytischen Abbau viel beständiger als die Cellulosen sind (Tab. 7).

³⁸) H. Staudinger u. H. Scholz: Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer, Berlin 1932 S. 483; dieselben, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 84 [1934]; H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 [1937].

³⁷) Die ersten Versuche wurden von H. Haas ausgeführt, vgl. Die hochmol. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 498; H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 [1935]; ders. u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2303 [1937].

Cellulose in Schweizers Reagens		Cellulosenitrate	
$Z_\eta \cdot 10^2$	DP $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	$Z_\eta \cdot 10^2$	DP $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$
3,8	76	8,5	77
7,6	152	15,0	135
10,5	210	20,0	180
16,8	336	34,0	310
22,5	450	48,0	440
35,8	716	74,0	670
77,0	1540	150	1350
100	2000	200	1800
168	3400	390	3540

Tabelle 7
Überführung von Cellulosen in polymeranaloge Cellulosenitrate (12 bis 13% N) mit Salpetersäure-Phosphorsäure³⁸)

So ist die Existenz von Makromolekülen von Cellulose und Cellulosenitraten bis zu einem Polymerisationsgrad von 3000 bewiesen. Verschiedene Forscher geben durch Teilchengewichtsbestimmungen mittels Ultrazentrifuge noch höhere Polymerisationsgrade für Cellulose an. Weitere Untersuchungen müssen aber erst beweisen, ob diese größeren Teilchen wirklich stabile Makromoleküle sind, denn es können in ihnen auch Verbindungen von Cellulose-Ketten mit Lignin vorliegen. Bei Glykogenen³⁹) und Amylopektinen⁴⁰) wurde analog der Beweis für das Vorliegen von stark verzweigten Makromolekülen erbracht.

Bei vollsynthetischen Kunststoffen gelang in einer Reihe von Fällen ebenfalls der Nachweis für die Identität ihrer Kolloidteilchen mit Makromolekülen. Bei polymerhomologen Polyvinylacetaten z. B. dadurch, daß diese zu polymeranalogen Polyvinylalkoholen verseift wurden (Tabelle 8).

Polyvinylacetate in Aceton		Polyvinylalkohole in Wasser	
\bar{M}	\bar{P}	\bar{M}	\bar{P}
75000	870	40000	910
126000	1450	64000	1450
152000	1770	77000	1750

Tabelle 8
Überführung von Polyvinylacetaten in polymeranaloge Polyvinyl-alkohole⁴¹)

Bei der Verseifung höhermolekularer Polyvinylacetate wurden dagegen Polyvinylalkohole von kleinerem Polymerisationsgrad erhalten. Möglicherweise sind in die Makromoleküle der technischen Produkte Fremdgruppen eingebaut, die bei der Verseifung gesprengt werden⁴²). Daß aber in den Lösungen der Polyvinylalkohole in Wasser – entgegen mehrfachen, in der letzten Zeit geäußerten Auffassungen – die Kolloidteilchen die Makromoleküle selbst sind und nicht etwa Assoziationen, geht daraus hervor, daß sie zu polymeranalogen Polyvinylacetaten reacetyliert werden können (Tab. 9).

Polyvinylacetate in Aceton	Polyvinylalkohole in Wasser	Reacetylierte Polyvinylacetate in Aceton
\bar{P}	\bar{P}	\bar{P}
650	700	650
650	700	650
5000	2400	2450
5000	2450	2600
7500	2200	2250

Tabelle 9
Verseifung von technischen Polyvinylacetaten zu Polyvinylalkoholen und Reacetylierung

³⁸) Die relativ großen Unterschiede zwischen den DP-Werten der Cellulose und den daraus erhaltenen Nitraten sind darauf zurückzuführen, daß die K_m -Werte der Nitrate sich mit dem Stickstoff-Gehalt ändern, vgl. H. A. Wannow, Kolloid-Z. 102, 33 [1943]. Der Stickstoff-Gehalt der Produkte der Tabelle 7 ist nicht vollständig der gleiche.

³⁹) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 534, 1 [1937].

⁴⁰) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 [1937].

⁴¹) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 [1940].
⁴²) Die Versuche der Tabelle 8 wurden mit reinen, im Laboratorium hergestellten Polyvinylacetaten vorgenommen. Es wäre interessant die Fremdgruppen der technischen Polyvinylacetate der Tabelle 9, die den Abbau der Ketten verursachen, kennenzulernen. Der Gehalt wird voraussichtlich nach den Ergebnissen der Tabelle 9 sehr gering sein und beträgt etwa 0,02%.

Ebenso wurden bei der Chlorierung des Polyäthylens Chlorierungsprodukte erhalten, die nach osmotischen Bestimmungen den gleichen Polymerisationsgrad wie das der Ausgangsprodukte besitzen⁴³⁾. Danach sind die Polyäthylen in Dekalin⁴⁴⁾, ebenso die Chlorierungsprodukte in Tetrahydrofuran makromolekular gelöst⁴⁵⁾ (Tab. 10).

