

# ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 2

Seite 95-168

## Schwierigkeiten bei der Durchsetzung des Polymerbegriffs – ein Essay\*\*

Von Herbert Morawetz\*

### 1. Einleitung

Die Einweihung des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung am 10. März 1986 in Mainz ist ein Meilenstein auf dem langen und gewundenen Weg, den die Polymerforschung nahm, um als wissenschaftliche Disziplin von den etablierten Wissenschaften anerkannt zu werden\*\*\*. Es ist kaum zu glauben, daß in der 1964 veröffentlichten, monumentalen „History of Chemistry“ von *Partington*<sup>[1]</sup> der Begriff „Polymere“ im Sachregister überhaupt nicht vorkommt, *Staudinger* nur in Verbindung mit seinen Arbeiten über Diazomethan und Keten zitiert wird und Polystyrol noch als „Metastyrol“ bezeichnet wird. Wir sollten jedoch nicht vergessen, daß in der Chemiegeschichte die Polymerforscher nicht die einzigen Opfer krasser Vorurteile waren. *Kekulé*<sup>[2]</sup> hat sich in seiner Antrittsrede als Rektor der Universität Bonn schon vor über hundert Jahren beschwert: „... neigen anderseits einseitige Vertreter so genannt humanistischer Fächer, indem sie ebenfalls die Anwendungen der Chemie mit ihrer wissenschaftlichen Aufgabe verwechseln, zu der unberechtigten Ansicht, die Chemie gehöre doch eigentlich auf die Polytechniken, nicht aber auf die universitas litterarum.“

[\*] Prof. Dr. H. Morawetz  
Polytechnic University  
333 Jay Street, Brooklyn, NY 11201 (USA)

[\*\*] Nach einem Vortrag bei der Einweihung des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung am 10. März 1986 in Mainz.

[\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Vom Autor dieses Beitrags erschien 1985 eine Geschichte der Makromolekularen Chemie (H. Morawetz: *Polymers. The Origins and Growth of a Science*, Wiley, Chichester 1985), die auch in dieser Zeitschrift rezensiert wurde (*Angew. Chem.* 98 (1986) 1039).

### 2. Drei frühe Experimente

Was könnte man für das früheste echte Polymerexperiment halten? Ich möchte drei zur Auswahl vorschlagen: Erstens ein Versuch des blinden *John Gough* im Jahre 1805<sup>[3]</sup>. Er fand, daß sich Naturkautschuk bei Dehnung erwärmt, und daß sich eine gedehnte Probe beim Erwärmen zusammenzieht. *Gough* deutete diesen Befund auf recht phantastische Weise. Zum Beispiel schrieb er, daß die Kontraktion einer gedehnten Kautschukprobe beim Erwärmen „... is occasioned by the absorption of caloric fluid in the same manner that ropes are obliged to contract by absorption of water.“ Die Phänomene, die er beschrieb, gibt es aber tatsächlich, und man brauchte mehr als ein Jahrhundert, um sie genau interpretieren zu können. Zweitens, die Analyse von Hevea-Latex durch *Faraday* im Jahre 1826<sup>[4]</sup>. Er zeigte, daß die wäßrige Phase Protein enthält und gab ziemlich genaue Zahlen für die Elementarzusammensetzung des Kautschuks an. Es ist kaum bekannt, daß er in seinem Protokollheft auch ein Experiment beschreibt, bei dem er Kautschuk mit Schwefel erhitzte. Das einzige, was er dabei beobachtete, war die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Er schloß daraus, daß das Erhitzen von organischen Substanzen mit Schwefel ein neuer Weg sein könnte, um deren Gehalt an Wasserstoff herabzusetzen!<sup>[5]</sup> Dies ist gewiß eine der großen verpaßten Gelegenheiten in der Geschichte der Wissenschaften!

Drittens, ein 1839 beschriebener Versuch von *Simon*, einem Berliner Apotheker, der damals als erster Styrol aus einem Naturharz isolierte. Er vermerkte auch, daß bei der Destillation von Styrol ein Rückstand bleibt, dessen Menge mit der Dauer der Aufbewahrung des Styrols zu-

nimmt<sup>[6]</sup>. Er hielt dieses Produkt für Styroloxid. Dieses Experiment von *Simon* wurde einige Jahre später von *Blyth* und *Hofmann*<sup>[7]</sup> wiederholt, die eindeutig zeigten, daß dabei keine Oxidation erfolgt. Um die Art der Umwandlung festzustellen, nitrierten sie das Styrol und den nach der Destillation verbleibenden Rückstand und charakterisierten die Produkte über das N/C-Verhältnis. Sie fanden, daß sich das Verhältnis von 1/8 nach 1/7 verschiebt und schlossen daraus, daß aus der Ausgangsstoff C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> ein Produkt der Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> entstanden war.

