

Mithin sind nunmehr alle theoretisch möglichen Mono-toluolsulfonyl-dibenzoyl-monoaceton-glucosen bekannt und damit auch die Konstitution des zuletzt beschriebenen Isomeren und seiner Muttersubstanz, der 5-*p*-Toluolsulfonyl-6-benzoyl-monoaceton-glucose. In ihr war die Stellung der Toluolsulfonyl-Gruppe bisher nicht einwandfrei sichergestellt.

### 3- $\alpha$ -Naphthalinsulfonyl-diaceton-glucose.

Die Substanz erhält man bei der üblichen Darstellung aus Diaceton-glucose und  $\alpha$ -Naphthalin-sulfochlorid in Pyridin aus Äther als gelblichen Sirup, der mit einem Gemisch von Benzin-Benzol zur Krystallisation gebracht und dann durch Umlösen aus Methylalkohol gereinigt wird. Schmp. 110—111°. Auffällig und beachtenswert ist die hohe Linksdrehung dieser Substanz, die bisher den höchsten Wert darstellt, der bei Derivaten der Diaceton-glucose beobachtet wurde:  $[\alpha]_D^{20} = -149.2^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 1.24$ ),  $= -147.5^{\circ}$  (absol. Alkohol;  $c = 0.956$ ). Die Substanz löst sich sehr leicht in Essigester, Chloroform und Äthylalkohol, weniger in Benzol und Methylalkohol. Auch von Benzin wird sie noch in erheblichen Mengen aufgenommen.

0.1697 g Sbst.: 0.0847 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (450.3). Ber. S 7.11. Gef. S 6.86.

### 3- $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-diaceton-glucose.

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie bei dem  $\alpha$ -Isomeren. Ebenso sind ihre Eigenschaften jener Substanz sehr ähnlich. Sie schmilzt bei 106°, aber die Drehung liegt wesentlich tiefer, etwa in derselben Größenordnung wie die des *p*-Toluolsulfonyl-Derivates.  $[\alpha]_D^{20} = -71.47^{\circ}$  (absol. Alkohol;  $c = 3.344$ ).

0.1440 g Sbst.: 0.3081 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (450.3). Ber. C 58.64, H 5.82. Ge<sup>l</sup>. C 58.35, H 5.75.

## 460. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 26. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die organischen Kolloide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

In einer 1920 erschienenen Arbeit führte ich aus<sup>2)</sup>, daß die Kolloidteilchen von hochmolekularen kolloid-löslichen Stoffen, wie z. B. von Kautschuk und Poly-styrol, so gebaut sind, daß sich zahlreiche Einzelmoleküle zu einer langen Kette vereinigt haben. Diese Auffassung lag den weiteren Arbeiten zugrunde, und im Jahre 1922 wurde durch die Reduktion des Kautschuks zu Hydro-kautschuk<sup>3)</sup> zum ersten Male nachgewiesen, daß dieser in der Tat derartig aufgebaut ist, und daß man in seiner Lösung Makro-

<sup>1)</sup> 25. Mitteilung, *Helv. chim. Acta* **12**, 972 [1929].

<sup>2)</sup> B. **53**, 1073 [1920].

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922]; vergl. weiter Dissertat. J. Fritsch, Zürich 1923.

moleküle als primäre Kolloidteilchen annehmen muß<sup>4)</sup>. Die Entpolymerisation, Vulkanisation<sup>5)</sup> sind so auf chemische Umsetzungen an großen Molekülen zurückzuführen.

Dieses Ergebnis widersprach den üblichen Auffassungen<sup>6)</sup>. Man hatte die Ansicht, daß die Kolloidteilchen aus kleinen Molekülen, die sich assoziieren oder aggregieren<sup>7)</sup>, aufgebaut wären, nahm also für diese ein ähnliches Aufbauprinzip, wie für die Seifen an. Weiter dachte man, daß zur Erklärung der Natur dieser organischen Kolloide die normalen Methoden der organischen Chemie unzureichend seien; sie sollen nach M. Bergmann aus kleinen „Individualgruppen“<sup>8)</sup> aufgebaut sein, die durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten würden.

Schließlich erblickt neuerdings K. H. Meyer<sup>9)</sup> das Wesen der organischen Kolloide im Auftreten von Micellen, die so gebaut sind, daß Hauptvalenz-Ketten, also längere Moleküle<sup>10)</sup>, zu Bündeln zusammengeballt seien.