Nr.	% Cl	\bar{M} ber. aus % Cl	\bar{M} osm. gef.	\bar{n}	Z_η	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
1	0	—	23000	1650	0,1330	0,81
2	47,23	43000	44000	1700	0,0714	0,42
3	65,23	63000	59000	1540	0,0715	0,46
4	65,70	64000	65000	1670	0,0745	0,45
5	66,90	66000	67000	1670	0,0685	0,41
6	67,07	67000	67000	1650	0,0700	0,42
7	71,56	75000	80000	1640	0,0686	0,42

Tabelle 10. Polymeranaloge Umsetzungen von Polyäthylenen in Chlorierungsprodukte⁴³⁾

Bei Polyvinylchloriden wurde von P. Doty und Mitarbeitern⁴⁶⁾ in Dioxan, einem schlechten Lösungsmittel, ein größeres Teilchengewicht erhalten als in Cyclohexanon. In ersterem Lösungsmittel sind die Makromoleküle in der Kälte zum Teil assoziiert, was auch daraus hervorgeht, daß beim Erwärmen diese Assoziationen zerfallen, und zwar zu Teilchen gleicher Größe, wie sie in Cyclohexanon vorliegen. In letzterem Lösungsmittel sind also die Polyvinylchloride voraussichtlich makromolekular gelöst (Tab. 11).

Lösungsmittel	Temp. °C	Teilchengewicht
Cyclohexanon	29,8	99000
	47,8	98500
	69,0	93500
Dioxan	14,0	210000
	38,0	211000
	47,0	142000
	68,0	111000
	77,0	86000

Tabelle 11

Osmotische Teilchengewichte von Polyvinylchlorid-Fraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Doty, Wagner u. Singer)

Um dies zu beweisen, wurde versucht, Polyvinylchloride mit Chlor polymeranalog in Chlorierungsprodukte zu verwandeln. Die Chlorierungsprodukte (PC-Produkte) haben aber einen etwas kleineren Polymerisationsgrad als die PCU-Produkte, möglicherweise, weil in Lösungen der letzteren die Makromoleküle etwas assoziiert sind⁴⁷⁾, während die leicht löslichen PC-Produkte makromolekular gelöst sind (Tab. 12)⁴⁸⁾.

Cl %	Grund-Mol.-Gew.	Teilchen-Gew.	P osm.	Z_η	K_{in}
Faktion II					
PCU ... 55,2	62,5	64000	1020	0,104	1,02
PC 63,2	76,2	66400	870	0,106	1,2
Faktion IV					
PCU ... 55,9	62,5	90600	1450	0,132	0,91
PC 60,9	71,3	92600	1300	0,135	1,04

Tabelle 12

Chlorierung von zwei Polyvinylchlorid-Fraktionen in Chlor-Gas. Messungen in Tetrahydrofuran

⁴³⁾ Das Molekulargewicht des Polyäthylens wurde von F. Berndt nach der osmotischen Methode an einem Produkt bestimmt, das von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, in entgegengesetzter Weise zur Verfügung gestellt war. Die Molekulargewichte der Chlorierungsprodukte bestimmte F. Daemisch. Beide Untersuchungen — aus den Jahren 1943—44 — blieben bisher unveröffentlicht.

⁴⁴⁾ In Toluol ist Polyäthylen auch bei 70° nach osmotischen Bestimmungen ziemlich stark assoziiert.

⁴⁵⁾ Voraussetzung ist dabei, daß bei der Chlorierung des Kohlenwasserstoffs kein Abbau eintritt. Ein solcher ist unwahrscheinlich, da auch die weitere Chlorierung ohne Abbau vor sich geht.

⁴⁶⁾ Vgl. The Association of polymer molecules in dilute solution. P. Doty, H. Wagner u. S. Singer, J. phys. coll. Chemistry 51, 32 [1947].

⁴⁷⁾ Ein Abbau durch Spuren von Sauerstoff, die dem Chlor beigebracht sein können, ist nicht vollkommen ausgeschlossen.

⁴⁸⁾ Nach unveröffentl. Versuchen von M. Häberle, Freiburg i. Br.

Auch bei Polyisobutylenen wurden in den guten Lösungsmitteln Cyclohexan und Chloroform geringere Teilchengewichte erhalten als in den schlechten Lösungsmitteln Toluol und Benzol, so daß Assoziationen in letzterem Fall anzunehmen sind¹⁷⁾ (Tab. 13).