### 3. Was ist ein Polymer?

Der Ursprung des Begriffs „Polymer“ ist recht seltsam. Letztlich ist er ein Folgeprodukt der Isolierung von Buten durch *Faraday*. Dieser fand für gasförmiges Buten eine doppelt so hohe Dichte wie für Ethylen, obwohl beide Substanzen die gleiche Elementarzusammensetzung haben<sup>[8]</sup>. Dies verwirrte *Faraday*, denn er glaubte, daß ein chemisches Produkt durch seine Elementarzusammensetzung eindeutig definiert sei. Offenbar kannte er eine Arbeit von *Gay-Lussac*<sup>[9]</sup> nicht, der bereits 1814 darauf hingewiesen hatte, daß „die Zusammensetzung der Essigsäure sich nicht merklich von der von Holzsubstanz unterscheidet.“<sup>[1]</sup>

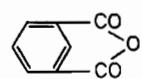
– Das ist ein weiterer Beweis, daß die Anordnung der Atome in einem Produkt einen großen Einfluß auf seine Eigenschaften hat.“ (Original: „Cette composition de l'acide acétique ne diffère pas sensiblement de celle de la matière ligneuse qui ne jouit en aucune manière des propriétés acides. Voilà donc deux corps composés de carbon, d'oxygène et d'hydrogène, en même proportions, dont les propriétés sont éminemment différentes. C'est une nouvelle preuve que l'arrangement de molécules dans un composé a la plus grande influence sur le caractère neutre, acide ou alcalin de ce composé. Le sucre, la gomme et l'amidon conduisent encore à la même conclusion ...“) Aber diese Arbeit war auch *Berzelius* nicht bekannt, den *Faradays* Befund erstaunte und der vorschlug, dieses neue Gas als ein „Polymer“ von Ethylen zu bezeichnen<sup>[10]</sup>.

Nach der von *Berzelius* gegebenen Definition sollte ein Polymer dieselbe Elementarzusammensetzung haben wie eine Vergleichsstoff, und dieses Kriterium wurde ein Jahrhundert später von *Staudinger* strikt angewendet. Er erhob daher Einspruch gegen die Anwendung dieses Begriffs auf Polykondensationsprodukte. Mit seiner Definition berücksichtigte *Berzelius* nicht die Molekülstruktur, so daß wir das ganze 19. Jahrhundert hindurch Formulierungen finden können, in denen z. B. Styrol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, als Polymer von Acetylen, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, oder selbst Milchsäure, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, als Polymer von Formaldehyd, CH<sub>2</sub>O, bezeichnet werden. Unser heute üblicher Gebrauch des Begriffs wurde von *Carothers*<sup>[11]</sup> folgendermaßen definiert: Er nannte Polymere Substanzen, deren “structure may be represented by –R–R–R– where ‘–R–’ are bivalent radicals which, in general, are not capable of independent existence.”

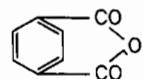
### 4. Die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts – wichtige Experimente und Mißverständnisse

Trotz der fälschlichen Charakterisierung von „Metastyrol“ durch *Blyth* und *Hofmann*, hielt man dieses und ähnliche Umwandlungsprodukte bald für „polymer“. Wir müssen uns wirklich wundern, wie dieses Konzept entstehen konnte zu einer Zeit, in der man als einzige verlässliche Maß für die Größe von Molekülen nur die Gasdichte kannte. Ein zunehmendes Molekulargewicht wurde dann aus dem ansteigenden Siedepunkt abgeschätzt und dieses Verhalten in Zusammenhang gebracht mit einer zunehmenden Dichte und zunehmenden Erweichungstemperatur der Festsubstanzen, wobei letztere noch nicht von einem Schmelzpunkt unterschieden wurde. In Anbetracht solch grober Methoden ist es bemerkenswert, daß es *Berthelot* gelang, die Umwandlung von Vinylverbindungen in polymere Kettenmoleküle zu begreifen. Er argumentierte<sup>[12]</sup>, daß bei der Addition eines Olefins an eine Kettenverbindung mit endständiger Doppelbindung der ungesättigte Zustand erhalten bliebe, obwohl, wie er betonte, die Möglichkeit der Bildung solcher Ketten nicht notwendigerweise deren experimentelle Realisierung unter bestimmten Bedingungen bedeutet. *Berthelot* isolierte das Dimer, Tri- und Tetramer von Penten und berechnete aus ihren Verbrennungswärmen die Polymerisationswärme. Sein langer Vortrag über „la polymérie“, den er 1863 vor der Chemischen Gesellschaft von Paris hielt, kann als erste eingehende Behandlung dieses Themas angesehen werden. Wir sollten ihn für sein Verständnis in dieser Frage bewundern und nicht so sehr einige seiner mehr ausgefallenen Theorien über die Natur der Katalyse in den Vordergrund stellen oder gar seinen vorsichtigen Vorschlag, das Prinzip der Polymerisation möglicherweise auch auf Atome anzuwenden, so daß Schwefel ein Dimer des Sauerstoffs und Tellur sein Tetramer sein könnte.

