

482. H. Staudinger: Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Br.]

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 23. September 1926; eingegangen am 18. Oktober 1926.)

Nachdem es der organischen Chemie gelungen ist, die Konstitution einer großen Zahl von wohl definierten Verbindungen aufzuklären, gewann man die Erkenntnis, daß gerade die wichtigsten Naturkörper, die Polysaccharide und die Eiweißstoffe, nach den bisherigen Methoden nicht endgültig erforscht werden können. Man kam so zu der Auffassung, daß es notwendig sei, den besonderen Charakter dieser Stoffe durch neue Anschauungen verständlich zu machen.

Welches sind nun die Besonderheiten dieser Verbindungen, die ihre Erforschung mit der in der organischen Chemie bisher üblichen Arbeitsweise erschweren?

Ein Teil dieser Stoffe, wie z. B. die Cellulose, ist gerade in solchen Lösungsmitteln völlig unlöslich, in denen sich ähnlich gebaute, einfache Verbindungen normal lösen. Dies führte früher dazu, dieselben als hochmolekular anzusehen, während man heute zu der Annahme neigt, daß in der krystallisierten Cellulose-Faser die einzelnen Elementarkörper durch besonders starke Gitterkräfte zusammengehalten werden.

Zu einer zweiten Gruppe dieser Stoffe gehören die wichtigsten natürlichen Kolloide; auch hier, wie z. B. bei der Stärke, fällt es auf, daß sie und ihre Derivate in solchen Lösungsmitteln kolloid löslich sind, in denen auf Grund der Zusammensetzung normale Löslichkeit erwartet wird. Deshalb wurde auch hier früher angenommen, diese Stoffe seien hochmolekular. Heute wird dagegen vielfach die Ansicht vertreten, in diesen Kolloiden lägen Assoziationen von relativ einfachen Grundmolekülen vor.

Die endgültige Konstitutions-Ermittlung dieser hochmolekularen Substanzen scheidet an dem Umstand, daß sich ihr Molekulargewicht nach den gebräuchlichen Methoden nicht bestimmen läßt. Denn die Konstitutions-Aufklärung im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre ist an die Kenntnis der Molekülgröße und der prozentualen Zusammensetzung gebunden. Sind diese Daten bekannt, dann liegen keine prinzipiellen Schwierigkeiten vor, die Bindungsweise der Atome im Molekül zu ermitteln, d. h. die Strukturformel aufzustellen.

Neue Gesichtspunkte treten dagegen bei den hochmolekularen Stoffen auf. Wenn man deren Besonderheiten erforschen will, so erscheint es nicht aussichtsvoll, direkt mit dem Studium der kompliziertesten unter ihnen zu beginnen. Man kann die Lage, in der wir uns heute in Bezug auf die Kenntnis dieser Körpergruppen befinden, mit der vergleichen, in der man in Bezug auf die Kenntnis der einfachen organischen Verbindungen am Anfang der Strukturlehre war. Damals mußte zum Ausbau der Strukturlehre die Konstitution der einfachsten synthetischen Produkte, wie der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Säuren, aufgeklärt werden, bevor man die Bearbeitung von Naturprodukten, wie von Kohlehydraten, Terpenen, Alkaloiden usw., in Angriff nehmen konnte.

So sollte auch heute an einfachen Beispielen, also an hochpolymeren Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Säuren, die Besonderheit des hochmolekularen Zustandes studiert werden; dann erst besteht Hoffnung, daß man mit den hier gemachten Erfahrungen die weit komplizierteren Fragen der Konstitutions-Aufklärung der Naturkörper lösen kann. Denn infolge der viel größeren Zahl von reaktionsfähigen Gruppen, die in diesen Verbindungen vorhanden sind, ist der Aufbau hier viel verwickelter als bei einfach gebauten Körpern, die allerdings meist synthetisch hergestellt werden müssen.

Bei solchen Verbindungen ist weiter in zahlreichen Fällen der monomere Körper, der Grundkörper, bekannt, der sich in das hochpolymere Produkt überführen läßt, und dieser ist häufig wieder durch Spaltungs-Reaktionen in den Grundkörper oder Derivate desselben zurückverwandelbar. Da die Struktur des monomeren Körpers natürlich genau bekannt ist, so besteht hier eher die Möglichkeit, den Polymerisations-Vorgang im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre zu erforschen, als bei Stoffen mit nur teilweise aufgeklärtem Grundkörper. Bei den wichtigen Naturkörpern kennen wir — abgesehen von einigen, durch Bergmann und Heß neuerdings bekannt gewordenen Fällen — solche Übergänge zwischen Monomeren und Polymeren nicht. Gerade auch aus diesem Grunde erscheint es mir wichtig, das Studium der jetzt zur Erörterung stehenden Fragen an einfachen, synthetisch hergestellten Produkten zu beginnen. Diese Gesichtspunkte führten dazu, seit einigen Jahren mit einer Reihe von Mitarbeitern Polymerisations-Vorgänge zu erforschen, wie sie in Tabelle I (S. 3021) angegeben sind.

Ganz besonders interessant sind dabei solche Beispiele, wie das Cyclopentadien, bei dem nicht ein, sondern mehrere hochmolekulare Polymerisationsprodukte erhalten werden können. Denn gerade dann zeigt sich deutlich die Notwendigkeit, genauer in die Konstitution derselben einzudringen und die Bindungsart der Einzelmoleküle nach der Kekulé'schen Strukturlehre zu erforschen. Anschauungen, daß durch über-molekulare Kräfte die Monomeren in den Hochpolymeren zusammengehalten seien, sind hier nicht anwendbar.

Die Untersuchung dieser einfachen Stoffe bestätigt in allen Fällen die Auffassung, daß in den hochpolymerisierten Produkten sehr viele Grundmoleküle durch normale Valenzen aneinandergelagert sind, daß man also Aufbau und Verhalten derselben durch Strukturformeln weitgehend wiedergeben kann.

Molekül-Begriff.

Da es sich bei diesen Hochpolymeren um typisch organische Verbindungen handelt, so müssen diese homöopolar gebauten Stoffe Moleküle bilden; nur sind diese im Vergleich mit den einfachen Verbindungen sehr groß, so daß für sie der Name „Makro-moleküle“ vorgeschlagen wurde. Dabei ist natürlich notwendig, genau zu definieren, was unter Molekül verstanden wird. Eine Reihe von Widersprüchen, die in der letzten Zeit bei der Bearbeitung dieses Gebietes entstanden sind, rührten vielfach daher, daß die Begriffe eine ganz verschiedene Deutung erfuhren. Für den Chemiker ist das Molekül die kleinste Menge, die die Verbindung mit allen ihren Eigenschaften charakterisiert. Diese ergibt sich aus dem chemischen Verhalten. Sie läßt sich weiter bei flüchtigen Stoffen durch Dampfdichte-Bestimmungen und bei normal löslichen nach der osmotischen Methode erkennen.

Tabelle I.

	Bearbeitet von
Styrol \rightleftharpoons Poly-styrole \downarrow Hexahydro-styrol \leftarrow Hydro-polystyrole	Wehrli ¹⁾ , Brunner ¹⁾ Geiger ¹⁾ , Huber ¹⁾
Isopren \rightleftharpoons Kautschuk \swarrow Guttapercha Amylen \leftarrow Hydro-guttapercha \leftarrow identisch \swarrow Hydro-kautschuk	Fritschi ¹⁾ , Geiger ¹⁾ , Huber ¹⁾
Phenyl-butadien \rightleftharpoons Poly-phenylbutadiene	Ashdown
Isobutylen \rightarrow Poly-isobutylene	Brunner ¹⁾
Cyclopentadien \rightleftharpoons Poly-cyclopentadiene	Brunson ¹⁾
Inden \rightleftharpoons Poly-indene	B. Ashdown, Schiemann
Anethol \rightleftharpoons Poly-anethole	Brunner ¹⁾
Vinylacetat \rightarrow Poly-vinylacetat \downarrow \uparrow Poly-vinylalkohol	Frey, Stark
Vinylbromid \rightarrow Poly-vinylbromid	Brunner ¹⁾
Acrylsäuren \rightarrow Poly-acrylsäuren \downarrow \uparrow Acrylester \rightleftharpoons Poly-acrylester	Urech ¹⁾
Formaldehyd \rightleftharpoons Poly-oxymethylene	Lüthy ¹⁾ , Johner ¹⁾ , Signer

Gerade die Übereinstimmung der Ergebnisse der chemischen und physikalischen Methoden führte dazu, den Molekül-Begriff in die Chemie einzuführen. Der Hinweis ist aber wichtig, daß bei einer großen Zahl wohldefinierter Verbindungen, vor allem bei schwerflüchtigen oder schwerlöslichen, Molekulargewichts-Bestimmungen nach den physikalischen Methoden überhaupt nicht ausgeführt worden sind; man hat lediglich auf Grund chemischer Reaktionen auf die Größe des Moleküls geschlossen, also sie durch Abbau oder Umwandlung in Stoffe von bekannter Zusammensetzung übergeführt. Einen ähnlichen Weg muß man bei der Erforschung der hochmolekularen Verbindungen einschlagen. Diese Stoffe sind also durch chemische Reaktionen derart zu verändern, daß man Umwandlungsprodukte mit bestimmbarem Molekulargewicht erhält. Auf Grund solcher Reaktionen können dann Rückschlüsse auf die Konstitution der Hochpolymeren selbst gezogen werden.

