

Die für 1 Mol. jedes Gases berechneten Werte beziehen sich auf den Idealfall der quantitativen Verwandlung des Eisens in Eisen(II)-Ion (Gleichung I, S. 2423). Darnach wurden in beiden Fällen sowohl vom CO wie vom H₂ je nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge frei, und es hat sich auf etwas mehr als 3 Mol. CO 1 Mol. H₂ an der genannten Sekundärreaktion beteiligt.

376. H. Staudinger: Über die Konstitution der Hochpolymeren (13. Mitteilung¹⁾).

(Eingegangen am 13. Oktober 1928.)

In ihren Arbeiten über Cellulose²⁾ und Kautschuk³⁾ führen K. H. Meyer und H. Mark den besonderen Charakter dieser und anderer hochmolekularer Stoffe auf das Vorliegen von Hauptvalenz-Ketten zurück. Sie vertreten damit einen Standpunkt, den ich schon vor acht Jahren⁴⁾ eingenommen und seither in zahlreichen Publikationen⁵⁾ und Vorträgen⁶⁾ vertreten habe. Es sind danach die Einzelmoleküle, die den hochmolekularen Stoff aufbauen, nicht etwa durch besondere Gitterkräfte, übermolekulare Kräfte oder Nebervalenzen gebunden, wie Karrer⁷⁾, Hess⁸⁾, Bergmann⁹⁾, Herzog¹⁰⁾ annehmen, sondern die Einzelmoleküle sind durch normale Valenzen im Kekulé'schen Sinn, Hauptvalenzen, zu langen Ketten vereinigt.

Die Annahme von langen Ketten ist aber — und dies zeigt eine große Reihe weiterer Untersuchungen¹¹⁾ — nicht ausreichend, um die Eigenschaften der Hochpolymeren völlig zu erklären. Es wurde an einer Reihe von Beispielen, vor allem bei den Polyoxymethylenen nachgewiesen, daß die physikalischen Eigenschaften der Polymeren in erster Linie von der Länge der Kette abhängen, die chemischen Eigenschaften dagegen hauptsächlich von den Endgruppen der langen Ketten bestimmt werden.

Die Flüchtigkeit und Löslichkeit der Polymeren nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab; der Schmelzpunkt steigt. Wie bei einfachen organischen Verbindungen, z. B. in den homologen Reihen der Paraffine und Fettsäuren, nehmen mit steigendem Molekulargewicht die zwischenmolekularen Kräfte zu.

Durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der unlöslichen Polyoxymethylene mit denen von löslichen Polyoxymethylenen, deren Molekulargewicht bestimmt werden konnte, kann man so Schlüsse auf die ungefähre Länge der Ketten ziehen, die durch chemische Untersuchungen — durch Bestimmung des Methoxyl-Gehaltes beim γ -Polyoxymethylen — bestätigt wurden. α - und γ -Polyoxymethylen haben die gleichen physi-

¹⁾ 12. Mitteilung erscheint gleichzeitig in der Ztschr. angew. Chem.

²⁾ B. **61**, 593 [1928].

³⁾ B. **61**, 1939 [1928].

⁴⁾ B. **53**, 1073 [1920].

⁵⁾ vergl. hochmolekulare Verbindungen 1. bis 10. Mitteilung. Über Kautschuk 1. bis 10. Mitteilung.

⁶⁾ vergl. z. B. B. **59**, 3019 [1926].

⁷⁾ Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

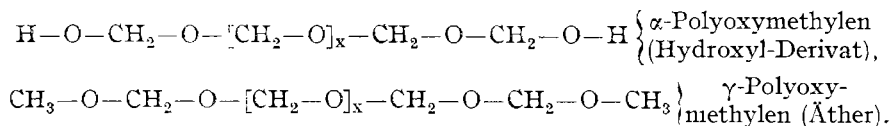
⁸⁾ Hess, Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928.

⁹⁾ Bergmann, B. **59**, 2973 [1926].

¹⁰⁾ vergl. u. a. Naturwiss. **1924**, 955.