Noch vor Ende des 19. Jahrhunderts wurden zahlreiche Vinylmonomere polymerisiert, obwohl die Natur dieses Prozesses nicht verstanden wurde. Wir sollten uns durch den Ausdruck „hochpolymer“ in der deutschen chemischen Literatur jener Zeit nicht verwirren lassen, denn dieser konnte sich sowohl auf Assoziationskomplexe von kleineren Molekülen als auch auf große Moleküle beziehen. Den Vorgang der Polykondensation begriff *Lourenço*<sup>[13]</sup>, der zwischen 1859 und 1863 die Kondensation von Ethylenglykol untersuchte und die Produkte vom Dimer bis zum Hexamer beschrieb. Er kann auch als der erste gelten, der das Konzept der Copolymerisation verstanden hat – etwas, das überraschend schwierig erschien, als man es sechzig Jahre später wieder in Angriff nahm. Es gab damals natürlich auch andere Ergebnisse, die ganz offensichtlich mit Polykondensation zusammenhingen. Sie wurden jedoch mißverstanden, wobei zwei Gründe maßgeblich waren: 1. Es war noch nicht bekannt, daß ein Molekül nicht jede beliebige Geometrie einnehmen kann, so daß man nicht zögerte, den Produkten der Reaktion von Resorcin und Hydrochinon mit Diphenylcarbonat<sup>[14]</sup> die Strukturen 1 bzw. 2 zuzuschreiben.



1



2

[\*] Seine Analyse war ungenau. Die Cellulose wurde erst 25 Jahre später aus Holz isoliert. Er wies jedoch darauf hin, daß Stärke, die man zu dieser Zeit schon rein gewinnen konnte, dieselbe Elementarzusammensetzung hat.

2. Es bestand ferner die starke Tendenz, einem Reaktionsprodukt eine eindeutige Struktur zuzuordnen, vor allem wenn es kristallin zu sein schien. Folglich wurde das Kondensationsprodukt der Salicylsäure als ein cyclisches Tetramer angesehen<sup>[15]</sup> und das der Bernsteinsäure mit Ethylenglykol als ein cyclisches Dimer<sup>[16]</sup>.

## 5. Nach 1900: Neue Argumente gegen die Existenz von Polymeren

Die starke Abneigung gegenüber der Vorstellung von langen Kettenmolekülen mit ausschließlich normalen chemischen Bindungen hatte mehrere Ursachen. Vor allem war es die damals neue Vorstellung der Kolloide als Assoziate einer großen Zahl von kleinen Molekülen, die diese Abwehrhaltung bewirkte. Man nahm an, daß dieser „Kolloidzustand“ verantwortlich sei für eine hohe Viskosität der Lösung, geringe Diffusionsgeschwindigkeit, Gelbildung und die Unfähigkeit von Substanzen wie Metastyrol zu kristallisieren. Ganz entscheidend war, daß man immer wieder betonte, daß von „kolloidalen Lösungen“ nicht zu erwarten sei, daß sie sich den Gesetzen der Physikalischen Chemie entsprechend verhalten, diese gelten nur für „echte Lösungen“. Man glaubte auch weithin, daß die Löslichkeit von Substanzen mit zunehmender Größe der Moleküle abnehmen muß, so daß die Löslichkeit von Substanzen wie Metastyrol mit einem polymeren Aufbau unvereinbar schien.

Als man später, nach Einführung der Röntgen-Strukturanalyse für Substanzen wie Cellulose und Naturkautschuk eine kleine Elementarzelle fand, schien auch dies auf kleine Moleküle hinzudeuten. Polanyi<sup>[17]</sup> schrieb 1921, daß die Elementarzelle der Cellulose zwei alternative Deutungen zuläßt: Sie könnte entweder zwei Disaccharidsegmente von langen Polysaccharidketten enthalten oder zwei cyclische Disaccharide. Aber er kam nie wieder auf dieses Argument zurück, und man scheint es zu jener Zeit grundsätzlich übersehen zu haben. Reumütig schrieb Polanyi vierzig Jahre später<sup>[18]</sup>: „Unfortunately I lacked the chemical sense to eliminate the second alternative—I should have been better occupied in establishing definitely the chain structure.“