Dabei besteht allerdings zwischen einem einfachen, einheitlichen Stoff und einem Hochmolekularen ein wesentlicher Unterschied, dessen Nichtbeachtung

¹⁾ Dissertationen. Zürich 1923—1926.

hinderte, daß man hier den Molekül-Begriff anwandte. Bei einem einfachen, einheitlichen Stoff besitzen alle Moleküle gleiche Größe; die hochmolekularen Verbindungen setzen sich dagegen meist aus einem Gemisch von ähnlich gebauten, aber verschiedenen großen Molekülen zusammen. Eine Trennung in einheitliche Stoffe ist hier wegen der zu geringen Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht durchführbar. Wenn also bei diesen Hochpolymeren Molekulargewichte angegeben werden, so kann es sich nur um Durchschnittswerte handeln.

Solche Molekül-Gemische finden sich auch bei relativ niedermolekularen Verbindungen häufig in der Natur, z. B. in den Erdölen, in den Tanninen und Wachsen. Auch hier ist ja eine völlige Trennung trotz des viel einfacheren Baues nach den heutigen Methoden vielfach nicht möglich. Gerade bei den synthetisch dargestellten Hochpolymeren liegen immer solche Gemische vor, und daher ist es auch nicht oder nur sehr schwer möglich, sie krystallisiert zu erhalten; die Natur dagegen scheint in einigen Fällen einheitliche, große Moleküle aufzubauen, deren Anordnung in einem Krystall-Gitter erfolgen kann.

Wir stehen also vor der Aufgabe, durch chemische Bearbeitung in den Bau der Hochmolekularen einzudringen. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, wie man dadurch eine Konstitutions-Aufklärung im Sinne der Kekulé'schen Strukturchemie erreichen kann, und wie sich eine Vorstellung über die Durchschnitts-Molekülgröße gewinnen läßt²⁾. Wie bei den zwei Gruppen, den ganz unlöslichen Verbindungen und den kolloid löslichen, verfahren werden kann, soll an einigen Beispielen auseinandergesetzt werden.

Unlösliche, hochpolymere Verbindungen.

Vor einigen Jahren wurden mit M. Lüthy die Untersuchungen der Poly-oxymethylene und des Paraformaldehyds in Angriff genommen, Arbeiten, die dann von H. Johner und R. Signer fortgesetzt wurden; und zwar leitete dabei der Gedanke, daß diese Hochpolymeren gewissermaßen ein Modell für die Cellulose abgeben könnten. Es ist gerade hier notwendig, die Bindungsart der einzelnen Formaldehyd-Moleküle in den Polymeren festzustellen, da ja verschiedene, wohlcharakterisierte Poly-oxymethylen-Modifikationen durch Untersuchungen von Auerbach und Barschall bekannt geworden sind.

Wie schon früher mitgeteilt, erhält man durch Abbau mit Essigsäureanhydrid Einblick in ihre Konstitution. Durch Behandeln mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid wird das Polymere unter vorhergehender Entpolymerisation in Oxymethyldiacetat verwandelt. Sind nun in dem Poly-oxymethylen — entsprechend der obigen Annahme — eine große Zahl von Formaldehyd-Molekülen mit Hauptvalenzen gleichartig gebunden, so muß es gelingen, durch Anwendung einer unzureichenden Menge von Essigsäureanhydrid die Kette derart zu sprengen, daß dabei ein Gemisch von Poly-oxymethylen-diacetaten erhalten wird. Dies ist in der Tat der Fall; dieses Gemisch von Acetaten läßt sich durch physikalische Methoden weitgehend trennen; hauptsächlich bei den niederen Gliedern sind die Unter-

²⁾ Neuerdings soll die Röntgen-Methode dazu dienen, bei krystallisierten, hochpolymeren Stoffen die Molekülgröße festzulegen. Bei Niedermolekularen ist ein weitgehender Zusammenhang zwischen den Elementarbausteinen des Krystalls und den Molekülen vorhanden; bei den Hochmolekularen braucht das nicht der Fall zu sein.

Gemische vorliegen, deren durchschnittliches Molekulargewicht festgestellt wird. Je reiner die Fraktionen durch häufiges Umkrystallisieren erhalten werden, um so besser krystallisieren sie; es ist leicht verständlich, daß bei einheitlicher Substanz die Ausbildung eines Krystall-Gitters leichter erfolgt, als wenn verschiedenartige Moleküle vorliegen.

In gleicher Weise wurde von H. Johner durch Behandlung der Polyoxymethylene mit Methylalkohol und Schwefelsäure eine große Reihe Polyoxymethylen-dimethyläther hergestellt, von denen einige in folgender Tabelle angegeben werden.

Tabelle 3.
Tabelle der Oxymethylen-dimethyläther.

Formel $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_x \text{CH}_3$ CH ₂ -O-	Schmp. (°)	Zusammensetzung				Mol.-Gew.		Löslichkeit in Äther
		% CHO ₂		% CH ₂ -OH		ber.	gef.	
		ber.	gef.	ber.	gef.			
x = 6	31—34	79.6	79.7	28.3	—	226	233	sehr groß
x = 8	49—51	83.9	83.6	22.4	—	286	272	
x = 10	63—65	86.7	86.5	18.5	—	346	—	kontinuierlich abnehmend ↓ keine
x = 11	71—73	87.8	87.8	17.0	17.2	376	360	
x = 12	78—80	88.7	88.5	15.8	—	406	406	
x = 13	89—91	89.5	89.6	14.7	14.8	436	445	
x = 14	101—104	90.1	90.1	13.7	—	466	—	
x = 15	109—111	90.7	90.5	12.9	—	496	—	
γ-Poly-oxymethylen x = ca. 75	Sublimation bei 170°	98.0	97.9	2.4	1.7	2300	—	

Da diese Moleküle, die bis zu 22 Formaldehyde gebunden enthalten, Abbauprodukte der Poly-oxymethylene sind, muß der Schluß gezogen werden, daß die Poly-oxymethylene weit höher polymerisiert sind, und zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch, wenn man die physikalischen Eigenschaften dieser Poly-oxymethylen-Derivate mit denen des Poly-oxymethylens vergleicht.

Auf Grund dieser Auffassung läßt sich auch eine einfache chemische Erklärung für die Unterschiede des α-, β-, γ- und δ-Poly-oxymethylens von Auerbach und Barschall geben. Der käufliche Paraformaldehyd ist ein Poly-oxymethylen-Hydrat, ebenso auch das α-Poly-oxymethylen; beide unterscheiden sich durch den Polymerisationsgrad: das α-Poly-oxymethylen ist viel wasser-ärmer, enthält also mehr Formaldehyd-Moleküle polymerisiert. Das β-Poly-oxymethylen, das aus konzentrierten Formaldehyd-Lösungen durch Fällen mit viel konz. Schwefelsäure hergestellt wird, ist ein Schwefelsäure-ester dieses Poly-oxymethylen-Hydrates, und auf diesen Schwefelsäure-Gehalt sind die eigentümlichen

Eigenschaften dieser Modifikation zurückzuführen. Das γ -Poly-oxymethylen, bei dessen Herstellung Methylalkohol zugegen sein muß, ist als ein Poly-oxymethylen-dimethyläther aufzufassen. Es gehört also als formaldehyd-reiches Endglied zu der Reihe der oben beschriebenen Methyläther. Auch der entsprechende Äthyläther läßt sich herstellen. Die geringe Reaktionsfähigkeit letzterer Modifikation hängt mit dem Ersatz der Hydroxyl-Gruppe durch die Äther-Gruppe zusammen; auch bei einfachen Verbindungen sind ja bekanntlich die Äther beständiger als die entsprechenden Alkohole.

Bei der Bildung des δ -Poly-oxymethylens endlich, das durch lange Behandlung der γ -Modifikation mit kochendem Wasser erhalten wird, ist an einigen Stellen des großen Moleküls eine Umlagerung der leicht spaltbaren C—O—C—O-Bindung in die beständigere O—C—C—O-Bindung eingetreten. Durch Abbau können daraus nämlich Glyoxal-Derivate hergestellt werden, und die besonderen Eigenschaften dieser Modifikation, z. B. die Schwerflüchtigkeit, finden durch die unten angegebene Formel eine Erklärung. So zeigen diese Beispiele, daß früher unverständliche Unterschiede dieser Modifikationen durch einfache chemische Formeln erklärt werden können.

Formeln der Poly-oxymethylen-Derivate.

Bezeichnung	Formel
α	$\text{H—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—H}$
β	$\text{HSO}_3\text{—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—H}$
γ	$\text{CH}_3\text{—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—CH}_3$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—C}_2\text{H}_5$
δ	$\text{CH}_3\text{—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \end{array} \right]_y \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—CH}_3$
Acetate	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\left[\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—} \right]_x \overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH}_3$

Von weiteren unlöslichen Hochpolymeren wurde das Poly-vinylbromid untersucht, aus dem von M. Brunner durch Behandlung mit

Zinkdiäthyl ein hochpolymerer Kohlenwasserstoff hergestellt werden konnte, dessen Molekulargewicht sich nach der osmotischen Methode bestimmen ließ; dies führte zu dem Ergebnis, daß im polymeren Vinylbromid mindestens 50 Grundmoleküle polymerisiert vorliegen.