¹¹⁾ vergl. die Zusammenstellung B. **59**, 3025, 3035 [1926].

kalischen Eigenschaften infolge gleicher Kettenlänge, unterscheiden sich aber wesentlich gegenüber verdünntem, wäßrigem Alkali: das erstere ist darin unter Entpolymerisation löslich, letzteres völlig unlöslich, und dies hängt damit zusammen, daß ersteres eine Hydroxylgruppe als Endgruppe hat, letzteres eine Methoxylgruppe:



Man kann also eine Formel für diese Verbindungen aufstellen, wie für einfache organische Verbindungen, und so von Molekülen sprechen, obwohl das Molekulargewicht bei diesen unlöslichen Verbindungen nach einer der bekannten physikalischen Methoden nicht bestimmt werden kann. Letzteres ist auch nicht entscheidend, da ja neue Möglichkeiten für Bestimmungen der Molekulargröße sich immer wieder eröffnen können. Bei homöopolaren Verbindungen — und um solche handelt es sich hier — besteht das Molekül aus der Summe der durch normale Covalenzen¹²⁾ gebundenen Atome.

In den Hochpolymeren liegen nun nicht solche Stoffe vor, deren Moleküle gleiche Größe haben, sondern Gemische von Molekülen verschiedener Länge. Wir haben hier also Gemische von Vertretern einer polymer-homologen Reihe, die man mit den homologen Reihen, z. B. der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, vergleichen kann. Bei diesen Gemischen kann man nicht vom Molekulargewicht, sondern nur vom Durchschnittsmolekulargewicht sprechen, und dieses charakterisiert vor allem die physikalischen Eigenschaften. Ebenso unterscheiden sich Paraffin-Gemische vom Durchschnittsmolekulargewicht 100 resp. 200 resp. 400 in physikalischer Hinsicht wesentlich voneinander: das erste ist benzin-artig, das zweite petroleum-artig und das dritte paraffin-artig.

K. H. Meyer und H. Mark lehnen den Molekül-Begriff bei solchen Gemischen ab und wollen ihn nur bei einheitlichen Substanzen anwenden. Das ist im Grunde eine Nomenklatur-Frage. Mir erscheint der Ausdruck Durchschnittsmolekulargewicht geeignet: Es ist doch nur eine rein analytische Frage, ob man ein Gemisch solcher polymer-homologen Stoffe in einzelne Glieder zerlegen kann oder nicht. Bei den Polyoxymethylen-diacetaten mit 10—20 Formaldehyden war dieses möglich, bei den höheren Diacetaten dagegen bisher noch nicht.

Eine Angabe der Hauptvalenz-Kette reicht in chemischer Hinsicht nicht aus; diese kann nur zur Charakterisierung wichtiger physikalischer Eigenschaften dienen: hochmolekulare Paraffine, hochmolekulare Fettsäuren und Wachs-Alkohole haben ungefähr das gleiche Aussehen und die gleiche Löslichkeit, wenn ihre Hauptvalenz-Ketten genügend groß und ungefähr gleich lang sind. Sie zeigen aber chemische Unterschiede.

Bei Cellulose und Kautschuk wird man nur so lange von Hauptvalenz-Ketten sprechen können, als man über die Länge der Ketten und über die Endgruppen nichts Genaueres sagen kann. In chemischer Hinsicht steht man in Bezug auf die Kenntnis dieser Stoffe erst am Anfang.

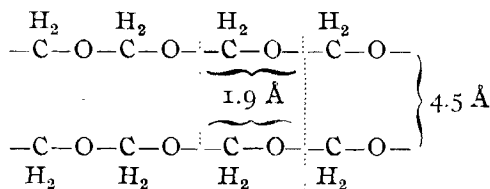
¹²⁾ vergl. N. V. Sidgwick, Ztschr. Elektrochem. **34**, 445 [1928].

Eine Bestätigung der Existenz langer Moleküle gaben auch die röntgenometrischen Untersuchungen an Polyoxymethylenen von G. Mie und J. Hengstenberg¹³⁾. Gleichzeitig wurden dadurch die widerspruchsvollen Ergebnisse chemischer und röntgenometrischer Forschungen bei Hochpolymeren geklärt.

Die Hochpolymeren sollten auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften, wie auf Grund ihres chemischen Verhaltens aus großen Molekülen bestehen. Dagegen ergab die röntgenometrische Forschung bei kristallisierten Hochpolymeren eine kleine Elementarzelle. Daraus schloß man auf ein kleines Molekulargewicht, da man fälschlicherweise annahm, daß die Länge der Elementarzelle der Maximallänge eines Moleküls entsprechen müsse.