Die Kernfrage läßt sich folgendermaßen formulieren: Sind in einem primären Kolloidteilchen die sämtlichen Grundmoleküle durch normale Covalenzen<sup>11)</sup> gebunden, oder sind kleinere Einheiten vorhanden, die durch andere Kräfte zusammengehalten werden? Im ersten Fall kann man für ein Kolloidteilchen eine Formel im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre aufstellen, wo jedes einzelne Atom mit einem bestimmten anderen Atom durch eine normale Valenz in Verbindung steht. Im zweiten Fall ist der Zusammenhalt der kleineren Gruppen — der Hauptvalenz-Ketten, der Individualgruppen — durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt, also durch solche Kräfte, die nur von Molekül zu Molekül wirksam sind und durch keine chemische Bindung von Atom zu Atom wiederzugeben sind.

4) Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **32**, 2 [1923], nimmt ebenfalls an, daß die Kräfte, die die einzelnen Atome im Kolloidteilchen zusammenhalten können, primäre Affinitäten im Sinne des Chemikers sein können. Er bezeichnet diese Gruppe von Kolloiden als Eukolloide, ohne allerdings die Konsequenz zu ziehen, daß diese Gruppe von Kolloiden in ganz anderer Weise bearbeitet werden muß, als die „Dispersoide“; sie dürfen nicht nur als Stoffe eines bestimmten Dispersitätsgrades beurteilt werden, sondern es ist die Konstitution ihrer Moleküle im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre aufzuklären, um ihre Eigenschaften zu verstehen.

5) Über eine entgegengesetzte Auffassung vergl. Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **6**, 136 [1910], **7**, 48 [1910].

6) Welche auffallenden Ansichten über den Aufbau von Polymerisaten wie Polystyrol geäußert wurden, zeigt z. B. der Aufsatz von L. Auer, *Kolloid-Ztschr.* **42**, 288 [1927], der die Bildung von Polystyrol, einem „Isokolloid“ im Sinne von Wo. Ostwald, für einen Verfestigungsvorgang und nicht für einen Polymerisationsvorgang hält. „Die Styrol-Gallerte enthält sowohl als Dispersionsmittel wie als disperse Phase Styrol. Die Styrol-Moleküle dieser beiden Phasen unterscheiden sich vielleicht in ihrem elektrischen Verhalten.“ Diese Beispiele ließen sich noch weiter vermehren, z. B. durch Zitate über die Konstitution des Kautschuks.

7) vergl. die Ausführungen von P. Karrer über den micellaren Bau der organisierten Stoffe in seinem Buch: *Die polymeren Kohlehydrate*, Leipzig 1925.

8) M. Bergmann, *B.* **59**, 2973 [1926].

9) K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928]; ferner *Biochem. Ztschr.* **208**, 1 [1929].

10) vergl. hierzu die Auffassung über die Konstitution des Kautschuks von K. H. Meyer und H. Mark, *B.* **61**, 1939 [1928], wo die Micellen des Kautschuks mit denen der Seifen verglichen werden.

11) Über den Molekül-Begriff in der organischen Chemie vergl. H. Staudinger, *A.* **474**, 149 [1929].

Bei den Naturprodukten war eine endgültige Klärung dieser Frage außerordentlich schwer, und zwar bei den kolloid-löslichen Polysacchariden und Eiweißkörpern einmal wegen ihres komplizierten Baues und weiter, weil man nie wußte, wie weit die kolloiden Eigenschaften durch Verunreinigungen bedingt waren, eine Einwendung, die man auch beim Kautschuk gemacht hat.

Ein Fortschritt wurde durch die Bearbeitung synthetischer polymerer kolloid-löslicher Produkte erzielt<sup>12)</sup>, von denen die verschiedenst konstituierten Stoffe untersucht und dann als Modelle für die Naturprodukte benutzt wurden, so das Poly-styrol als Modell des Kautschuks, Poly-vinylalkohol und Poly-vinylacetat als Modell der polymeren Kohlehydrate und ihrer Ester<sup>12a)</sup>, die Poly-acrylsäure und poly-acrylsauren Salze, Kautschuk-phosphoniumsalze als Modell für heteropolare organische Kolloide, wie die Eiweißstoffe. Die Untersuchung dieser Stoffe hatte den Vorteil, daß hier Produkte des verschiedensten Polymerisationsgrades hergestellt werden konnten, an denen sich der Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Molekülgröße erforschen ließ. Es sind Polymerisate, die zwar nicht aus Molekülen gleicher Größe bestehen, sondern aus solchen von gleichem Bauprinzip, aber verschiedener Länge: die Produkte sind also polymer-einheitlich<sup>13)</sup>.