Zu einem ganz anderen Resultat führte die Untersuchung H. A. Brusons über das unlösliche Poly-cyclopentadien; dieses läßt sich neben einer Reihe von löslichen Polymerisationsprodukten durch Erhitzen von Cyclopentadien herstellen. Vergleicht man die physikalischen und chemischen Eigenschaften der löslichen Polymerisationsprodukte, deren Molekulargewicht bestimmbar ist, mit denen des unlöslichen Poly-cyclopentadiens, so ergibt sich, daß dort nur ein Polymerisationsgrad von 6 angenommen werden muß, um seine Eigenschaften zu erklären. Auch die Bindungsart der einzelnen Cyclopentadien-Moleküle in diesen unlöslichen Cyclopentadienen läßt sich bestimmen, sie ist gemäß folgender Formel:

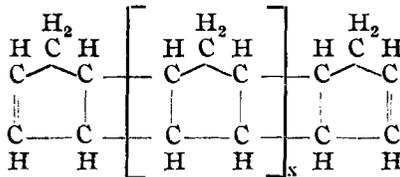
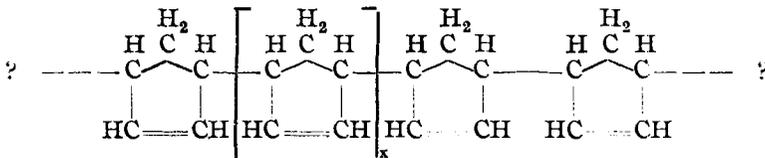


Tabelle 4.

Formel	Mol.-Gew.		Schmp. (°)	Sdp.	Löslichkeit in organ. Lösungs- mitteln	Reaktions- fähigkeit	
	ber.	gef.					
Cyclopentadien	[C ₅ H ₆]	66		-85	32°, 760 mm	mischbar	sehr reaktionsfähig ↓ sehr reaktionsträg
Di-cyclopentadien . .	[C ₅ H ₆] ₂	132		32	170°, 760 mm	sehr leicht	
Tri-cyclopentadien .	[C ₅ H ₆] ₃	198	198	60	110°, 3 mm	leicht	
Tetra-cyclopentadien	[C ₅ H ₆] ₄	264	268	190	160°, 1 mm	schwer	
Penta-cyclopentadien	[C ₅ H ₆] ₅	330	322	270	zersetzt	sehr schwer	
Poly-cyclopentadien .	[C ₅ H ₆] _x (x = 6)	—	—	373		unlöslich	

In einem auf andere Weise, nämlich aus Cyclopentadien durch Einwirkung von Polymerisationsmitteln wie Zinntetrachlorid, hergestellten, kolloid-löslichen Poly-cyclopentadien ist der Polymerisationsgrad ein höherer — mindestens 20—, und auch die Bindungsart der einzelnen Moleküle eine andere. Dieses zur Gruppe der Hemi-kolloide gehörende Produkt hat wahrscheinlich folgende Formel:



Molekül-Gitter und hochpolymere Gitter.

Es ist also auch bei organischen Stoffen, die nur im festen Zustand bekannt sind, möglich, etwas über die Mindestgröße des Moleküls auszusagen.

Die Moleküle sind eben auch im festen Zustand gewissermaßen präformiert. Dies zeigt das Beispiel des Formaldehyds; außer den verschiedenen Polyoxymethylen-Modifikationen existiert ein festes Tri- und Tetra-oxymethylen, und schließlich ist bei tiefer Temperatur auch der monomere Formaldehyd eine feste Substanz. Es hängt also nur von der Größe und dem Bau der Moleküle ab, ob sie so stark flüchtig oder löslich sind, daß man eine Molekulargewichts-Bestimmung nach den normalen Methoden vornehmen kann.

Auffallend ist, daß die Poly-oxymethylene trotz ihres hohen Polymerisationsgrades typisch kristallisiert sind, denn sie geben ein sehr deutliches Röntgendiagramm nach der Debye-Scherrer-Methode³⁾. Weiter sind sie doppelbrechend.

Bei den Poly-oxymethylenen könnte man also wie bei der kristallisierten Cellulose sagen, der Molekül-Begriff verliere seine Bedeutung, und sehr starke Gitter-Kräfte zwischen den einzelnen Individualgruppen, dem Formaldehyd, bewirkten die Unlöslichkeit und Nicht-flüchtigkeit des Polymeren. Diese Auffassung ist aber nur dann zutreffend, wenn man hier Gitter-Kräfte von der Größenordnung von Hauptvalenzen annimmt; denn ein Krystall von monomerem Formaldehyd baut sich aus der gleichen Individualgruppe auf. Von den kristallisierten Poly-oxymethylenen unterscheidet er sich dadurch, daß die Gitter-Kräfte zwischen den Individualgruppen eine ganz andere Größenordnung haben, nämlich die von Kräften, wie sie sonst sich beim Aufbau von Krystallen aus Molekülen betätigen. Ein Krystall von monomerem Formaldehyd wird daher leicht in eine normal disperse Lösung überzuführen sein, währenddem dies bei den Poly-oxymethylenen nur unter Bedingungen erreicht werden kann, die eine Entpolymerisation, also eine Sprengung der Hauptvalenzen, herbeiführen; also beim Einwirken von Lösungsmitteln bei ca. 160°.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei festen, kristallisierten, organischen Verbindungen zwei Gruppen möglich sind: bei den einen baut sich der Krystall aus Einzelmolekülen auf, die durch über-molekulare Valenzkräfte zusammengehalten werden; diese besitzen eine andere Größenordnung als die chemischen Hauptvalenzen. Es ist ein Molekül-Gitter ausgebildet, wie es beim kristallisierten, monomeren Formaldehyd und auch beim Tri- und Tetra-oxymethylen der Fall sein muß. In einem 2. Typus sind die Gitter-Kräfte, die sich zwischen den einzelnen Individualgruppen betätigen, gleich den chemischen Hauptvalenzen, und, chemisch gesprochen, liegt dann eine hochpolymerisierte Substanz vor. Hierfür sind die Poly-oxymethylene, Cellulose und schließlich Diamant und Graphit Beispiele. Eine Unterscheidung, ob „Molekül-Gitter“ mit „Krystallvalenz-Gitterkräften“ oder „hochpolymere Gitter“ mit „Hauptvalenz-Gitterkräften“ vorliegen, wird sich in vielen Fällen schwer treffen lassen, da Übergänge vorhanden sind; es hängt vielfach von den Gesichtspunkten ab, unter denen der Stoff bearbeitet wird, ob man von Gitter-Kräften oder Hauptvalenzen spricht. Der Krystallograph wird sich häufig mit dem Ausdruck „Gitter-Kräfte“ begnügen können, während der Chemiker erforschen muß, ob diese den Wert von Krystall- oder Hauptvalenzen haben.

³⁾ Nach Versuchen von J. Hengstenberg im Physikalischen Universitäts-Laboratorium in Freiburg i. B.

Würde man die Chemie der Poly-oxymethylene in der Regel nur bei 160° erforschen, so würde dieser Stoff uns als ein außerordentlich labiles Gebilde erscheinen, und wir würden im Zweifel sein, ob wir Haupt- oder Krystallvalenz-Gitterkräfte anzunehmen haben.

Der Unterschied zwischen den beiden Arten von Gitter-Kräften zeigt sich deutlich am Beispiel des festen Kohlendioxyds und des Siliciumdioxyds. Das feste Kohlendioxyd ist ein Molekül-Gitter, bei dem die einzelnen Kohlendioxyd-Moleküle durch Krystall-Valenzkräfte zusammengehalten werden. Bei dem Siliciumdioxyd sind dagegen die Gitter-Kräfte den Hauptvalenzen gleich, und in chemischem Sinne ist das Siliciumdioxyd ein hochpolymerer Stoff.

Das monomolekulare Siliciumdioxyd müßte wie das Kohlendioxyd leicht flüchtig und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sein. Aus dem Unterschied der Bildungswärme des Kohlendioxyds (96 Cal) und des Siliciumdioxyds (195 Cal) kann geschlossen werden, daß das monomolekulare Siliciumdioxyd sich mit einer Wärmetönung von 80—100 Cal polymerisiert. Dementsprechend ist das Polymere, z. B. der Quarz, außerordentlich beständig und erst bei hoher Temperatur entpolymerisierbar. Der monomere Formaldehyd, der dem Kohlendioxyd entspricht, geht mit einer relativ geringen Wärme-Entwicklung, die auf 12 Cal geschätzt werden kann (nach Wartenberg), in das polymere Produkt über. Das Poly-oxymethylen ist mit dem Quarz usw. in Parallele zu setzen, nur ist es viel leichter als dieser entpolymerisierbar. Bei der relativ reaktions-trägen organischen Verbindung sind weiter das Monomere und auch das Polymere herzustellen, während das gasförmige Siliciumdioxyd infolge viel zu großer Labilität wohl nie bei gewöhnlicher Temperatur zu fassen ist. Von den Poly-oxymethylenen leiten sich die oben angeführten Poly-oxymethylen-Derivate ab; von dem Siliciumdioxyd die Polykieselsäuren. Dies zeigt ebenfalls die Notwendigkeit der Annahme, daß hier polymere Stoffe vorliegen.

Der Molekül-Begriff tritt allerdings hier außerordentlich verändert von der ursprünglichsten Fassung auf; da die Moleküle mit den Krystallen identisch sind, können die kleinsten Mengen, die die chemischen Eigenschaften charakterisieren, hier nicht scharf angegeben werden. Mit einer Veränderung des Krystalls, z. B. mit seiner Verkleinerung, ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften allmählich, allerdings in minimaler Weise; streng genommen, haben wir hier eine Unzahl von Molekülen mit einer Unzahl von chemischen Eigenschaften. Die Reaktionen solcher Stoffe, die ein hochpolymeres Gitter haben, werden dementsprechend mit der Größe der Krystalle variieren und speziell von der Beschaffenheit der Oberfläche weitgehend abhängen. Hier ist das Gebiet, wo sich die topochemischen Reaktionen Kohlschütters bemerkbar machen. Diese werden wir also dann antreffen, wenn hochpolymere Gitter vorhanden sind, wenn also Makromoleküle vorliegen. Dagegen werden bei festen Substanzen, die Molekül-Gitter besitzen, wie beim festen Kohlendioxyd, beim festen monomeren Formaldehyd, Trioxymethylen solche Unterschiede in dem Verhalten nicht vorhanden sein, da hier die chemischen Reaktionen durch die Einzelmoleküle bedingt sind, und da Krystall-Valenzkräfte, die die einzelnen Moleküle zusammenhalten, im Vergleich zu den chemischen Valenzkräften innerhalb der Moleküle nicht in Betracht kommen.