Lösungsmittel	P (osm.)	
Cyclohexan	4000	Polyisobutylene B 50
Chloroform	4000	
Toluol	6600	
Benzol	6600	
Chloroform	14600	Polyisobutylene B 100
Toluol	22000	

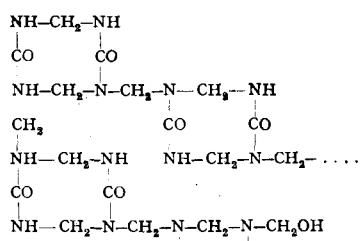
Tabelle 13
Osmotische Teilchengewichtsbestimmungen von Polyisobutylenen

Es ist also in jedem Fall durch Versuche zu prüfen, ob die Kolloidteilchen in der Lösung eines Produktes mit Makromolekülen identisch sind oder ob die Kolloidteilchen Assoziationen von Makromolekülen darstellen.

Außerdem durch polymeranaloge Umsetzungen ergibt sich ein Einblick in den Aufbau der Kolloidteilchen durch osmotische Messungen z. B. in verschiedenen Lösungsmitteln; wenn gleiche im p/c-Werte gefunden werden, ist das Vorliegen von makromolekularen Lösungen wahrscheinlich⁴⁹⁾.

Während früher den Teilchen kolloidaler Lösungen der makromolekularen Natur- und Kunststoffe ein micellarer Bau zugeschrieben wurde, wird heute häufig in falscher Verallgemeinerung angenommen, daß die Kolloidteilchen stets die Makromoleküle selbst sind, und es werden die Teilchengewichte als Molekulargewichte bezeichnet. Gerade auf dem Gebiet der Proteine muß vorsichtig vorgegangen werden, schon weil bei zahlreichen Proteinen sich die Teilchengewichte beim Wechsel des Lösungsmittels ändern⁵⁰⁾. Eine Entscheidung dieser Frage ist von großer Bedeutung. Nur wenn molekulare Lösungen vorliegen, wird durch Teilchengewichtsbestimmung, z. B. durch osmotische Messungen, das für die betreffende Substanz charakteristische mittlere Molekulargewicht erhalten. Nur in diesem Fall ist auch zu erwarten, daß sich zwischen dessen Größe und anderen Eigenschaften, wie z. B. den Z_η -Werten der Lösungen gesetzmäßige Zusammenhänge ergeben.

Auf dem Gebiet der Kunststoffe ist die weitere Verallgemeinerung nicht zulässig, daß jeder unlösliche Kunststoff als makromolekular gebaut angesehen wird. So wurden z. B. vielfach Aminoplaste als makromolekulare Polykondensationsprodukte betrachtet und ihnen folgende Formel zugeschrieben:



Tatsächlich lassen sich für einige dieser scheinbar vollkommen unlöslichen Harze Lösungsmittel finden, in denen sich die Produkte ohne Zersetzung niedermolekular auflösen⁵¹⁾. Da es sich bei diesen schwer löslichen Kondensaten

⁴⁹⁾ A. Dobry, J. chim. phys. 32, 50 [1935]; Kolloid-Z. 81, 190 [1937].

⁵⁰⁾ E. J. Cohn u. J. T. Edsall: Proteins, Amino Acids and Peptides. Reinhold Publ. Corp., New York 1943, S. 581.

⁵¹⁾ Unveröffentl. Versuche von K. Wagner, Freiburg i. Br.

um niedermolekulare Verbindungen handelt, ist verständlich, daß die Versuche, aus Aminoplasten haltbare Kunstgläser zu gewinnen, trotz vieler Bemühungen zu keinem Resultat führten⁵²⁾. Die unlöslichen Phenoplaste sind dagegen makromolekular; hier sind die Grundmoleküle gegenseitig mehr oder weniger durch Hauptvalenzen gebunden. Ein Stück eines unlöslichen Phenoplastes kann also als eine einzige „Riesenmolekel“ angesehen werden. Es ist daher in jedem Fall zu untersuchen, ob wirklich makromolekulare Stoffe vorliegen.

Auch bei festen makromolekularen Stoffen sollte in Zukunft der Ausdruck „Micelle“ vermieden werden. So ist es nicht zweckmäßig — wie es vielfach geschieht —, die kristallisierten Anteile in Cellulose-Fasern oder sonstigen Kunststoffen als Micellen zu bezeichnen⁵³⁾; denn zwischen den kristallisierten und „amorphen“ Teilen der Cellulose⁵⁴⁾ besteht auf Grund von Untersuchungen der Inclusionscellulosen und ihrer Acetylierung nicht der große Unterschied, den man bisher angenommen hat⁵⁵⁾. Die scheinbar amorphen Teile der Cellulose haben vielmehr den gleichen Bau wie die kristallisierten, nur enthalten sie Kristallite von einem so geringen Durchmesser, daß dieselben röntgenographisch nicht erfaßbar sind⁵⁶⁾. Auch bei festen makromolekularen Stoffen werden die neuartigen Erscheinungen nicht durch einen besonderen micellaren, sondern den makromolekularen Bau bedingt. Nachdem man den Aufbau und die Eigenschaften der Makromoleküle kennengelernt hat, sind solche besonderen Einheiten zwischen den Molekülen der niedermolekularen Stoffe und den Bestandteilen der Zellen, wie sie C. Nägeli seinerzeit glaubte in den Micellen annehmen zu müssen, unnötig geworden.