Aus diesen Untersuchungen an synthetischen polymer-homologen Reihen ergibt sich dann ohne weiteres der Rückschluß, daß die Naturprodukte bei ihrem ganz ähnlichen Verhalten gleichartig gebaut sind, also daß die primären Kolloidteilchen = Kolloidmoleküle in Lösung nicht einheitlich sind, sondern Gemische von Polymer-homologen darstellen; z. B. Kautschuk ein Gemisch<sup>14)</sup> von Polyprenen<sup>15)</sup>, die löslichen Kohlehydrate

<sup>12)</sup> In gleicher Weise wurde die Frage nach dem Aufbau der Cellulose in prinzipieller Weise durch Versuche an Poly-oxymethylen gelöst und hierdurch zum erstenmal geklärt, wie große Moleküle sich gittermäßig anordnen können, vergl. H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, *Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 425 [1927]; ferner H. Staudinger, *B.* **61**, 2427 [1928].

<sup>12a)</sup> vergl. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *B.* **60**, 1782 [1927].

<sup>13)</sup> vergl. H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 69 [1929]; *A.* **474**, 153 [1929].

<sup>14)</sup> H. Staudinger, *Kautschuk* **1927**, 64, **1929**, Heft 5 und 6.

<sup>15)</sup> Wo. Ostwald macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß er ebenfalls die Auffassung vertritt, Kautschuk bestehe aus einem Gemisch von Polyprenen, in folgenden Stellen seines Buches „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, 10. Aufl., 1927, S. 262: „Ich selbst habe die speziellere Anschauung entwickelt, daß diese verschieden stark aggregierten, kondensierten, polymerisierten usw. Kohlenwasserstoff-Fractionen in besonderer Ordnung in der Latex-Zelle verteilt sind, derart, daß die Außenschicht vorwiegend aus dem polymeren Anteil, der Inhalt vorwiegend aus der enomeren Fraktion besteht.“ S. 271: „Erinnern wir uns der früheren, auf mehrfache Weise gestützten Annahme, daß im Kautschuk polymere und enomere, oder stark und schwach aggregierte Fraktionen anzunehmen sind.“ Weiter S. 274 die Ausführungen über synthetischen Kautschuk.

Dazu habe ich zu bemerken, daß die Konstitution des Kautschuks als eines polymeren Produktes, und zwar eines Gemisches von Polyprenen, von mir 1922 in den *Helv. chim. Acta* **5**, 785, weiter Kautschuk **1925**, Heft 1 und 2 behandelt wurde. Kolloid-chemisches findet sich in der Dissertation meines Mitarbeiters I. Fritschli, die 1923 im Buchhandel erschien. Daß ein enomeres Produkt — es müßte dies Isopren oder nach der früheren Harriesschen Auffassung Dimethyl-cyclooctadien sein — im Innern der Latex-Zelle vorkommt, hat sich als unrichtig erwiesen. Übrigens können die Ausführungen von Wo. Ostwald auch mit den Pummererschen Auffassungen in Einklang gebracht werden.

ein Gemisch von polymer-homologen Polysacchariden<sup>16)</sup> und die Eiweißkörper ein Gemisch von konstitutiv-homologen<sup>17)</sup> Polypeptiden.

Auf Grund dieser Untersuchungen an synthetischen Polymerisaten konnten wir also die alten Auffassungen über die Konstitution der Naturprodukte bestätigen und zeigen, daß die von Karrer, Heß, Bergmann, Pummerer u. a. Forschern entgegengehaltenen Argumente nicht beweiskräftig waren. Die Fortsetzung dieser Untersuchungen macht es notwendig, eine Einteilung der organischen Kolloide vorzuschlagen, die sich im wesentlichen an den früher gegebenen Entwurf hält<sup>18)</sup>.