Auf Grund dieser Vorstellungen kann man nun versuchen, sich ein Bild über die Konstitution der Cellulose⁴⁾ nach den neueren Arbeiten von Heß und Bergmann zu machen. In der Cellulose liegt ein polymerisierter

⁴⁾ Diskussions-Bemerkung zum Vortrag von K. Heß auf der Naturforscher- und Ärzte-Tagung in Düsseldorf.

Anhydro-zucker vor, der durch Gitter-Kräfte im Krystall zusammengehalten wird, die Hauptvalenzen entsprechen. Nur kann man heute infolge der Unkenntnis dieses monomeren Anhydro-zuckers über die Bindungsart der Individualgruppen nichts aussagen.

Die Acetyl-cellulose läßt sich nach den Heßschen Untersuchungen in verdünnten Lösungen monomer lösen. Gerade diese Beobachtungen werden als Beweis für die Assoziations-Theorie angesehen, also dafür, daß in den Polysacchariden die Grundmoleküle nicht durch normale Valenzen gebunden sind. Nach der oben skizzierten Anschauung ist die Bindung der einzelnen Grundelemente im Cellulose-acetat derart locker, daß eine Entpolymerisation bei genügender Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Der Zustand, in dem sich das Poly-oxymethylen bei 160° befindet, tritt beim Cellulose-acetat bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Beobachtungen von Heß scheinen also nicht in Widerspruch mit denen über das Poly-oxymethylen zu stehen; nur ist es infolge des einfachen Baues des Formaldehyds heute schon möglich, den Vorgang seiner Polymerisation durch eine Formel auszudrücken, während dieses in der Polysaccharid-Chemie bis jetzt nicht zu erreichen ist. Dies wird wohl auch so lange nicht gelingen, als man nicht eine genaue Kenntnis der monomeren Anhydro-zucker besitzt.

Kolloid lösliche, hochmolekulare Stoffe.

I. Einteilung der organischen Kolloide.

Die organischen Kolloide lassen sich in einige Gruppen einteilen. Zu einer gehören die Kolloide, bei denen das Kolloid-Teilchen durch Assoziation einer größeren Anzahl von einzelnen Molekülen gebildet wird; die Kräfte, die den Zusammenhalt der Teilchen bewirken, sind also von der Größenordnung der Gitter-Kräfte, die die Moleküle im Krystall zusammenhalten. Bei diesen Kolloiden ist durch Änderung des Lösungsmittels eine niedermolekular-disperse Lösung möglich, und die kolloide Lösung kann sich nur dann bilden, wenn diese normale Löslichkeit nicht vorhanden ist. Bei chemischen Umwandlungen betätigen sich die Moleküle so, daß bei Überführung in Derivate der Kolloid-Charakter meist verloren geht. Die zu dieser Gruppe gehörenden Stoffe sollen als Assoziations-Kolloide bezeichnet werden. Hier sind die kolloiden Lösungen von Zucker in Benzol, von Kohlenwasserstoffen in Wasser, weiter die wäßrigen Lösungen von Seifen und Farbstoffen zu nennen. Es gehören also sowohl lyophile wie lyophobe Kolloide der früheren Einteilung hierher.

Bei einer weiteren Gruppe von Kolloiden sind die Kolloid-Teilchen mit den Molekülen identisch, eine weitere Unterteilung derselben ist nicht mehr vorhanden.

Die hochmolekularen organischen Stoffe, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, könnten mechanisch in eine so fein disperse Verteilung gebracht werden, daß in geeigneten Flüssigkeiten eine kolloide Lösung resp. Suspension erhalten würde. Es wären dies lyophobe Kolloide oder *Suspensioide*, die aus Krystall-Bruchstückchen bestehen; derartige Kolloide sind kaum untersucht. Es gehörten hierher kolloide Suspensionen von Graphit oder Diamant in einer beliebigen Flüssigkeit; solche wären auch von Poly-oxymethylenen denkbar.

Viel wichtiger ist in dieser Gruppe eine große Zahl von Kolloiden, die lyophilen Charakter haben, und bei denen man ebenfalls an-

nehmen muß, daß das Kolloid-Teilchen mit den Molekülen, den Makromolekülen, identisch ist. Es sind dies die Eukolloide, zu denen Kautschuk und — meines Erachtens auch — die Polysaccharide und die Eiweißstoffe und weiter eine große Zahl von synthetischen Produkten gehören. Auch organische Säuren, Basen oder Salze können eukolloid sein, wenn das Anion oder das Kation sehr hochmolekular ist.

Verwendet man zur Erforschung dieser Eukolloide die eingangs erwähnten, einfachen, synthetischen Hochpolymeren, von denen auch die Monomeren bekannt sind, so fällt auf, daß die Polymeren gerade in solchen Lösungsmitteln kolloid löslich sind, in denen die Monomeren sich normal dispers lösen. Hochpolymere Kohlenwasserstoffe lösen sich also in Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten, nicht aber in Wasser oder Alkohol. Hydroxylhaltige Hochpolymere, wie hochpolymere Alkohole und Säuren, bilden dagegen in Wasser kolloide Lösungen, nicht dagegen in organischen Solvenzien. Die Affinitätskräfte, die zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff bestehen, und die bei niedermolekularen Stoffen eine normale Löslichkeit herbeiführen, müssen auch zwischen den Makromolekülen und dem Lösungsmittel bestehen, und bewirken hier kolloide Lösung. Bei den Eukolloiden sind zum Unterschied von den Assoziations-Kolloiden niedermolekulare Lösungen auch bei beliebigem Wechsel des Lösungsmittels nicht zu erreichen.

Da die Kolloid-Teilchen Moleküle darstellen, so bleibt nach chemischen Umsetzungen der Kolloid-Charakter auch in den Derivaten erhalten, sofern nicht mit den chemischen Eingriffen ein Abbau verbunden ist. Da die Labilität von Molekülen bekanntlich mit ihrer Größe bedeutend zunimmt, so erfolgt natürlich außerordentlich leicht eine Zersetzung dieser großen Moleküle. Es sei auch hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei diesen Eukolloiden die Moleküle, also die Kolloid-Teilchen, ungleich groß sind, so daß nur Durchschnitts-Molekulargewichte angegeben werden können. Bei den Hochpolymeren ist dabei eine große Zahl von verschiedenen Produkten möglich, die sich in der Größe des Polymerisations-Grades unterscheiden, und damit ändern sich, allerdings in sehr geringer Weise, auch die chemischen und die physikalischen Eigenschaften der Polymeren. Bei Assoziations-Kolloiden werden die Eigenschaften durch das kleine Molekül bedingt und können nicht variieren.

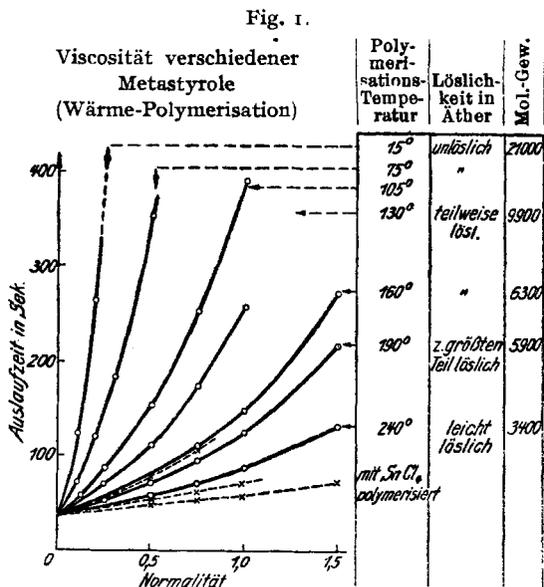
Die Auffassung, daß in den Eukolloiden die Kolloid-Teilchen mit den Molekülen identisch sind, wurde durch Untersuchungen an einer Untergruppe von Eukolloiden, den Hemi-kolloiden, wesentlich gestützt. Als Hemi-kolloide werden dabei Produkte bezeichnet, die wie die Eukolloide nicht aus einheitlichen Molekülen, sondern aus Molekül-Gemischen bestehen; die Eigenschaften derselben können deshalb je nach dem Durchschnitts-Molekulargewicht beträchtlich variieren. Zum Unterschied von den Eukolloiden geben diese Hemi-kolloide relativ niederviscose Lösungen, und weiter wird deren Viscosität durch Erhitzen und Einwirkung von Reagenzien nicht oder nur wenig beeinflußt. Die Hemi-kolloide bestehen eben aus viel kleineren Molekülen als die Eukolloide und sind deshalb viel stabiler. Das Durchschnitts-Molekulargewicht derselben liegt bei einer Reihe bisher untersuchter Kohlenwasserstoffe zwischen 2000 und 10000; es läßt sich also nach den üblichen Methoden bestimmen.

Eine scharfe Grenze zwischen Hemi-kolloiden und Eukolloiden ist natürlich nicht vorhanden, beide Gruppen sind durch Übergänge verbunden.