5. Über die Gestalt der Makromoleküle

Die physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe und ihrer kolloiden Lösungen variieren nicht nur mit der Größe, sondern vor allem auch mit der Gestalt der Makromoleküle. Sie sind in die beiden Gruppen: die sphäromakromolekularen Stoffe einzuteilen, die durch Übergänge verbunden sind⁵⁷⁾. Niederviscose Lösungen der sphäromakromolekularen Stoffe gehorchen dem *Einstein*-schen Gesetz, wie an den Glykogenen nachgewiesen wurde⁵⁸⁾. Bei Lösungen von linear makromolekularen Stoffen ist der Zusammenhang⁵⁸⁾ zwischen der Viscositätszahl Z_η und der Kettenlängenzahl \bar{n} resp. dem Polymerisationsgrad \bar{P} je nach der Gestalt der Fadenmoleküle in Lösung verschieden. Bei relativ starren Makromolekülen der Cellulose- und Cellulose-Derivate nimmt die Viscositätszahl proportional dem Polymerisationsgrad zu, wie z. B. bei Cellulosenitrat (Tab. 14). Es ist also in diesen Fällen⁵²⁾:

$$Z_\eta = K_m \cdot P$$

⁵²⁾ Die Bildung brauchbarer Kunststoffe bei Gegenwart von cellulosehaltigem Material beruht auf einer Verbrückung der primär gebildeten Methylol-Verbindungen des Harnstoffs mit OH-Gruppen der Cellulose-Ketten.

⁵³⁾ Vgl. „Chemische Textilfasern, Filme und Folien“ von R. Pummerer, Enke Verlag, 1951, Beitrag von O. Kratky, S. 24.

⁵⁴⁾ P. H. Hermans: Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, New York 1949; derselbe, Makromol. Chem. 6, 25 [1951]; Kolloid-Z. 120, 3 [1951].

⁵⁵⁾ Dissertat. Kh. In den Birken, Freiburg i. Br. 1949; H. Staudinger, Suomen Kemistilehti (A) 24, 111 [1951]; Papier 5, 438, [1951].

⁵⁶⁾ H. Staudinger: Org. Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 1950, S. 198.

⁵⁷⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1682 [1935].

⁵⁸⁾ Die Viscositätszahl Z_η ist der lim-Wert der spez. Viscosität einer Lösung, die 1 g im Liter gelöst enthält. In der amerikanischen Literatur wird $[\eta]$, „Intrinsic Viscosity“ gebraucht, ein Wert, der $10 \times$ größer ist. Da es aber allgemein bei physikalisch-chemischen Untersuchungen üblich ist, die Konzentration einer Lösung in g/l anzugeben, ist es unzweckmäßig, hier abweichende Konzentrationsangaben zu verwenden, wie das vielfach heute auch in deutschen Publikationen der Fall ist.

\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
61	0,047	7,7
145	0,116	8,05
163	0,143	8,75
291	0,224	7,7
465	0,387	8,3
524	0,438	8,35
670	0,560	8,35
698	0,591	8,45
1020	0,850	8,35
1420	1,154	8,1
		Mittel: 8,2

Tabelle 14
Mittleres Molekulargewicht und Viscositätszahl (in Aceton) fraktionierter Cellulosenitrate⁵⁹⁾

Da für Cellulose und Cellulose-Derivate die K_m -Konstanten bekannt sind, so wird diese Gleichung in der Industrie weitgehend benutzt, um den Durchschnittspolymerisationsgrad der Produkte zu ermitteln.

Für Stoffe mit flexiblen Fadenmolekülen gilt eine von W. Kuhn, P. Debye, J. G. Kirkwood, Ch. Sadron⁶⁰⁾ u. a. aufgestellte Beziehung:

$$Z_\eta = K \cdot P^x,$$

wobei x eine Funktion von P ist.