#### 1. Molekül-kolloide.

Bisher haben Vertreter der Kolloidlehre betont, daß die kolloiden Eigenschaften ganz wesentlich eine Folge des Dispersitätsgrades seien, eine Auffassung, die vor allem von Wo. Ostwald vertreten wurde, und die der Erkenntnis Bahn brach, daß bei jedem Stoff bei geeigneter Dispergierungsmethode schließlich eine kolloid-disperse Verteilung möglich sei. Wo. Ostwald sagt<sup>18a)</sup>: „Die Kolloidchemie ist in erster Linie nicht die Lehre von den Eigenschaften einer speziellen Gruppe von Stoffen, sondern sie ist vielmehr die Lehre von einem physikalisch-chemischen Zustand, den grundsätzlich alle Stoffe zeigen können.“

Dieses trifft nur für die Suspensoide zu, nicht aber für diejenigen Kolloide, bei denen die kolloiden Eigenschaften durch die Größe des Moleküls bedingt sind. Solche Kolloide kommen naturgemäß wesentlich in der organischen Chemie vor, denn die Bindefähigkeit des Kohlenstoffs ist eine fast unbegrenzte: es existieren deshalb organische Moleküle von den kleinsten bis zu außerordentlich großen Dimensionen, und schließlich können so große Moleküle<sup>19)</sup> auftreten, daß sie die Größenordnung von Kolloidteilchen haben.

Bisher hat man in der organischen Chemie nur relativ niedermolekulare Verbindungen untersucht, und dies hat seine Ursache darin, daß man in der Regel die Konstitution von nur solchen Stoffen aufklären konnte, die rein und einheitlich waren, die man also durch Destillation und Krystallisation reinigen konnte.

Da die in der Natur vorkommenden Kolloide, wie gesagt, sehr schwer zu reinigen sind, war es von Vorteil, in den synthetischen Produkten polymer-einheitliche Stoffe zu besitzen. Wie bei den niedermolekularen organischen Verbindungen die physikalischen Eigenschaften durch Größe und Bau des Moleküls bedingt sind, so ist es auch bei den hochmolekularen der Fall, bei denen das Molekül die Größe eines Kolloidteilchens hat. Um also die physikalischen Eigenschaften dieser Gruppe von Kolloiden zu verstehen, ist es notwendig, ihre Konstitution zu kennen, und im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre aufzuklären, also gerade so zu verfahren, wie bei der Untersuchung niedermolekularer Verbindungen.

<sup>16)</sup> H. Staudinger, R. Signer, A. 474, 259 [1929].

<sup>17)</sup> In dieser Weise kann man höhermolekulare Produkte bezeichnen, in denen sich verschiedene Einzelmoleküle nach dem gleichen Kondensationsprinzip vereinigt haben.

<sup>18)</sup> vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

<sup>18a)</sup> Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. Aufl., S. 73 [1927].

<sup>19)</sup> Über den Molekül-Begriff siehe H. Staudinger, 474, 149 [1929].

Dadurch kommt man, wie die früheren und nachfolgenden Arbeiten zeigen, zu der Erkenntnis, daß die auffallenden Eigenschaften dieser Kolloide sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung nicht etwa auf einem besonderen Bauprinzip beruhen, wie man bisher allgemein annahm, z. B. nicht auf einem micellaren Bau. Vielmehr sind bei sehr großen Molekülen die zwischenmolekularen Kräfte besonders stark, und diese sich aus allen Beobachtungen der organischen Chemie ergebende Tatsache reicht zur Erklärung der Eigenschaften dieser Gruppe von organischen Kolloiden völlig aus.

Diese Gruppe von Kolloiden, bei denen das Kolloidteilchen identisch mit dem Molekül ist, bezeichnen wir deshalb als Molekül-kolloide.