II. Hemi-kolloide.

Die Hemi-kolloide lassen sich durch Polymerisation der Monomeren unter bestimmten Bedingungen herstellen. Besonders interessant ist das Beispiel des Styrols, das bei tiefer Temperatur ein eukolloides Polymerisationsprodukt liefert, das hochviscose Lösungen gibt, während in der Wärme Hemi-kolloide entstehen, die niederviscose Lösungen liefern. Eine genauere Untersuchung dieser Produkte von M. Brunner und S. Wehrli ergab, daß bei Stoffen von verschiedenem Polymerisationsgrad die Löslichkeit, der Schmelzpunkt und die Viscosität der Lösung mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht in einem Zusammenhang stehen, und zwar haben die leichtlöslichen Produkte, die niederviscose Lösungen geben, ein geringeres Durchschnitts-Molekulargewicht als die schwerlöslichen Produkte, die höher viscose Lösungen liefern.

Wie folgende Tabelle zeigt, entstehen bei der Polymerisation des Styrols in der Wärme Hemi-kolloide mit um so geringerem Durchschnitts-Molekulargewicht je höher die Temperatur ist, bei der die Polymerisation vorgenommen wird, also je rascher die Polymerisation verläuft. Durch Katalysatoren, wie Zinntetrachlorid, erfolgt schon in der Kälte sehr rasche Polymerisation; man erhält hier ein Hemi-kolloid von dem gleichen Molekulargewicht wie bei der Polymerisation bei 270°. Der Katalysator hat darnach auf die Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur den gleichen Einfluß, wie eine beträchtliche Temperatur-Steigerung.



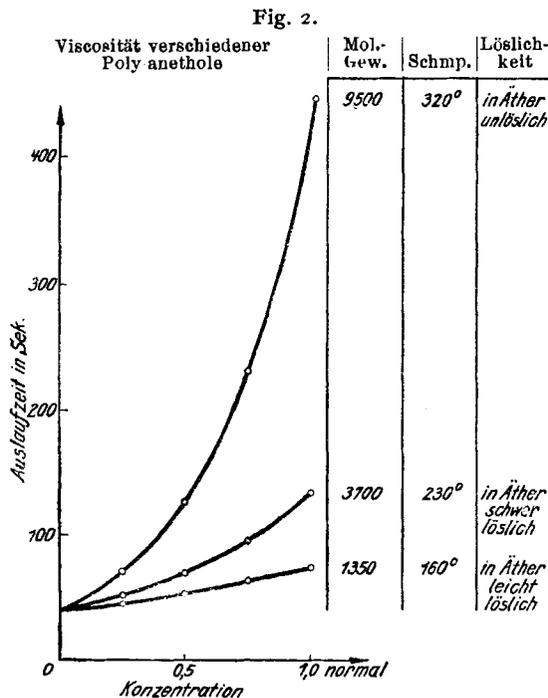
Ein Gemisch von hemi-kolloiden Polystyrolen, wie es sich mittels Zinntetrachlorid erhalten läßt, kann durch Behandeln mit Lösungsmitteln in verschiedene Fraktionen zerlegt werden; diese lassen sich, außer durch Löslichkeit und Schmelzpunkt, durch Viscosität der Lösung und Molekulargewicht charakterisieren.

Tabelle 5.
Eigenschaften der Poly-styrol-Fractionen.

Eigenschaften	Fraktionen						Unfraktioniertes Gemisch
Mol.-Gew.	1100	3000	5300	7600	13000	2600	
Polymerisationsgrad ..	11	29	51	73	125	25	
Schmelzpunkt (°)	80—100	111—140	120—150	125—160	135—170	105—150	
Viscosität*)	60	80	102	129	193	94	
Löslichkeit in Petrol- äther	leicht löslich	leicht löslich	teilweise löslich	teilweise löslich	un- löslich	teilweise löslich	

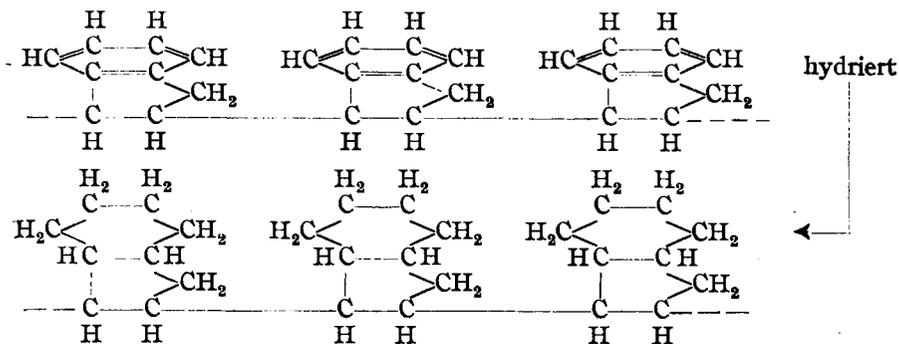
*) Die Zahlen bedeuten Auslaufzeiten in Sekunden in einem Ostwaldschen Viscosimeter. Auslaufzeit von Benzol = 34''.

Als weiteres Beispiel für den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht, auf den schon Berl bei Untersuchungen über Nitro-cellulose hingewiesen hat, seien die Versuche mit Poly-indenen und Poly-anetholen angeführt, beides Hemi-kolloide, die aus den Monomeren durch Behandeln mit Katalysatoren wie Zinntetrachlorid zu erhalten sind.



Wenn diese Polymerisationsprodukte, bei denen 20—100 Einzelmoleküle polymerisiert vorliegen, den Molekülen resp. Molekül-Gemischen niedermolekularer Substanzen in Parallele zu setzen sind, so muß bei chemischen Umsetzungen, die keinen Abbau herbeiführen, die Durchschnitts-Molekül-

größe erhalten bleiben. Es gelang G. Schiemann bei Poly-inden-Gemischen von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht den Beweis hierfür zu bringen. Diese Poly-indene lassen sich mit Wasserstoff bei 270° mit Nickel als Katalysator hydrieren und in Hexahydro-polyindene überführen.



Diese Hydrierungsprodukte besitzen den Charakter von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, resp. Cycloparaffinen, und zeichnen sich, wie eine besondere Untersuchung ergab, durch eine große Stabilität aus, so daß die hydrierten Kohlenwasserstoffe ohne Zersetzung auf Temperaturen bis 300° erhitzt werden können. Wird also die Hydrierung der Poly-indene genügend rasch vorgenommen⁵⁾, so erhält man Hydro-polyindene von ungefähr dem gleichen Durchschnitts-Molekulargewicht wie die Ausgangskörper. Löslichkeit und Viscosität der Lösungen der Hydrierungsprodukte entsprechen ungefähr denen der Ausgangsprodukte, wie folgende Tabellen zeigen.

Tabelle 6.
Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol.

	I und Ia		II und IIa		III und IIIa		IV und IVa	
	Gemisch	Mol.-Zahl	mit höchster Viscosität		mit mittl. Viscosität		mit kleinster Viscosität	
			Mol.-Gew.	Mol.-Zahl	Mol.-Gew.	Mol.-Zahl	Mol.-Gew.	Mol.-Zahl
Polyinden	3900	34	6000	52	3400	29	2100	18
„	3900	34	6300	54	3500	30	2200	19
„	3900	34	6200	53	—	—	2300	20
Zersetzungs-Punkt	240°		270°		245°		215°	
Hydro-polyinden	4000	33	6000	50	3200	26	2500	21
„	4300	35	5600	46	3600	29	2700	22
„	4000	33	4700	39	3700	30	2500	21
Zersetzungs-Punkt	260°		260°		240°		230°	

Durch diese Umwandlung von Poly-indenen mit einem bestimmten Durchschnitts-Molekulargewicht in Hexahydro-polyindene der gleichen Größenordnung ist der Beweis geliefert,

⁵⁾ Die Hydrierung ist dabei nicht vollständig.

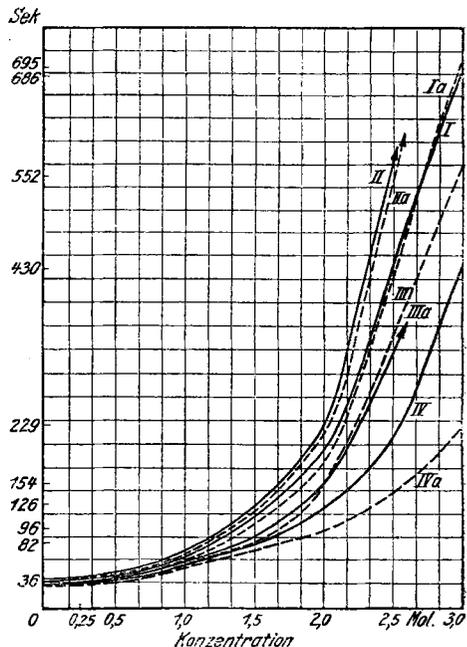
daß die Moleküle ohne Veränderung der Größe in Reaktion treten; es sind also in diesen Polymeren die Monomeren durch Hauptvalenzen gebunden. Die geschilderte Hydrierung der Polyindenen-Gemische kann mit der eines Steinkohlen-Benzins zu den entsprechenden Hexahydro-benzol-Derivaten verglichen werden; dabei erfolgt natürlich keine Änderung der Durchschnitts-Molekülgröße.