Bei Polyestern bekannter Konstitution wurde die Gültigkeit dieser Beziehung von H. Batzer⁶¹⁾ bestätigt (Tab. 15) und weiter wurde nachgewiesen, daß der Exponent x mit zunehmender Länge der Fadenmoleküle abnimmt und von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. In gut solvatisierenden Lösungsmitteln ist der Exponent größer als

Kettengliederzahl	Exponent x der obigen Gleichung in Benzol	in Chloroform
32	0,99	1,00
100	0,82	0,87
320	0,75	0,78
1000	0,68	0,72
3200	0,66	0,69
10000	0,60	0,64
32000	0,52	0,61
100000	0,50	—

Tabelle 15
Zusammenhang des Exponenten mit der Kettengliederzahlen für Polyester in Benzol und Chloroform bei 20°

in solchen, die schlecht solvatisieren. Es ist daher anzunehmen, daß in ersteren Lösungsmitteln die Fadenmoleküle gestreckter als in letzteren sind. In guten Lösungsmitteln werden sich also die „intramolekularen“ Kräfte, die eine Zusammenfaltung der Fadenmoleküle veranlassen, nicht so stark auswirken als in schlechten Lösungsmitteln. Da also die Form linearer Makromoleküle je nach dem Milieu wechselt kann, hat G. V. Schulz¹⁸⁾ vorgeschlagen, zwischen chemischer und physikalischer Molekelpartie zu unterscheiden, wobei erstere durch die chemische Konstitution gegeben ist, die zweite aber physikalisch definiert wird je nach den äußeren Bedingungen.

⁵⁹⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 52, 1 [1942]. In Tabelle 14 ist die K_m -Konstante von gut fraktionierten, also annähernd einheitlichen Cellulosenitraten bestimmt, während in Tab. 7 weniger fraktionierte Cellulosenitrate verwandt wurden, bei denen lediglich durch Fraktionieren die höheren und niedrigeren Anteile abgetrennt worden waren. Bei diesen Cellulosenitraten wurde eine höhere K_m -Konstante gefunden. Über die abweichenden K_m -Werte der Cellulosenitrate von Holzpolyosen, vgl. F. Zapf, Makromol. Chem. 3, 164 [1949].

⁶⁰⁾ Vgl. die Arbeiten von W. Kuhn, diese Ztschr. 49, 858 [1936]; ders. u. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 26, 1394 [1943]; 28, 1533 [1945]; R. Houwink, J. prakt. Chem. 157, 15 [1941]. P. Debye u. A. M. Bueche, J. chem. Physics 16, 573 [1948]; J. G. Kirkwood u. J. Riseman, ebenda 8, 565; Ch. Sadron, J. Polymer Sci. 3, 812 [1948].

⁶¹⁾ H. Batzer, Makromol. Chem. 5, 5 [1950].

Es ist anzunehmen, daß die gleiche Beziehung für viele Polyvinyl-Derivate gilt, obwohl eine Abhängigkeit des Exponenten x vom Polymerisationsgrad \bar{P} hier in den meisten Fällen bisher nicht nachgewiesen wurde⁶²⁾.

Ein extremer Fall von flexiblen Makromolekülen liegt bei den Polyisobutylenen (Oppanolen) vor¹⁷⁾. Im guten Lösungsmittel⁶³⁾, wie in Cyclohexan verhalten sich diese wie andere linearmakromolekulare Stoffe: Z_η wächst funktionell mit dem Polymerisationsgrad an. In dem schlechten Lösungsmittel Benzol ist dagegen der Z_η -Wert des makropolymeren Oppanols B 200⁶⁴⁾ bei 20° niedriger als der von B 50. Dabei ist die Viscosität dieser Benzol-Lösungen sehr veränderlich; es treten Alterungsscheinungen ein, ähnlich wie sie *W. Ostwald*⁶⁵⁾ anfangs für alle Kolloide charakteristisch ansah. Nach dem Erwärmen auf 60° sind die Benzol-Lösungen sehr viel viscoser als bei 20° und die Z_η -Werte des höchstenpolymeren Produktes sind höher als die des niederpolymeren (Tab. 16).

	\bar{P}	C_6H_{12}	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6
bei 20°				
B 50	4000	0,28	0,17	0,08
B 100	15000	0,62	0,32	0,06
B 200	> 20000	1,76	0,88	0,04
bei 60°				
B 50	4000	0,28	0,21	0,16
B 100	15000	0,62	0,43	0,34
B 200	> 20000	1,75	1,21	0,70

Tabelle 16
 Z_η -Werte von Oppanol B 50, B 100, B 200
in verschiedenen Lösungsmitteln

Nach einer Annahme von *W. Kuhn*⁶⁶⁾ kann die Zusammenknüpfung von flexiblen Fadenmolekülen in gewissen Lösungsmitteln so stark sein, daß annähernd kugelförmige Teilchen entstehen. Solche mehr oder weniger kugelförmigen Kolloidteilchen sind in den Lösungen dieser Polyisobutylen in Benzol bei 20° durch intramolekulare Assoziation der Makromoleküle entstanden. Bei 60° strecken sich diese stark zusammengefalteten Fadenmoleküle, so daß dann die Lösungen das Verhalten von linearmakromolekularen Stoffen zeigen¹⁷⁾.