Wir könnten auch weitere recht seltsame Einwände gegen die Existenz von langen Kettenmolekülen anführen: So machte sich 1921 der einflußreiche Organiker Karrer<sup>[19]</sup> lustig über die Vorstellung, daß „Dutzende oder Hunderte von Glucosemolekülen beim Aufbau der Stärke glucosidisch zu langen Ketten miteinander verbunden“ sein könnten, denn „es ist recht unwahrscheinlich, daß die Pflanze, beim Überführen des Zuckers in den Reservestoff Stärke, der vielleicht sehr bald wieder zurückverwandelt werden muß, so komplizierte Arbeit leisten wird“. Hermann Mark erinnert sich an eine stürmische Abschiedsvorlesung, die Staudinger 1925 an der ETH Zürich hielt, bei der einer der Diskussionsredner Staudingers kämpferischen Einsatz für lange Kettenmoleküle mit dem Bericht eines Afrikareisenden verglich, der angab, er habe ein 400 Meter langes Zebra gesehen. Wer könnte solchen Blödsinn glauben!

## 6. Staudingers Entschluß, sich dem Polymergebiet zu widmen

Staudingers Überzeugung, daß „hochmolekulare“ Verbindungen aus kovalent verknüpften, langen Kettenmolekülen bestehen, wurde erstmals in einer 1919<sup>[20]</sup> in der Schweiz publizierten Arbeit erwähnt und im nächsten Jahr in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ausführlich behandelt<sup>[21]</sup>. Staudinger zitierte drei Beispiele, Polyoxymethylen (damals noch Paraformaldehyd genannt), Metastyrol und Naturkautschuk, für den, wie er anerkannte, Pickles<sup>[22]</sup> schon ein Jahrzehnt vorher eine lineare Struktur vorgeschlagen hatte. Gerechterweise muß man sagen, daß Staudingers Ansicht zu dieser Zeit noch intuitiv geprägt war und auf wenig experimentellen Ergebnissen aufbaute. Aber er war fest entschlossen, seine Ansicht zu beweisen und er hatte den Mut, sich von nun an auf ein Gebiet zu konzentrieren, das von vielen der führenden Organiker jener Zeit mit unverhüllter Verachtung betrachtet wurde.

Bei dieser ersten Mitteilung<sup>[21]</sup> über hochmolekulare Verbindungen sind vier charakteristische Punkte zu beachten. Die Arbeit gibt eine klare Beschreibung des Begriffs Polydispersität. Sie enthält die Aussage, „es hat keinen Sinn, mit solchen Substanzen Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen“, gestützt auf die Annahme, daß kryoskopische und ebullioskopische Effekte nur von niedermolekularen Verunreinigungen herrühren. Ferner wird in der Arbeit gefragt, wie die Kettenenden, die sich durch Addition der ungesättigten Monomere bilden, beschaffen sind. Hier beobachtete Staudinger, daß bei genügend langen Ketten die Konzentration dieser reaktiven Stellen bis zu einem Punkt abnehmen muß, an dem sie nur noch eine geringe Rolle spielen. Ähnliche Argumente, daß die Reaktivität chemischer Gruppen mit der Kettenlänge, an die sie gebunden sind, abnehmen soll, erscheinen uns heutzutage weit hergeholt. Aber sie wurden lange Zeit allgemein akzeptiert. Schließlich ist noch wichtig, daß Staudinger glaubte, daß „hunderte von Molekülen sich zusammenlagern, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, der abhängen kann von der Temperatur, Konzentration und dem Lösungsmittel“.

Angesichts von Staudingers hervorragender Rolle bei der Einführung des Konzepts der Polymere möchte man fragen, was ihn, einen Mann mit gutem Ruf auf dem Gebiet der klassischen Organischen Chemie, bewogen haben mag, sich nach 1920 auf ein solches Gebiet, das damals so wenig versprach, zu konzentrieren. Eine sichere Antwort können wir nicht geben, aber es gibt einige Hinweise, über die es sich lohnt nachzudenken. In seinen „Arbeitserinnerungen“<sup>[23]</sup> berichtet Staudinger, wie beeindruckt er war von der „hervorragenden Persönlichkeit“ Carl Englers, in dessen Chemischem Institut an der Technischen Hochschule in Karlsruhe er fünf Jahre von 1907–1912 als Extraordinarius verbrachte. Es ist daher ganz interessant, daß Engler, der sich mit der Entstehung des Erdöls befaßte, schon 1897 für ungesättigte Kohlenwasserstoffe eine „langsame Zusammenlagerung zu komplexen Strukturen“ erwog, wobei „man nicht annehmen muß, daß sich nur gleiche Moleküle zusammenlagern“<sup>[24]</sup>. (Es mag sogar bezeichnend sein, daß Staudinger Englers Ausdruck „lagern sich zusammen“ in seiner 1920 publizierten Arbeit<sup>[21]</sup> ver-

wendete.) *Engler* war seiner Zeit weit voraus, als er schon 1904 auf den Zusammenhang zwischen Autoxidation und Polymerisation hindeutete<sup>[25]</sup>. *Staudinger*, der *Englers* Doktorand *Lautenschläger* bei dessen Dissertation über „Autoxydation und Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen“<sup>[26]</sup> beriet, kam damals in seiner Karlsruher Zeit wohl zum ersten Mal mit Polymerisationsprozessen in Berührung.