Nachdem so festgestellt ist, daß die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen durch normale Valenzen erfolgt, erhebt sich die zweite und schwerer zu beantwortende Frage, wie das Molekül abgegrenzt ist. Bei einer gleichmäßigen Anordnung von 20 bis 100 Styrol-Molekülen könnten am Ende freie Valenzen vorhanden sein (Formel I). Dies ist hier sicher nicht der Fall, da die 3-wertigen Kohlenstoffatome am Ende einer solchen Kette noch leicht nachweisbar sein müßten. Es wurde anfangs vermutet, daß, wie bei den Poly-oxymethylenen, die freien Endvalenzen durch eine andere Gruppe ersetzt wären, z. B. durch Chlorwasserstoff, falls die Darstellung des Hemi-kolloides mit Zinntetrachlorid als Katalysator erfolgt (Formel II). M. Brunner und A. A. Ashdown konnten aber den sicheren Beweis führen, daß beim Polyinden und Poly-styrol dies nicht der Fall ist. Es besteht weiter die Möglichkeit, daß der Polymerisations-Vorgang durch eine regelmäßige Anlagerung eines

Moleküls an ein zweites unter Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt. Die Moleküle sollten dann am Ende eine Doppelbindung besitzen (Formel III), die sich allerdings beim Poly-styrol nicht nachweisen ließ; natürlich sind die experimentellen Schwierigkeiten außerordentlich groß, in einem Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht von ca. 3000 eine einzige Doppelbindung zu erkennen. Es könnten aber auch die Endvalenzen sich unter Ringschluß absättigen; in diesen Polymeren lägen so Gemische von 40—200-gliedrigen Ringen vor (Formel IV)⁶⁾.

⁶⁾ Nach den Untersuchungen L. Ruzickas über die Baeyer'sche Spannungs-Theorie ist es wahrscheinlich, daß dieselbe für Ringe mit höherer Gliederzahl keine Gültigkeit mehr besitzt; daher erscheint das Entstehen und die Beständigkeit solcher hochgliedriger Ringsysteme durchaus möglich.

Fig. 3.



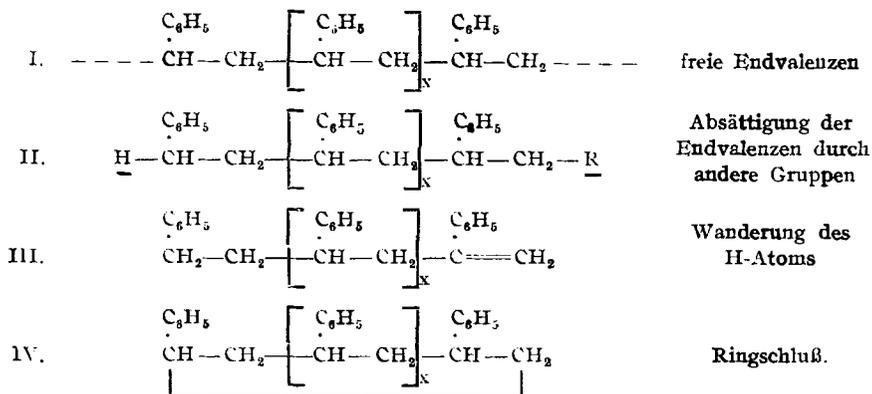
Viscositäten der Polyindene
und ihrer Hydrierungsprodukte

I und Ia Polyindengemisch $M \infty 4000$

II und IIa $M \infty 6000$

III und IIIa $M \infty 3500$

IV und IVa $M \infty 2000$



Wie die Hemi-kolloide in Bezug auf die Endvalenzen konstituiert sind, läßt sich heute nicht entscheiden. Eine Lösung dieser Frage ist nicht nur für die definitive Konstitutions-Aufklärung dieser Produkte von Bedeutung, sondern auch für die Erforschung der Eukolloide, weil nur dann sich der Übergang von den Eukolloiden in die Hemi-kolloide beurteilen läßt.

Aus einem solchen Gemisch von Hemi-kolloiden einheitliche Produkte zu isolieren, dürfte außerordentlich schwer sein, weil die physikalischen Eigenschaften der benachbarten Glieder keine so großen Unterschiede zeigen, daß auf Grund derselben eine Trennung durchzuführen ist. Es läßt sich aber voraussehen, daß, wenn durch eine fortdauernde Fraktionierung reinere Produkte hergestellt werden, dann das Krystallisationsvermögen zunimmt, so daß, wenn es gelingt, einheitliche Verbindungen zu isolieren, diese voraussichtlich zur Krystallisation gebracht werden können.

III. Über die Eukolloide.

Die Eukolloide unterscheiden sich von den Hemi-kolloiden, wie angeführt, dadurch, daß ihre Lösungen durch Erhitzen und durch Einwirkung von Reagenzien leicht verändert werden. Solche eukolloide Stoffe liegen hauptsächlich in den Naturprodukten, den Eiweißstoffen und den Polysacchariden, vor. Auch Kautschuk bildet hochviscose Lösungen; die kolloiden Lösungen von Guttapercha sind viel weniger viscos als gleich konzentrierte von Kautschuk, sie besitzen aber noch eukolloiden Charakter. Synthetische Produkte, die eukolloide Lösungen geben, sind nur wenige bekannt, und aus ihrem allgemeinen Verhalten läßt sich voraussehen, daß eukolloide Stoffe durch Synthese nur dann zu erwarten sind, wenn die Polymerisation eines Monomeren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysatoren erfolgt. Die bei höherer Temperatur oder mit Hilfe von Katalysatoren hergestellten Hochpolymeren haben dagegen hemi-kolloiden Charakter. Außerordentlich hochviscose Lösungen gibt so z. B. ein Poly-styrol, das durch jahrelanges Stehen in der Kälte entstanden ist. Auch Acrylsäure und Acrylsäure-ester gehen in Hochpolymere mit eukolloidem Charakter über.

Um in die Konstitution dieser Stoffe, die diese eigentümlichen Lösungen bilden, einzudringen, ist für die Untersuchung als besonders einfacher Fall das Poly-styrol geeignet; denn hier kennt man auch die hemi-kolloiden Polystyrole, die sich bei höherer Temperatur und mit Hilfe von Katalysatoren

bilden. Man sieht daraus, daß das bei tiefer Temperatur hergestellte Hochpolymere andere stoffliche Eigenschaften hat als diese Hemi-kolloide, mit andern Worten, daß es eine andere Konstitution haben muß. Zudem ist dieses Produkt rein herzustellen, Verunreinigungen von Fremdkörpern, die die Viscosität beeinflussen können, kommen hier nicht in Betracht; so kann dieser Stoff mit Vorteil angewandt werden, um die analogen Erscheinungen des Kautschuks zu studieren, dessen Reinigung so schwierig ist, daß man nicht beurteilen kann, ob beim Reinigungsprozeß nicht außerordentlich empfindliche Moleküle verändert worden sind.

Das feste, in der Kälte hergestellte Poly-styrol unterscheidet sich zwar auffallend vom Kautschuk; es ist eine harte, glasige Masse, die keine Elastizität besitzt; aber dieser Unterschied kann nicht sehr tiefgreifend sein, denn beim Erhitzen auf 100° wird auch das glasige Poly-styrol weich und elastisch, allerdings nicht in dem Maße wie Kautschuk. Darnach ist das Poly-styrol in einem Zustand, in dem Kautschuk — nach den Arbeiten von Hock — erst durch Abkühlen gebracht werden kann.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die hemi-kolloiden Poly-styrole ein um so größeres Durchschnitts-Molekulargewicht haben, je tiefer die Temperatur ist, bei der die Polymerisation vorgenommen wird. Die Lösungen dieser Polymeren werden dabei mit steigendem Durchschnitts-Molekulargewicht immer höher viscos. Da bei 100° ein Poly-styrol vom ungefähren Durchschnitts-Molekulargewicht 10000 erhalten wird, dessen Lösung im Vergleich zu der des eukolloiden Poly-styrols noch niederviscos ist, so muß man folgern, daß in diesen außerordentlich hochviscosen Lösungen eines bei tieferer Temperatur gebildeten Poly-styrols sehr große Moleküle vorliegen, die sicher ein Durchschnitts-Molekulargewicht von weit über 10000 haben; die Molekülgröße kann hier 50—100000 sein, also von einer Größenordnung, die auch für andere Kolloid-Teilchen, wie Stärke und Eiweißstoffe, angenommen wird. Solche großen Moleküle werden außerordentlich empfindlich sein und beim Erwärmen in kleinere, beständigere Bruchstücke übergehen. So verwandeln sich eukolloide Poly-styrole beim Erhitzen in hemi-kolloide Produkte; ebenso beeinflussen Reagenzien die Viscosität sehr stark, und zwar solche, die mit der Doppelbindung des Styrols in Reaktion treten können, wie z. B. Chlor, Brom, Ozon, salpetrige Säure, während Jod und Chlorwasserstoff kaum einwirken. Diese Reagenzien dürften eine Spaltung des Moleküls in kleinere Bruchstücke, also eine ähnliche Zerkleinerung desselben herbeiführen, wie sie beim Erhitzen eintritt.

Der einfachste Beweis für das Vorliegen von Kolloid-Teilchen dieser Größenordnung könnte geliefert werden, wenn dieselben ultramikroskopisch sichtbar gemacht und ausgezählt werden könnten. Leider ist ein solches Vorgehen hier und in ähnlichen Fällen nicht durchführbar; denn die eukolloiden Lösungen von Poly-styrol, wie auch von anderen Kolloiden lassen im Ultramikroskop keine Teilchen erkennen, wenn Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Es wurden von M. Brunner Styrol, Isopren und Acrylsäure in optisch leerem Zustand polymerisiert und die erhaltenen Hochpolymeren in optisch leeren Lösungsmitteln gelöst; alsdann war im Spalt-Ultramikroskop nur eine Aufhellung des Lichtkegels bemerkbar, es ließen sich aber keine Teilchen erkennen. Der Unterschied in den Brechungsexponenten der Polymeren und des Lösungsmittels ist hier zu gering, so daß keine Beugung des Lichtstrahls eintritt.