## 2. Hemi-kolloide und Eukolloide.

Wie in den homologen Reihen es alle möglichen Vertreter von den einfachsten bis zu den höchstmolekularen Verbindungen gibt, so sind natürlich die Molekül-kolloide durch alle möglichen Zwischenglieder mit den einfachen niedermolekularen Stoffen verbunden. Bei den Poly-styrolen sind so z. B. die polymer-homologen Produkte von dem niedrigsten Glied, dem Di-styrol<sup>20)</sup>, bis zu den höchstmolekularen Poly-styrolen bekannt, bei denen ca. 1000 Grundmoleküle zu einer Kette verbunden sind. Nur bei den Anfangsgliedern sind die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften so groß, daß sie rein dargestellt werden können; die höherpolymeren liegen als Gemische von Polymer-homologen vor, die nicht mehr zu trennen sind. Mit zunehmender Molekülgröße nehmen in Lösung die kolloiden Eigenschaften zu, was sich hauptsächlich dadurch bemerkbar macht, daß gleichkonzentrierte Lösungen von Polymer-homologen mit zunehmendem Durchschnittsmolekulargewicht immer viscosere Lösungen geben. Weiter werden bekanntlich lange Fadenmoleküle mit zunehmender Kettenlänge immer unbeständiger und werden leicht verkrackt, wenn sie als Einzelmoleküle in Lösung oder in Gaszustand auftreten. Im festen Zustand — sei es im kristallisierten oder amorphen — sind dagegen sehr lange Fadenmoleküle beständig, weil sie starr und so vor dem Zerfall geschützt sind<sup>21)</sup>. So wird z. B. die C—C-Bindung im Dimyricyl viel leichter gesprengt — der Kohlenwasserstoff wird leichter verkrackt — als die völlig gleichartige des Äthans.

Die hochmolekularen Verbindungen, wie z. B. die Poly-styrole, Kautschuk, die Eiweißstoffe, die polymeren Kohlehydrate, haben so große Moleküle, daß dieselben in Lösung bei geringer Temperatur-Erhöhung verkrackt werden<sup>22)</sup>, was sich durch eine irreversible Verminderung der Viscosität der Lösung bemerkbar macht<sup>23)</sup>. Diese großen Kolloid-moleküle, die an der Grenze der Beständigkeit sind, die Makro-moleküle, sind auch gegen Reagenzien außerordentlich empfindlich; z. B. werden lange Kohlenwasserstoffketten, wie sie im Kautschuk und Poly-styrol vorliegen, schon durch Brom

<sup>20)</sup> vergl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, B. **62**, 241 [1929]; ferner die Dissertat. von W. Heuer, Freiburg 1929, die demnächst erscheint, sowie H. Staudinger u. F. Breusch, B. **62**, 442 [1929].

<sup>21)</sup> H. Staudinger, H. Johner, M. Lüthy u. R. Signer, A. **474**, 175 [1929].

<sup>22)</sup> Dies gilt nur für Fadenmoleküle, deren Verkracken mit dem Zerbrechen langer dünner Stäbe verglichen werden kann, nicht aber für 3-dimensionale Moleküle.

<sup>23)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Über den Abbau des Kautschuks, A. **468**, 1 [1929].

bei gewöhnlicher Temperatur gespalten, was sich durch eine starke Viscositäts-Verminderung bemerkbar macht. Derartige aus Makro-molekülen aufgebaute Stoffe, bei denen die Kolloid-Eigenschaften im Grahamschen Sinne besonders stark auftreten, wurden Eukolloide<sup>24)</sup> benannt und sollen im weiteren auch Makromolekül-kolloide genannt werden, wenn man die Besonderheit ihres Aufbaus zum Ausdruck bringen will.

Die hochviscosen kolloiden Lösungen dieser Stoffe zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, worauf in der folgenden 29. Mitteilung eingegangen wird. Die Kolloidteilchen einer solchen Lösung sind, wenn die Moleküle kettenförmige Ausbildung haben, wie z. B. die Polystyrole, Poly-äthylenoxyde<sup>25)</sup>, Kautschuk und Balata etc., außerordentlich langen, dünnen Fäden zu vergleichen<sup>26)</sup>, die ungefähr 100—1000-mal länger, als breit sind. Sie unterscheiden sich dadurch von den Kolloidteilchen der Assoziations-kolloide und Suspensoide, für die man eine kugelige Form annehmen kann.

Mit abnehmender Länge der Moleküle nimmt deren Beständigkeit zu, so daß solche Stoffe bei mäßigem Erhitzen nicht mehr verkracken, gegen Reagenzien viel beständiger sind und niederviscose Lösungen geben, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen. Die festen Stoffe lösen sich, ohne zu quellen. Diese Kolloide wurden als Hemi-kolloide bezeichnet, wobei eine scharfe Grenze zwischen diesen und den ganz niedermolekularen Verbindungen und auf der anderen Seite den makro-molekularen natürlich nicht zu ziehen ist.