Wenn Lösungen der Polyisobutylen zu Beginn der Untersuchungen über die Viscositätserscheinungen makromolekularer Stoffe vor 25 Jahren benutzt worden wären, so hätte das Viscositätsverhalten dieser Lösungen im Sinne der alten Kolloidlehre gedeutet werden müssen, und die Beobachtungen hätten sich scheinbar nicht mit der Auffassung eines makromolekularen Baues der Kolloidteilchen vereinbaren lassen. Es war ein glücklicher Zufall, daß gerade Cellulose und Cellulose-Derivate anfangs untersucht wurden, bei denen diese Verhältnisse viel einfacher liegen als bei manchen synthetischen Polymerisaten.

6. Bleibende Gestaltänderungen von Fadenmolekülen durch chemische Reaktionen

Im vorigen Abschnitt wurden die Gestaltänderungen besprochen, die flexible Makromoleküle bei Wechsel des Lösungsmittels zeigen können. Eine andere Gruppe von Gestaltänderungen bei linearmakromolekularen Stoffen sind diejenigen, die bleibend sind, die also auf chemische

⁶²⁾ Vgl. z. B. Untersuchungen über Polymethacrylsäureester von *G. V. Schulz* u. *A. Dinglinger*, *J. prakt. Chem.* N. F. 158, 136 [1941].

⁶³⁾ Gute und schlechte Lösungsmittel lassen sich in vielen Fällen durch Fällungstitration unterscheiden, da bei schlechten Lösungsmitteln viel weniger Fällungsmittel nötig ist, um den gelösten Stoff auszuscheiden, als bei guten. Vgl. *H. Staudinger*, *W. Heuer* u. *E. Husemann*, *Z. physikal. Chem.* 171, 136 [1934]; *G. V. Schulz* u. *B. Jirgensons*, ebenda (B) 46, 105 [1940].

⁶⁴⁾ Diese Produkte wurden in entgegenkommender Weise von der BASF — Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

⁶⁵⁾ *W. Ostwald*, *Kolloid-Z.* 12, 213 [1913].

⁶⁶⁾ *W. Kuhn*, *Helv. Chim. Acta* 32, 735 [1949].

Reaktionen zurückgeführt werden müssen. Solche treten z. B. bei der Chlorierung von Kautschuk und ähnlichen Kohlenwasserstoffen ein. Chlorkautschuk liefert relativ niederviscose Lösungen; dies ist für seine technische Verwendung zu Lacken von Bedeutung. Die niedere Viscosität der Chlorkautschuk-Lösungen ist nicht auf einen Abbau der Makromoleküle des Kautschuks zurückzuführen; denn der Chlorkautschuk hat, falls er unter sorgfältigem Luftausschluß hergestellt wird, ungefähr den gleichen Polymerisationsgrad wie das Ausgangsmaterial. Es ist also anzunehmen, daß bei der Chlorierung u. U. durch intramolekulare Cyclisierung⁶⁷⁾ eine bleibende Verkürzung der Makromolekel eintritt⁶⁸⁾ (Tab. 17).

Produkt	\bar{P} osm.	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
Balata	1450	0,188	1,3
Chlorbalata	1300	0,041	0,32
Mastizierter Kautschuk	1350	0,110	0,81
Chlorkautschuk	1200	0,046	0,38
Buna 85	1450	0,144	1,0
Chlorbuna 85	2200	0,065	0,30
Polyäthylen	820	0,133	1,62
Chloriertes Polyäthylen	830	0,075	0,90
Dagegen:			
Squalen	6	0,0023	3,8
Squalen-hexahydrochlorid	6	0,0032	5,4

Tabelle 17

Abnahme der K_m -Werte von Kautschuk-kohlenwasserstoffen (gemessen in Toluol) und von Polyäthylenen (gemessen in Dekalin bzw. Tetrahydrofuran) beim Übergang in die Chlor-Derivate

Eine ähnliche Verkürzung der Makromoleküle tritt auch bei der Chlorierung der Polyäthylen ein, wie aus einem Vergleich der Z_η -Werte der Produkte hervorgeht⁶⁹⁾ (vgl. Tabelle 17). Bei der weiteren Chlorierung von chlor-substituierten makromolekularen Kohlenwasserstoffen dagegen beobachtet man eine solche Verkürzung der Makromoleküle nicht mehr, wie eine Gegenüberstellung der Z_η -Werte der Polyvinylchloride (PCU-Produkte) mit denen der PC-Produkte zeigt (vgl. Tabelle 12). Ebenso haben die Polyäthylen von unterschiedlichem Chlor-Gehalt ungefähr die gleichen K_m -Werte, also ungefähr die gleiche Molekelgestalt, so daß auch hier bei der weiteren Chlorierung keine Cyclisierung eintritt (vgl. Tabelle 10).