## 7. Die Zwanziger und Dreißiger Jahre: Das klassische Zeitalter der Polymerwissenschaft

Es gab eine Anzahl experimenteller Ergebnisse, die mit den Ansichten der Kolloidlehre nicht zu vereinbaren waren, was erstaunlicherweise auf die Mehrheit der Wissenschaftler wenig Eindruck machte. *Duclaux* und *Wollman*<sup>[27]</sup> untersuchten die fraktionierende Fällung von Cellulosenitrat-Lösungen und stellten fest, daß die Lösungen der Fraktionen unterschiedliche Viskosität aufwiesen. Dieses Ergebnis wäre völlig unverständlich gewesen, wenn Cellulose ein Assoziat von kleinen Molekülen wäre. 1925 berichtete *Hock*<sup>[28]</sup>, daß, als er eine Probe von gedehntem Kautschuk einfroh und zerschlug, sie in Fasern zerbrach – ein Befund, der zweifellos nahelegte, daß die Kautschukmoleküle eine faserartige Struktur haben. Im selben Jahr publizierte *Katz*<sup>[29]</sup> seine Beobachtung, daß Kautschuk aus Hevea, der in relaxiertem Zustand amorph ist, nach Streckung ein scharfes Röntgenbeugungsdiagramm liefert. In seinem Bericht über diesen sensationellen Befund schrieb er, „Moleküle oder Teile davon“ werden orientiert. Aber obwohl er selbst nicht glücklich war bei der damals gültigen Vorstellung, daß wegen der kleinen Elementarzelle der Kautschuk aus kleinen Molekülen besteht, wagte er nicht zu folgern, daß Kautschuk aus Kettenmolekülen aufgebaut ist.

1926 veröffentlichten *Sponsler* und *Dore*<sup>[30]</sup> ihre Deutung der Röntgenstreuung an Cellulose. Es ist wichtig festzuhalten, daß sie mit folgender Bemerkung begannen: “a satisfactory formula for cellulose must account for its physical properties”. Sie waren daher fest entschlossen, die Ansicht abzulehnen, daß Cellulose ein Assoziat aus kleinen Molekülen ist oder auch die von *H. Mark* geäußerte Vorstellung, daß die „Gitterkräfte nach Größe und Art den innermolekularen Kräften vergleichbar sind: Der ganze Kristallit erscheint als großes Molekül“<sup>[31]</sup>. Basierend auf unzureichenden Daten schlugen sie eine Kettenstruktur vor. Aber ihr Ergebnis hatte den verhängnisvollen Fehler, daß es dem eindeutigen chemischen Befund widersprach, nach dem Cellulose aus Celloboseresten besteht. Das bestärkte die Organiker in ihrer Skepsis gegenüber der Brauchbarkeit der neuen kristallographischen Methode.

Eine der fruchtbarsten Ideen von *Staudinger* war das Konzept, daß sich synthetische Kettenmoleküle als Modelle für natürliche Makromoleküle eignen und große experimentelle Vorteile bieten. Da Naturkautschuk wegen seiner ungesättigten Bindungen chemisch empfindlich ist, was die Untersuchung erschwerte, stellte er sich vor, daß Polystyrol, ein amorphes synthetisches Polymer, eine gute Vergleichssubstanz abgeben würde. Ferner schlug er vor, statt Cellulose, ein hochkristallines Material, Polymere des

Formaldehyds zu untersuchen, weil hier die Eigenschaften einer kontinuierlichen Reihe von Oligomeren mit denen des Hochpolymers verglichen werden könnten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten ganz eindeutig, daß das Polymer nach demselben Prinzip aufgebaut ist wie die Oligomere, die man mit Standardmethoden charakterisieren konnte<sup>[32]</sup>. Diese Untersuchung enthielt noch eine weitere, ganz wichtige Verallgemeinerung: Die Enden der langen Kettenmoleküle sind in den Kristalliten statistisch verteilt, so daß sich die Röntgenbeugungsdiagramme nicht zur Bestimmung von Molekulargewichten verwenden lassen.