Dies war die Grundlage der Auffassung Bergmanns¹⁴⁾, Herzogs¹⁴⁾ und Karrers¹⁴⁾ über den Bau der Hochmolekularen: sie nahmen an, daß die kleinen Bausteine durch besondere Gitterkräfte zusammengehalten werden — eine Auffassung, der auch bis vor kurzem H. Mark¹⁵⁾ zuneigte. Ich wies schon früher kurz darauf hin, daß man aus der Größe der Elementarzelle nichts über die Molekülgröße aussagen kann¹⁶⁾. Dies fand bei den Polyoxymethylenen seine Bestätigung, denn sowohl die löslichen Polyoxymethylen-diacetate und Polyoxymethylen-dimethyläther, als auch die unlöslichen hochmolekularen Polyoxymethylene haben kleine Elementarzellen. Da hier das Vorliegen sehr großer Moleküle chemisch nachgewiesen ist, kann also aus der Größe der Elementarzelle nicht auf die Größe des Moleküls geschlossen werden, da in einem langen Molekül sich dasselbe Aufbauprinzip wiederholen kann, mit anderen Worten sich ein Molekül durch mehrere Elementarzellen hindurchziehen kann.

Der Abstand der C.O.C-Atome in der Richtung der normalen Valenzbindung ist viel kleiner, als der zwischen zwei Ketten, die durch zwischenmolekulare Kräfte gebunden sind:



So ließ sich durch röntgenometrische Forschung die durch chemische Untersuchungen bewiesene Bindung der einzelnen Formaldehyd-Moleküle zu einer langen Kette bestätigen. Solche langgestreckten Moleküle wurden als Makro- und später auch als Faden-Moleküle bezeichnet. Allerdings kann man durch röntgenometrische Untersuchungen die verschiedene Länge der Faden-Moleküle nicht nachweisen. Lediglich kann man feststellen, daß dieselben parallel gelagert sind. Die Endgruppen an langen Molekülen sind kleine Unregelmäßigkeiten im Krystall, die sich der röntgenometrischen Beob-

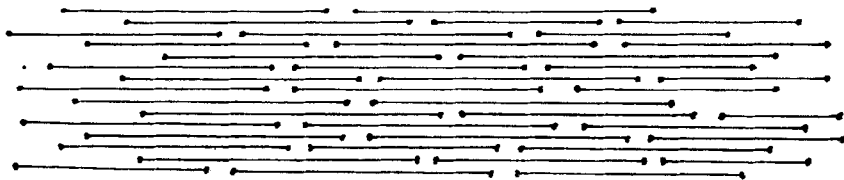
¹³⁾ H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927]; J. Hengstenberg, Ann. Physik **84**, 245 [1927].

¹⁴⁾ l. c.

¹⁵⁾ B. **59**, 2982 [1926].

¹⁶⁾ B. **59**, 3022 [1926].

achtung entziehen. Um die Ergebnisse röntgenometrischer Untersuchungen zu interpretieren, genügt die Bezeichnung Hauptvalenz-Kette, da es hier auf die Molekül-Länge und die Endgruppen nicht ankommt. Den Bau eines Krystalles, der aus solchen ungleich langen Makro-Molekülen besteht, kann man durch folgende Zeichnung veranschaulichen:



Aus diesen Untersuchungen über die Polyoxymethylene wurde dann weiter der Schluß gezogen, daß trotz der entgegengesetzten Beobachtungen von Hess die Cellulose einen analogen Aufbau haben müsse, also auch hochmolekular sei. Besonders zwingend war dieser Schluß, nachdem es gelungen war, aus Formaldehyd ein Polyoxymethylen herzustellen, das wie die native Cellulose Faserstruktur zeigte¹⁷⁾. Diese erste, aus kleinen Bausteinen künstlich hergestellte Faser hat also ein Bauprinzip, wie die Cellulose-Faser. Vorschläge für die Bindungsart der Glucose-anhydrid-Moleküle im Faden-Molekül der Cellulose wurden allerdings nicht gemacht. Auf Grund der Haworthschen Arbeiten¹⁸⁾ haben K. H. Meyer und H. Mark unter Zuhilfenahme genauer Atommodelle eine Formel aufgestellt und benutzten dabei weitgehend den Gedankengang, der früher bei den röntgenometrischen Untersuchungen der Polyoxymethylene verfolgt worden ist: sie schließen aus den Atomabständen auf das Vorliegen von Faden-Molekülen. Es besteht dabei ein wesentlicher Unterschied: bei den Polyoxymethylenen ist auf Grund chemischer Untersuchungen der Beweis für deren Vorliegen erbracht. Bei der Cellulose dagegen sind die Resultate der chemischen Forschungen sehr widersprechend¹⁹⁾. Ein neuer sicherer Beweis für die Konstitution der Cellulose als hochpolymerem Körper ist bisher nicht erbracht worden²⁰⁾ und findet sich auch nicht in den Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark. Da nach den neuesten Untersuchungen von Hess²¹⁾ die röntgenometrischen Befunde nicht unbedingt Rückschlüsse auf die Konstitution der Cellulose erlauben, so bleibt als sicherste Stütze für die hochpolymere Natur der Cellulose die Annahme, daß sie ein analoges Bauprinzip wie die Polyoxymethylene hat, was schon vielfach von mir ausgesprochen wurde²²⁾.