Um die Beobachtungen mit der eukolloiden Poly-styrol-Lösung zu verstehen, kann man an das Verhalten von Paraffin-Kohlenwasserstoffen von verschiedenem Molekulargewicht bei verschiedenen Temperaturen denken; in den Poly-styrolen liegen ja auch Kohlenwasserstoff-Ketten vor. Bekanntlich nimmt mit steigender Gliederzahl die Beständigkeit der Paraffin-Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen ab. Während die einfachsten Glieder auch bei hohen Temperaturen existenzfähig sind, zersetzen sich diejenigen mit 30 bis 40 Kohlenstoffatomen in einer Kette bei 400–500⁰, sie werden „verkrackt“. Bei noch höherem Molekulargewicht wäre schon ein Zerfall in einem z. B. bei 100–200⁰ siedenden Lösungsmittel denkbar. Für jede Temperatur gibt es also eine Grenze für die Größe der eben noch existenzfähigen Moleküle.

Bei der Bildung der Poly-styrole lagern sich die Monomeren gleichmäßig zu einer langen Kette zusammen; man kann sich vorstellen, daß bei einer bestimmten Temperatur das Aneinanderlagern sich so lange fortsetzt, bis die für diese Temperatur gegebene Stabilitätsgrenze der Moleküle erreicht ist. Bei tiefer Temperatur werden also größere Moleküle gebildet als bei höherer, und diese größeren Moleküle werden durch Temperatur-Erhöhung wieder in kleinere gespalten. Danach lägen in dem eukolloiden Styrol Moleküle von einer solchen Größenordnung vor, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch existenzfähig sind, aber bei geringer Temperatur-Erhöhung schon eine Zersetzung erleiden.

Wie es bei den festen Stoffen in gewissen Fällen schwer ist, zwischen einem hochpolymeren Gitter und einem Molekül-Gitter zu unterscheiden, und wie hier Übergänge vorhanden sind, so ist dies auch bei den Eukolloiden und Assoziations-Kolloiden der Fall. Mit zunehmender Molekülgröße werden die Moleküle unbeständiger, also die Hauptvalenzen schwächer; dagegen nimmt die Tendenz zur Assoziation zu, die über-molekularen Kräfte machen sich also stärker bemerkbar.

Über die Art der Spaltung dieser eukolloiden Moleküle, z. B. im Fall des Poly-styrols, wird man erst dann eine genaue Vorstellung gewinnen, wenn die Konstitution der Hemi-kolloide definitiv entschieden ist. Heute läßt sie sich vielleicht auch ohne diese Kenntnis mit dem Verhalten des Hexaphenyl-äthans in Parallele setzen. So wie dieses ein Molekül darstellt, das bei gewöhnlicher Temperatur gerade an der Grenze der Stabilität ist, bei dem also die Hauptvalenz zwischen den Methyl-Kohlenstoffatomen die Größe von über-molekularen Kräften hat, so kann man auch annehmen, daß bei den großen Kohlenstoffketten der Kolloide infolge ihrer Labilität ein Zerreißen in Bruchstücke bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Ob und wie weit die Erfahrungen am hochviscosen Poly-styrol auf die Chemie des Kautschuks zu übertragen sind, läßt sich bis jetzt noch nicht sagen. Ich halte es für möglich, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, da durch die Einwirkung von Reagenzien, wie durch Erhitzen, die Viscosität seiner Lösungen herabgesetzt wird, wie es beim Poly-styrol der Fall ist. Das Studium des Kautschuks ist aber außerordentlich viel schwieriger, weil durch die Doppelbindung noch eine reaktionsfähige Gruppe vorhanden ist, die zu anderen Reaktionen, z. B. zur Cyclisierung, Anlaß geben kann. Weiter ist — wie gesagt — die Herstellung reiner Produkte hier erschwert. Ein durch Polymerisation von Isopren in der

Kälte hergestellter Kautschuk ist mit dem natürlichen wohl weitgehend identisch.

Die in der Wärme oder mit Hilfe von Katalysatoren hergestellten Polymerisationsprodukte des Isoprens gleichen — wie bekannt — dem Kautschuk nicht völlig. Wenn man die beim Styrol gemachten Erfahrungen auf das Isopren überträgt, so ist dies leicht verständlich; denn es entstehen unter diesen Bedingungen kleinere Moleküle; dies wird auch die Eigenschaften, vor allem die Zähigkeit, des festen Produktes beeinflussen. Denn beim Styrol beobachtet man, daß die eukolloiden Polymeren im festen Zustand viel zäher sind als die hemi-kolloiden, die sich pulverisieren lassen. Die Zähigkeit der Hochpolymeren im festen Zustand nimmt also mit wachsender Molekülgröße zu.

Was den Unterschied von Kautschuk, Guttapercha und Balata betrifft, so läßt sich heute nur so viel sagen, daß derselbe auf einer bisher unbekanntem Verschiedenheit im Bau der Kolloid-Moleküle beruhen muß; denn durch Hydrierung sowohl wie durch Cyclisierung erhält man in beiden Fällen dieselben hemi-kolloiden Abbauprodukte: Cyclo-kautschuk und Cyclo-guttapercha, Hydro-kautschuk und Hydro-guttapercha und Hydro-balata sind miteinander identisch, soweit überhaupt von einer Identifizierung solcher Substanzen gesprochen werden kann.

Von Interesse ist es, daß Hydro-kautschuk um so höhermolekular und höherviscos erhalten wird, je vorsichtiger seine Darstellung vorgenommen wird. Durch Reduktion bei tiefer Temperatur tritt also ein geringerer Abbau des Kautschuks ein, als wenn man bei höherer Temperatur reduziert.

IV. Unterscheidung zwischen Eukolloiden und Assoziations-Kolloiden.

Die Eukolloide und Hemi-kolloide sind dadurch charakterisiert, daß die Kolloid-Teilchen mit den Molekülen identisch sind; danach sind niedermolekular-disperse Lösungen solcher Stoffe ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht möglich. Man könnte dagegen den Einwand erheben, daß bisher noch nicht das geeignete Lösungsmittel für ein solches Kolloid gefunden worden ist, um die Gitter-Kräfte zu überwinden und eine normale Lösung herbeizuführen. Danach ist scheinbar nie ein bestimmter Entscheid möglich, ob ein Eukolloid oder ein Assoziations-Kolloid vorliegt.

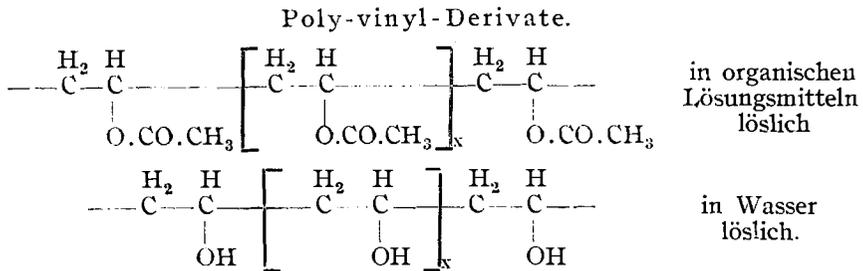
Die in einem früheren Kapitel angeführten Definitionen für die verschiedenen Gruppen organischer Kolloide geben die Kriterien, um die Entscheidung zu treffen:

1. Die Eukolloide und Hemi-kolloide lösen sich in den Lösungsmitteln kolloid auf, in denen die Monomeren normal löslich sind. Bei Assoziations-Kolloiden ist eine kolloide Lösung nur in solchen Lösungsmitteln möglich, in denen eine normale Lösung nicht zu erwarten ist.

2. Bei chemischen Umwandlungen der Eukolloide und Hemi-kolloide bleibt in den Derivaten der kolloide Charakter erhalten, sofern nicht ein Abbau erfolgt. Bei Assoziations-Kolloiden kann der kolloide Charakter durch chemische Umwandlungen, die nicht einen Abbau des Moleküls darstellen, aufgehoben werden.

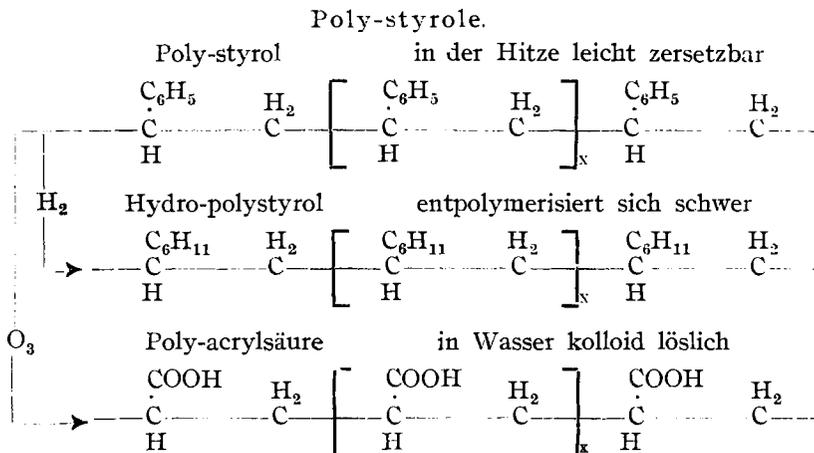
3. Bei Eukolloiden und Hemi-kolloiden sind die stofflichen Eigenschaften vom Polymerisationsgrad abhängig. Bei Assoziations-Kolloiden treten keine Unterschiede in den stofflichen Eigenschaften auf.

Durch Verestern mit Essigsäure wird der hochpolymere Alkohol in Polyvinylacetat zurückverwandelt; ebenso lassen sich aus ihm andere hochpolymere Ester herstellen.