Von der Arbeit über Formaldehyd-Polymeren von *Staudinger* und seinen Mitarbeitern kann man sagen, daß sie erstmals den unbestreitbaren Nachweis für die Kettenstruktur eines Hochpolymers gebracht hat. Die Methode der Röntgenbeugung wurde dann bald von *Meyer* und *Mark* erfolgreich auf Cellulose, Seidenfibrin, Chitin und Naturkautschuk angewendet<sup>[33]</sup>. Im Falle der Cellulose zeigte sich, entgegen der Deutung von *Sponsler* und *Dore*, daß die Röntgendiffraktionsdaten in vollem Einklang standen mit dem chemischen Befund, daß die Ketten aus aneinander gereihten Cellobiose-Einheiten bestehen. Im Falle des Kautschuks ergab die Kristallstrukturanalyse eine Aneinanderreihung von *cis*-1,4-Isoprenresten, im Gegensatz zu der von *Staudinger* verteidigten *trans*-Struktur. Bemerkenswert, daß diese Arbeiten aus einem Industrielaboratorium kamen; es zeugt von Weitblick, damals erkannt zu haben, daß derartige Strukturuntersuchungen einmal die Grundlage für die Entwicklung der so erfolgreichen Kunstfasern sein würden.

Etwa zu derselben Zeit kam von *Staudinger* der Vorschlag für eine Methode, mit der das Molekulargewicht von Polymeren aus der Lösungsviskosität bestimmt werden konnte<sup>[34]</sup>. Obwohl seine Theorie eine steife, stäbchenartige Struktur der Kettenmoleküle annahm und schon aus diesem Grund nicht richtig war, lieferte der später als „*Staudinger-Index*“ bezeichnete Parameter zum ersten Mal ein Maß für die Molekülgröße von Polymeren. Auf diese Weise brachte die Methode die Polymerforschung voran, auch wenn sie zu falschen Werten für Molekulargewichte führte.

*Staudingers* Theorie der Lösungsviskosität hatte aber auch einen unglücklichen Nebeneffekt. Sie trug wesentlich bei zu den unguten Beziehungen zwischen der *Staudinger-Schule* und den Polymerchemikern, vor allem *Meyer*, *Mark* und *Kuhn*, die physikalisch-chemische Methoden für wichtig hielten. Diese Männer hatten nicht zu widerlegende Argumente für die Flexibilität von Kettenmolekülen, aber *Staudinger* und seine Mitarbeiter ließen sie außer acht. Für uns ist es heute schwer verständlich, daß *Staudinger* nicht erkannte, daß Phänomene wie die Kautschukelastizität, die Quellung vernetzter Polymergele und der dramatische Anstieg in der Viskosität beim Neutralisieren von Polyacrylsäure-Lösungen nicht vereinbar waren mit dem Modell von steifen, stäbchenartigen Kettenmolekülen. Zwei Argumente von *Staudinger* müssen überzeugend gewirkt haben<sup>[35]</sup>: 1. Er meinte, daß die leichte Kristallisierbarkeit von Kettenmolekülen nicht verstanden werden könnte, wenn statistisch verknotete Ketten im Kristall eine gestreckte Gestalt annehmen müßten. 2. Er war der Überzeugung, daß die geringe Volumenänderung beim Schmelzen von Polymerkristallen eine dichte Packung der

Kettenmoleküle auch in der Schmelze voraussetzt und diese nicht mit statistisch verknüpfelten Ketten möglich sein würde. In meinen Gesprächen mit Staudingers Witwe gewann ich den Eindruck, daß es für seine Ansichten auch eine tiefere, psychologische Ursache geben könnte: Ancheinend war Staudinger von der Vorstellung bedrückt, daß Physikochemiker auf die Organische Chemie herabsahen und daß sie besonders von der Physikalischen Chemie die wesentlichen Beiträge zum Fortschritt im Verständnis der Polymere erwarteten. Weil er glaubte, daß die Erforschung der Makromoleküle der Organischen Chemie ein neues weites Feld für Aktivitäten eröffnen würde, hat er auf die von ihm empfundene Geringschätzung so leidenschaftlich reagiert.