Infolge der Diskussion über die Nomenklatur-Frage: Hauptvalenz-Ketten oder Gemische großer Moleküle — die von untergeordneter Bedeutung

¹⁷⁾ vergl. *J. c. Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 436 [1927].

¹⁸⁾ vergl. die schöne Zusammenstellung *Helv. chim. Acta* **11**, 534 [1928].

¹⁹⁾ vergl. die Molekulargewichts-Bestimmungen von Cellulose-Derivaten durch K. Hess und Mitarbeiter, *l. c.*

²⁰⁾ Nach Hess sind die Dextrine keine höhermolekularen Abbauprodukte der Cellulose, vergl. K. Hess, *l. c.*, S. 513.

²¹⁾ K. Hess und C. Trogus, *B.* **61**, 1982 [1928].

²²⁾ vergl. *Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 425, 433 [1927]; *Helv. chim. Acta* **8**, 70 [1925], u. a.

ist, tritt in der Arbeit von K. H. Meyer und H. Mark diese Tatsache in den Hintergrund.

Nachdem einmal beim Polyoxymethylen der Nachweis geführt war, daß die Elementarzelle über die Molekülgröße nichts aussagt, ist die Folgerung auf andere Hochpolymere, auch auf den Kautschuk, selbstverständlich²³⁾. Wenn jetzt K. H. Meyer und H. Mark²⁴⁾ Hauptvalenz-Ketten annehmen, so bestätigen sie eine von mir schon lange vertretene und experimentell gestützte Ansicht²⁵⁾, ohne allerdings eine Erklärung zu geben, wie die abweichenden Resultate Pummerers²⁶⁾ aufzufassen sind. Molekül-Länge und Besetzung der Endvalenzen kann hier noch nicht bestimmt werden, so daß die Hauptvalenz-Kette nur das Bauprinzip angibt.

377. R. O. Herzog: Zur Mitteilung „Über den Aufbau des Seiden-Fibroins“ von Kurt H. Meyer und H. Mark¹⁾.

(Eingegangen am 13. Oktober 1928.)

In der Mitteilung von K. H. Meyer und H. Mark ist versehentlich angegeben, daß Seiden-Fibroin von mir und meinen Mitarbeitern²⁾ 30 Stunden bei 120° mit Resorcin behandelt worden sei. Tatsächlich hat die Einwirkung durch 30 Minuten³⁾ stattgefunden. K. H. Meyer und H. Mark finden die Behandlung „brutal“, mir erscheint sie auf Grund der Erfahrungen mit Peptiden milde.

Die zur Diskussion stehende Frage, ob die Mikrobausteine im Seiden-Fibroin durch Haupt- oder Nebervalenzen verknüpft sind, wird durch die von mir mitgeteilten Versuche nicht entschieden. Darin bin ich mit K. H. Meyer und H. Mark einig⁴⁾.

²³⁾ vergl. die Arbeit von H. Mark und G. v. Susich, die auf diesen Zusammenhang mit den Polyoxymethylenen hinweisen (Kolloid-Ztschr. **46**, 17 [1928]).

²⁴⁾ B. **61**, 1939 [1928].

²⁵⁾ Kautschuk **1925**, Heft 1 und 2, **1927**, Heft 2, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922].

²⁶⁾ B. **60**, 2167 [1927], **61**, 1591 [1928].

¹⁾ B. **61**, 1932 [1928].

²⁾ Helv. chim. Acta **11**, 529 [1928]; s. auch Ztschr. physiol. Chem. **134**, 296 [1924].

³⁾ oder auch kürzer.

⁴⁾ s. meine — vor dem Eingreifen von K. H. Meyer und H. Mark in den Gegenstand — vorgetragene Mitteilung Helv. chim. Acta l. c. 532, Anm. 3.