Die Poly-styrole, und zwar die eukolloiden wie die hemi-kolloiden Modifikationen, werden durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff bei 270° in ein Hexahydro-polystyrol verwandelt, das den Charakter eines Hemi-kolloides besitzt. Bei der hohen Temperatur tritt natürlich ein Abbau des Eukolloides in ein Hemi-kolloid ein. Der reduzierte Kohlenwasserstoff besitzt den Charakter einer hochpolymeren, hydro-aromatischen Verbindung. Deswegen ist er im Vergleich zu Poly-styrol auffallend beständig. Seine pyrogene Zersetzung geht viel schwerer als beim Poly-styrol vor sich. In der Hitze zerfällt er in ein Gemisch von niedermolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen — C₈H₁₄ —, deren einfachstes Glied das Hexahydro-styrol ist.

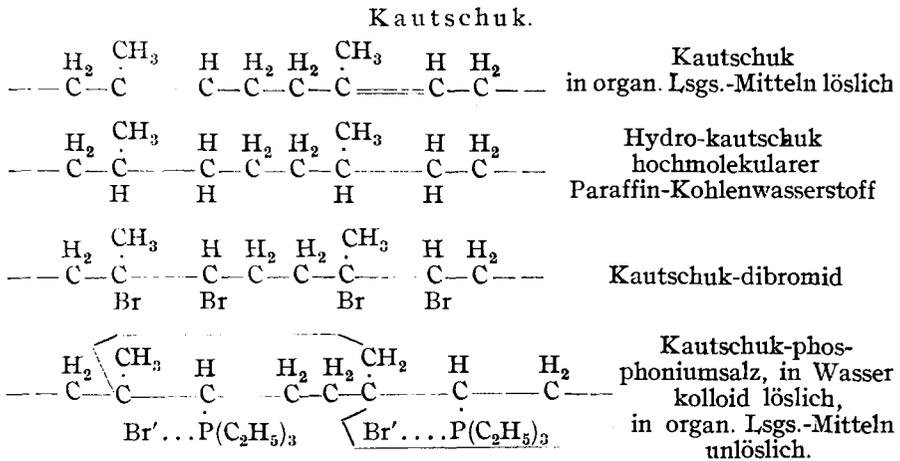
Daß im Poly-styrol die Einzelmoleküle durch normale Valenzen gebunden sind, wird noch besser als durch vorstehenden Versuch dadurch bewiesen, daß durch Zerstörung des Benzol-Kerns nach Einwirkung von Ozon eine wasser-lösliche, hochmolekulare, nicht dialysierbare Säure entsteht, die den Charakter einer Poly-acrylsäure besitzt. Eine genaue Identifizierung ist allerdings mit den heutigen Mitteln nicht möglich.



Beim Kautschuk wird endlich durch Reduktion Hydro-kautschuk, ein hochpolymerer Paraffin-Kohlenwasserstoff, der Durchschnitts-Molekulargewichte von 3—10000 zeigt, erhalten; danach liegen auch im Kautschuk

sehr große Moleküle vor, bei denen die Isopren-Reste durch normale Valenzen gebunden sind. Wie schon im Vorstehenden ausgeführt, findet allerdings bei der Reduktion infolge der hohen Temperatur ein gewisser Abbau statt.

Weiter ist es möglich, Kautschuk durch geeignete Umwandlungen in wasser-lösliche Derivate überzuführen, die ebenfalls noch eukolloiden Charakter haben. Ganz besonders interessant sind Salze des Kautschuks, die man durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Kautschuk-dibromid herstellen kann. Ein Teil der Bromatome wird dabei als Bromwasserstoff abgespalten, wobei wahrscheinlich Cyclisierung erfolgt, ein anderer Teil lagert sich an das tertiäre Phosphin unter Bildung eines quaternären Phosphoniumsalzes an; dadurch wird der Kautschuk in ein neutrales, wasser-lösliches Salz übergeführt, ohne die kolloiden Eigenschaften zu verlieren. Im festen Zustand sieht das Phosphoniumsalz noch ähnlich wie Kautschuk aus, ist noch elastisch, allerdings nicht in dem Maße wie der Kautschuk selbst; in Wasser quillt es stark auf, um schließlich eine nicht dialysierbare, neutrale Lösung zu bilden. Gerade diese Umwandlung scheint mir beweisend für die Annahme, daß im Kautschuk sehr große Moleküle vorliegen.



So können also mit Kolloiden chemische Umwandlungen wie mit niedermolekular-dispersen Stoffen vorgenommen werden. Allerdings ist der Temperatur-Bereich, bei dem gearbeitet werden kann, entsprechend der Größe der Moleküle enger begrenzt als beim Arbeiten mit analogen niedermolekular-dispersen Stoffen, die viel beständiger sind.

Ausblicke.

Die Möglichkeit der Existenz der Makro-moleküle läßt sich aus ganz allgemeinen Betrachtungen ableiten. Die Welt der organischen Verbindungen liegt gewissermaßen zwischen den einfachsten Kohlenstoff-Verbindungen, dem Methan, den Kohlenoxyden, dem Cyan, und den allergrößten Molekülen, dem hochpolymeren Kohlenstoff.

An das Methan reihen sich die einfachen organischen Körper an, die unzersetzt flüchtig oder normal löslich sind. Dieselben unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften noch derart stark, daß

aus Stoffgemischen leicht Einzelindividuen in reiner Form zu isolieren sind. Es folgen dann die komplizierteren organischen Stoffe, die nicht mehr flüchtig, aber noch ohne Zersetzung löslich und die schwer trennbar sind. Diesen reihen sich die nicht trennbaren Stoffgemische an, die Hemi-kolloide. Noch größere Moleküle haben dann die Eukolloide. Auf diese folgen die ganz unlöslichen hochpolymeren Stoffe. Das Endglied dieser hochmolekularen Stoffe ist der Kohlenstoff. Die Hemi-kolloide, Eukolloide und unlöslichen Hochpolymeren stellen also die Zwischenglieder zwischen den einfachen organischen Verbindungen und dem festen Kohlenstoff dar.

Betrachtet man weiter die Existenz-Möglichkeiten der organischen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, so sind bei 2000° nur die aller-einfachsten Gebilde, wie Methan, Kohlenoxyd, Cyan und endlich der hochpolymerisierte Kohlenstoff, existenzfähig. Auch noch bei 1000° ist ein Unterschied zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und der anderer Elemente nicht hervortretend. Bei diesen hohen Temperaturen sind kompliziertere Verbindungen des Kohlenstoffs ebenso labil wie die der anderen Metalloide. Bei 400—500° sind schon eine ganze Reihe typischer organischer Stoffe mit bestimmten Strukturen existenzfähig. Höhermolekulare, flüchtige Moleküle sind allerdings nicht beständig; sie zersetzen sich entweder in einfachere oder sie verkohlen, das heißt, sie gehen unter starker Polymerisation oder Kondensation in feste Substanzen über, die ein hochmolekulares, graphit-ähnliches Gitter haben. Bei noch tieferer Temperatur macht sich die Eigentümlichkeit des Kohlenstoffs immer mehr bemerkbar, die darin besteht, daß infolge seiner Reaktions-Trägheit ganz komplizierte Strukturgebilde möglich sind. So sind bei 300° schon recht hochmolekulare Verbindungen existenzfähig, bei 100° ein großer Teil der Substanzen, die die organische Natur aufbauen, aber noch nicht die eigentlichen Kolloide, die in der lebenden Natur vorkommen. Erst bei gewöhnlicher Temperatur haben wir dann Eukolloide von ganz besonders kompliziertem Bau.

Bekanntlich nimmt bei organischen Stoffen mit wachsender Molekülgröße die Flüchtigkeit und die Beständigkeit ab. So liegt bei genügender Molekülgröße die Temperatur, bei der sich der betreffende Stoff verflüchtigen lassen würde, über seiner Stabilitätsgrenze. Im gelösten Zustand bei tiefer Temperatur können natürlich viel größere Moleküle existenzfähig sein als im Gaszustand. Aber auch hier wird es für eine bestimmte homologe Reihe eine Grenze für die Maximalgröße geben. Man kann auf Grund dieser Betrachtung annehmen, daß die Teilchen eines Eukolloides Moleküle von der Größenordnung sind, daß sie gerade noch bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig sind.

Solche eukolloide Moleküle liegen wohl in den Eiweißstoffen, den Enzymen, also in den für die Lebensprozesse wichtigen Stoffen vor. Es scheint mir wahrscheinlich, daß die Lebensvorgänge an die Existenz solcher Moleküle gebunden sind. Schon bei geringer Temperatur-Steigerung zersetzen sich diese Gebilde, und damit verschwindet auch die Möglichkeit des Lebens, das von der Umsetzung ganz labiler Gebilde abhängig ist.

Die organische Chemie hat sich bisher wesentlich mit Stoffen beschäftigt, die noch bei relativ hoher Temperatur, also bei 100—200°, eine gewisse Beständigkeit besitzen. Es hängt dies mit den Arbeitsmethoden zusammen, die wir zur Isolierung und Identifizierung bisher gebraucht haben. Die organischen Gebilde, die nur bei tieferer Temperatur existenzfähig sind, sind

außerordentlich viel zahlreicher und komplizierter. Ihre Bearbeitung ist mit zunehmender Empfindlichkeit erschwert.

Trotz der großen Zahl von organischen Körpern, die wir heute schon kennen, stehen wir so erst am Anfang der Chemie der eigentlichen organischen Verbindungen und haben nicht etwa einen Abschluß erreicht.

Berichtigungen.

Jahrg. 59, Heft 8, S. 2077, 30 mm v. o. lies „zwischen 165—170“ statt „zwischen 125—130“.

Jahrg. 59, Heft 10, S. 2646, 43 mm v. o. lies „0.1560“ statt „0.1550“.