Solche Verkürzungen von Makromolekülen ergeben sich auch beim Übergang von Kautschuk in Cyclokaautschuk beim Behandeln mit Säuren, wie aus den niederen K_m -Werten des letzteren zu schließen ist⁷⁰⁾. Beim Behandeln von Polystyrolen mit Oxydationsmitteln — eine Operation, die durchgeführt wurde, um diese Polystyrole abzubauen in der Hoffnung, dadurch ihre Konstitution aufzuklären zu können — wurde beobachtet⁷¹⁾, daß die Z_η -Werte der oxydierten Polystyrole niedriger als die der nicht oxydierten sind. *W. Keller*⁷²⁾ stellte später fest, daß die Polymerisationsgrade von Polystyrolen durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in Pyridin sich praktisch nicht ändern, daß also wider Erwarten kein Abbau eintritt. Da aber die Z_η -Werte und entsprechend auch die K_m -Werte dieser oxydierten Polystyrole nach Tabelle 18 niedriger sind als die

⁶⁷⁾ *H. Staudinger* u. *G. Widmer*, *Helv. Chim. Acta* 9, 529 [1926].

⁶⁸⁾ *H. Staudinger* u. *H. Staudinger*, *J. prakt. Chem.* 162, 148 [1943].

⁶⁹⁾ Allerdings gilt dies nur unter der Voraussetzung, daß kein Abbau bei der Chlorierung erfolgt ist.

⁷⁰⁾ K_m von Cyclokaautschuk $0,4 \cdot 10^{-4}$; von Kautschuk ca. $0,8 \cdot 10^{-4}$.

⁷¹⁾ *H. Staudinger* u. *K. Fischer*, *J. prakt. Chem.* 157, 62 [1941].

⁷²⁾ *H. Staudinger*: *Die hochmol. org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*, Springer, Berlin 1932, *W. Heuer*, S. 157.

⁷³⁾ Vgl. *Dissertat. W. Keller*, Freiburg i. Br. 1942.

der unoxydierten, so muß diese Behandlung zu einer Verkürzung der Polystyrol-Ketten durch unbekannte intramolekulare Cyclisierungen geführt haben (Tab. 18).

Produkt	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
Ausgangsprodukt	525000	5150	0,477	0,93
oxydiert	600000	5900	0,300	0,51
Ausgangsprodukt	425000	4150	0,376	0,90
oxydiert	400000	3900	0,217	0,56

Tabelle 18

Vergleich der Molekulargewichte und K_m -Werte von oxydierten Polystyrolen mit ihren Ausgangsprodukten

Diese Beispiele zeigen, daß bei makromolekularen Stoffen infolge der Größe der Makromoleküle auffallende Reaktionen eintreten können, die man bei niedermolekularen Stoffen nicht kennt, und deren weiteres Studium von wissenschaftlichem wie technischem Interesse ist.

Schlußbemerkung

Die Technik der Gewinnung von Kunst- und Faserstoffen steht also viel schwierigeren Problemen gegenüber, als dies bei der Herstellung von einheitlichen niedermolekularen Verbindungen, wie Farbstoffen und Arzneimitteln der Fall ist. Dies ist im makromolekularen Aufbau dieser Produkte begründet. Es ist infolge der Polymolekularität dieser Verbindungen und des in vielen Fällen starken Einflusses kleiner Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien

auf die Eigenschaften der vollsynthetischen Produkte prinzipiell nicht möglich, Kunst- und Faserstoffe von völlig gleichen Eigenschaften herzustellen⁷³⁾. Es kann weiter bei keinem dieser Kunststoffe eine genaue Konstitutionsformel wie bei einer einheitlichen niedermolekularen Verbindung aufgestellt werden, sondern es wird durch eine Formel nur das allgemeine Bauprinzip wiedergegeben. Da aber die physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe, wie jedes organischen Stoffes von der Konstitution und der Zusammenlagerung seiner Moleküle bzw. Makromoleküle abhängen, so ist es zur weiteren Beherrschung dieses Gebietes von großer Bedeutung, genauer in den Bildungsmechanismus und den komplizierten Aufbau dieser neuen Stoffgruppe einzudringen.

Die bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie haben der Technik wesentliche Richtlinien für die Darstellung und Beurteilung der Eigenschaften dieser Stoffe geben können. Aber gerade auf Grund dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse zeigt es sich, eine wie große chemische Arbeit im einzelnen noch zu leisten ist, bis das genaue Aufbauprinzip eines Kunststoffes feststehen wird. Mit jedem weiteren Schritt in dieser Hinsicht wächst aber auch die Zahl neuer technischer Möglichkeiten auf diesem Gebiet, welches dazu berufen ist, eine ungeahnt große neue stoffliche Mannigfaltigkeit zu liefern.