## 8. Makromolekulare Chemie und Molekularbiologie – keine Wechselwirkung trotz gemeinsamer Probleme

Zum Schluß möchte ich noch kurz auf die Beziehung zwischen der Entwicklung, welche die Forschung auf dem Gebiet der synthetischen Makromoleküle genommen hat, und der Frühzeit der Molekularbiologie eingehen. Der Gedanke, daß sehr große molekulare Strukturen an den Prozessen des Lebens beteiligt sind, stammt schon von Kekulé. Er äußerte ihn in seiner bereits erwähnten Antrittsrede an der Universität Bonn<sup>[2]</sup>. Dabei berief er sich auf die Vorstellungen von Pflüger, daß „eine solche Molekularanhäufung ... durch fortwährende Umlagerung mehrwertiger Atome einen steten Wechsel der verknüpften Einzelmolekülen zeige, so daß sich das Ganze ... in einer Art von Leben befindet“. Später waren die Kolloidchemiker fasziniert von dem Gedanken, daß die zentrale Rolle ihres Faches in der Erklärung des Lebensprozesses bestehen könnte. Dies mag ein Zitat von Pauli demonstrieren<sup>[36]</sup>: „Über die Kolloidchemie der Eiweißkörper ginge dann der gerade Weg in jenes dunkle Gebiet, das der Forscher heute nur mit seiner stillen Sehnsucht berührt, wie ein fernes Land der Verheißung: die physikalische Chemie der lebendigen Substanz“. Ein ähnliches Gefühl drückte Staudinger aus; er schrieb in seinen „Arbeitserinnerungen“<sup>[23]</sup>, daß er sich als junger Mann vorgenommen hatte, „Chemie zu studieren, um besser in die Probleme der Botanik eindringen zu können“. Seinen Vortrag anlässlich der Verleihung des Nobel-Preises 1953 beschloß er mit Gedanken über Makromoleküle und Leben.

Viele experimentelle Methoden sind zweifellos gleichermaßen anwendbar für die Untersuchung von synthetischen Polymeren sowie von Proteinen und Nucleinsäuren, mit denen sich die Molekularbiologie befaßt. Sehen wir uns einmal an, wie sich das Konzept der Makromoleküle in diesen beiden Bereichen entwickelte.

Ähnlich wie die Chemie der synthetischen Polymere wurde die Proteinchemie lange Zeit von der Skepsis gegenüber der möglichen Existenz von sehr großen, kovalent verknüpften Molekülen beeinflußt; vor allem nachdem der große Emil Fischer<sup>[37]</sup> seine Zweifel geäußert hatte, daß es Proteine mit Molekulargewichten über 4000 gibt. Auch Svedberg ging erst dann von seiner vorgefaßten Meinung ab, Proteine seien ähnlich wie anorganische kolloidale Suspensionen Aggregate von kleinen Molekülen mit varia-

bler Teilchengröße, als er durch Untersuchungen mit seiner Ultrazentrifuge nachweisen konnte, daß Hämoglobin aus einzelnen Teilchen mit einem bestimmten Molekulargewicht besteht<sup>[38]</sup>. Svedberg erzählte später seinem Schüler B. G. Rånby, daß er, als er die Ultrazentrifuge entwickelte, nicht einmal von Staudingers Existenz gewußt habe. Aus den Untersuchungen der globulären Proteine mit ihrer festgelegten Sequenz von relativ vielen Comonomeren, ihrer im „nativen Zustand“ genau definierten Konformation und den Vorgängen bei der Denaturierung ergaben sich offenbar andere Probleme als bei Untersuchungen an Polystyrol oder Kautschuk. Aus kristallographischen Daten an synthetischen Polypeptiden erhielt man Aufschluß über die Struktur der  $\alpha$ -Helix<sup>[39]</sup> als eines der Strukturelemente der Proteine. Von Untersuchungen des Helix-Knäuel-Übergangs der Polypeptide in Lösung<sup>[40]</sup> erhofft man sich ein Verständnis der Prinzipien, nach denen die Kettenfaltung in globulären Proteinen vor sich geht. Ob dieser Weg erfolgreich ist, muß sich noch zeigen.

Von den Nucleinsäuren nahm man lange Zeit an, daß sie die Struktur eines Tetranucleotids haben<sup>[41]</sup>. Weil sie schwierig zu isolieren waren und dabei mehr oder weniger abgebaut wurden, hat man ihr hohes Molekulargewicht erst spät erkannt. Daher sprach Feulgen<sup>[42]</sup> 1935 vom „schlechten Ruf“ der DNA. Er wies nach, daß durch Einwirkung eines Enzyms ein gelbildendes Präparat „a“ in ein nicht gelbildendes Produkt „b“ umgewandelt werden kann. Eine Untersuchung dieser beiden Proben durch Ultrazentrifugation führte Schmidt und Levene<sup>[43]</sup> zu dem Schluß, daß das Präparat „a“ mit einem Molekulargewicht von 200 000–1 000 000 durch Feulgens Enzym zum Tetranucleotid depolymerisiert wurde. Aber was verstanden sie unter Depolymerisation? Selbst 1938 schrieben sie noch von der „dissociation of the tetranucleotides of high molecular weight to those of lower molecular weight“<sup>[44]</sup>. Damit war deutlich, daß sie die schweren Teilchen als lockere Aggregate ansahen. Erst die Untersuchung von Signer, Caspersson und Hammarsten<sup>[45]</sup>, die im selben Jahr herauskam, bewies die stäbchenartige Struktur der DNA-Teilchen.