Eingeg. am 30. Januar 1952 [A 412]

⁷³⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. u. allgem. physik. Chem. 54, 17 [1950].

Orientierte Kristallabscheidung (Epitaxie)

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS
Mineralogisches Institut der TH. Darmstadt*)

Es wird ein Überblick über Phänomene und Theorie des „orientierten Stoffabsatzes auf kristallinen Trägerflächen“ gegeben. Solche Orientierungsvorgänge sind für zahlreiche Reaktionsabläufe in Forschung, Technik und Natur von großer Bedeutung. Es werden 3 Entwicklungsabschnitte unterschieden: 1) Vorstrukturelle Forschungsperiode. 2) Systematische Ausweitung des Versuchsgutes auf Orientierungspartner verschiedenster Stoffgruppen, Gitterarten und Bindekräfte, sowie erste, im wesentlichen statisch-metrische Gesetzmäßigkeiten. 3) Bemühungen zur Klärung der Reaktionskinetik und Energetik orientierter Stoffabscheidung.

Einführung

Bis vor kaum 20 Jahren war die orientierte Abscheidung kristalliner Materie auf kristallinen Unterlagen lediglich ein Interessengebiet der reinen Mineralogie. In den beiden letzten Jahrzehnten hat dieser Problemkreis jedoch in steigendem Maße allgemein-naturwissenschaftliches und vielfältiges technisches Interesse erlangt (Kristallzüchtung, eutektische Strukturen, Korrosion und Korrosionsschutz, Galvanotechnik, Flotation, heterogene Katalyse, strukturbedingte Mitreißreaktionen aller Art, Inhibitoreneffekte), so daß ein knapper Überblick über die Grundlagen des Orientierungsscheinens wohl allgemeineres Interesse beanspruchen dürfte. Machen wir uns zunächst Erscheinung und Begriff der orientierten Kristallabscheidung klar:

Läßt man z. B. auf einer frischen Steinsalz-Spaltfläche einen Tropfen NaCl- oder KCl- oder NaBr-Lösung austrocknen, so setzen sich, bei geeigneten Versuchsbedingungen, die ausfallenden, würfigen Gastkristallchen (Gastphase, dépôt, deposit) auf dem Träger (Unterlage,

cristal porteur, substrate crystal) streng kantenparallel zueinander und zum Träger ab. Solche „Orientierungen“ beobachtet man nun keineswegs nur zwischen „isomorphen“ bzw. „isotypen“ Partnern, wie den vorstehend genannten, sondern in großer Zahl und Vielfalt auch zwischen Partnern, die chemisch und strukturell gänzlich verschiedenartig sind. Gerade die letzteren sind nun besonders interessant. Wir wollen sie als Verwachsungen zwischen „artfremden“ Partnern bezeichnen.

Beispiele hierfür sind: KJ auf Glimmer¹⁾; Hydrochinon auf Calcit²⁾; Thioharnstoff auf Zinkblende^{3, 4)}; CsCl auf Silber⁵⁾; Harnstoff auf NaCl⁶⁾; Alizarin und zahlreiche andere organische Partner auf NaCl, Sb₂S₃, Silber und anderen Trägern⁷⁾ (dazu Bild 1 u. 2) Ag, Cu auf NaCl, KCl, Calcit^{8, 9)}; Alizarin, C₆Cl₄ u. a. auf Rohrzucker¹⁰⁾; Anthrazen mit Chloranil, Pikrinsäure u. a.^{11, 12)};

¹⁾ L. M. Frankenheim, Pogg. Ann. Chem. 37, 516 [1836].

²⁾ T. H. Barker, Z. Kristallogr. 45, 1 [1908].

³⁾ L. Royer, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 196, 282, 552, 709 [1933].

⁴⁾ A. Neuhaus, Naturwiss. 32, 34 [1944].

⁵⁾ Sloat u. Menzies, J. physic. Chemistry 35, 2005 [1931].

⁶⁾ C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 141, 567—593 [1933].

^{7)a)} A. Neuhaus, Z. physik. Chem. 192, 309 [1943].

^{7)b)} Naturwiss. 31, 387 [1943], 7c) 32, 76 [1944].

⁸⁾ L. Brück, Ann. Physik. 26, 233 [1936].

⁹⁾ O. Rüdiger, Ann. Physik. 30, 505 [1937].

¹⁰⁾ A. Neuhaus, Z. Elektrochemie u. allgem. physik. Chem. 52, 17 [1948].

¹¹⁾ J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 17 [1944].

¹²⁾ M. Brandstätter, Microchimia 33, 184 [1947]; 34, 142 [1949].

*) Nach einem Vortrag auf der Berliner Woche der Exakten Naturwissenschaften, Mai 1951. — Monographische Behandlung des Gesamtproblems s. Fortschr. Mineralogie 29/30 [1950/51] (i. Druck).