All dies zeigt deutlich, daß die „Wechselwirkung“ zwischen den Polymerchemikern und denen, die Molekularbiologie betrieben, minimal war. Die meiste Zeit gingen sie getrennte Wege und wußten nur wenig voneinander.

Eingegangen am 26. Juni 1986 [A 605]  
Übersetzt von Frau Dr. Beate Pfannemüller, Freiburg

- [1] J. R. Partington: *A History of Chemistry*, Macmillan, London 1964.
- [2] A. Kekulé, *Nature (London)* 18 (1878) 210; R. Anschütz: *August Kekulé*, Verlag Chemie, Berlin 1929, Bd. 2, S. 903.
- [3] J. Gough, *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester* (2) I (1805) 288.
- [4] M. Faraday, *Quart. J. Sci. Arts* 21 (1826) 19.
- [5] T. Martin (Hrsg.): *Faraday Diary*, Bell, London 1932.
- [6] E. Simon, *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* 31 (1839) 265.
- [7] J. Blyth, A. W. Hofmann, *Ann. Chem. Pharm.* 53 (1845) 289.
- [8] M. Faraday, *Phil. Mag.* 66 (1826) 180.
- [9] M. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* 91 (1814) 149.
- [10] J. Berzelius, *Fortschr. Phys. Wissenschaft.* 6 (1827) 98; 11 (1832) 44; 12 (1833) 63.
- [11] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 2548.
- [12] M. Berthelot: *Lessons de chimie professées en 1864 et 1865*, Société Chimique de Paris, Paris 1866, S. 18–65 und 148–167.

- [13] A. V. Lourenço, *Ann. Chim. Phys.* (3) 67 (1863) 257.
- [14] C. A. Bischoff, A. von Hedenström, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 3431.
- [15] R. Anschütz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 273 (1893) 73; R. Anschütz, G. Schröter, *ibid.* 273 (1893) 97.
- [16] D. Vorländer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 280 (1894) 267.
- [17] M. Polanyi, *Naturwissenschaften* 9 (1921) 288.
- [18] M. Polanyi in P. P. Ewald (Hrsg.): *Fifty years of X-ray diffraction*, Oosthoek, Utrecht 1962, S. 631.
- [19] P. Karrer, C. Nägeli, *Helv. Chim. Acta* 4 (1921) 263.
- [20] H. Staudinger, *Schweiz. Chem. Z.* 3 (1919) 1–5, 28–33, 60–64.
- [21] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53 (1920) 1073.
- [22] S. S. Pickles, *J. Chem. Soc.* 97 (1910) 1085.
- [23] H. Staudinger: *Arbeitsmerinnerungen*, Hüthig, Heidelberg 1961.
- [24] C. Engler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 30 (1897) 2358.
- [25] C. Engler, J. Weissberg: *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*, Vieweg, Braunschweig 1904, S. 179.
- [26] L. Lautenschläger, *Dissertation*, Technische Hochschule Karlsruhe 1913.
- [27] J. Duclaux, E. Wollman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 27 (1920) 414.
- [28] L. Hock, *Z. Elektrochem.* 31 (1925) 404.
- [29] J. R. Katz, *Kolloid-Z.* 36 (1925) 300; 37 (1925) 19.
- [30] O. L. Sponsler, W. H. Dore, *Colloid Symp. Monogr.* 4 (1926) 174.
- [31] H. Mark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 2982.
- [32] H. Staudinger, H. Johner, H. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg, *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftsl.* 126 (1927) 425.
- [33] K. H. Meyer, H. Mark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 593, 1932, 1936, 1939.
- [34] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1931) 222.
- [35] H. Staudinger, *Z. Elektrochem.* 40 (1934) 434.
- [36] W. Pauli, *Kolloid-Z.* 3 (1908) 2.
- [37] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 1754.
- [38] T. Svedberg, *Kolloid-Z.* 51 (1930) 10.
- [39] L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37 (1951) 235, 241.
- [40] M. Sucki, S. Lee, S. P. Powers, J. B. Denton, Y. Konishi, H. A. Scheraga, *Macromolecules* 17 (1984) 148.
- [41] P. A. Levene, *J. Biol. Chem.* 40 (1919) 415; 48 (1921) 119.
- [42] R. Feulgen, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 227 (1935) 261.
- [43] G. Schmidt, P. A. Levene, *Science* 88 (1938) 172.
- [44] P. A. Levene, G. Schmidt, *J. Biol. Chem.* 126 (1938) 423.
- [45] R. Signer, T. Caspersson, E. Hammarsten, *Nature (London)* 141 (1938) 122.