### 3. Homöopolare, koordinative und heteropolare Molekül-Kolloide.

Wie man die organischen Verbindungen in die homöopolaren und die heteropolaren einteilen kann, und in solche mit starkem Dipol-Charakter, die noch koordinative Bindungen eingehen können<sup>27)</sup>, so können auch bei den hochmolekularen Verbindungen diese 3 Gruppen auftreten. Die Kolloid-moleküle können ebenfalls homöopolaren Charakter haben, wie die hochpolymeren Kohlenwasserstoffe, Polystyrole und Kautschuk, oder heteropolaren, wie die poly-acrylsäuren Salze, die Kautschuk-phosphoniumsalze und Eiweißstoffe, und endlich können Gruppen mit Dipol-Charakter vorhanden sein, die noch koordinative Bindungen eingehen können, wie bei der polymeren Acrylsäure<sup>28)</sup>, beim Poly-vinylalkohol<sup>29)</sup> und bei den Polysacchariden.

<sup>24)</sup> Den Namen „Eukolloide“ brauchen wir in etwas anderem Sinne als Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **32**, 2 [1923], nämlich um diejenige Gruppe von Molekül-kolloiden zu bezeichnen, die aus Makro-molekülen aufgebaut sind, vergl. H. Staudinger, *B.* **59**, 3035 [1926], also um die Kolloide zu charakterisieren, die die typischsten Kolloid-Eigenschaften zeigen (kolloide = leimartige Stoffe), vergl. Graham, *A.* **121**, 7 [1862].

<sup>25)</sup> H. Staudinger, O. Schweitzer, *B.* **62**, 2395 [1929].

<sup>26)</sup> Um die Chemie der hochmolekularen Stoffe klarzumachen, kann man sich langer dünner Stäbe bedienen, an denen man die Parallellagerung der Moleküle, die Kristallisation usw. demonstrieren kann. Solche wurden von mir seit langem in Vorträgen gebraucht; vergl. *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 71 [1929].

<sup>27)</sup> vergl. die Arbeiten von N. W. Sidgwick.

<sup>28)</sup> Eine Arbeit über Poly-acrylsäure erscheint gleichzeitig in *Helv. chim. Acta*; vergl. *Dissertat. Urech*, Zürich 1927.

<sup>29)</sup> vergl. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *B.* **60**, 1782 [1927].

Bei sämtlichen Gruppen sind natürlich polymer-homologe oder konstitutiv-homologe Reihen möglich, weiter Produkte mit hemi-kolloidem oder makromolekularem Charakter. Die Konstitutions-Aufklärung der homöopolaren Kolloide ist relativ leicht durchzuführen, wie in den folgenden Arbeiten gezeigt werden soll, da hier normale Moleküle sich in Lösung befinden und besondere Solvatations-Erscheinungen hier nicht — im Gegensatz zu häufig gemachten Annahmen — erfolgen.

Viel komplizierter werden die Verhältnisse bei den heteropolaren Molekül-Kolloiden, da hier, wie am Beispiel des poly-acrylsauren Natriums gezeigt wird, starke Solvatation infolge der elektrischen Ladungen der Ionen eintritt.

Komplizierte Verhältnisse liegen weiter auch bei den Kolloiden vor, die z. B. Hydroxylgruppen besitzen und so noch koordinative Bindungen eingehen können<sup>30)</sup>; da diese von einem Molekülfaden zum anderen erfolgen können, so bilden sich hier 3-dimensionale koordinative Moleküle, und da solche koordinativ gebundenen Moleküle natürlich auch in Lösung vorhanden sind, so haben hier die Kolloidteilchen einen besonders komplizierten Bau<sup>31)</sup>.

#### 4. Bau der Kolloid-moleküle.

Die Kolloid-moleküle, die durch Polymerisation von ungesättigten Molekülen entstehen, sind lange Ketten, Fadenmoleküle, und wir nehmen anfangs an, daß am Ende derselben 3-wertige C-Atome<sup>32)</sup> vorhanden seien, die infolge der Größe des Moleküls nur relativ geringe Reaktionsfähigkeit zeigten. Diese Annahme ließ sich nicht bestätigen, wie in der nachfolgenden 28. Mitteilung gezeigt wird. Auf Grund der weiteren Untersuchungen sind die Poly-styrole und viele andere hochpolymere Verbindungen sehr hochgliedrige Ringe, bei denen entsprechend den Untersuchungen von J. R. Katz<sup>33)</sup> sich die beiden Ringhälften parallel gelagert haben, so daß man hier von Doppel-Fadenmolekülen sprechen kann<sup>33a)</sup>. Bei einfachen Fadenmolekülen können sich an ihrem Ende noch andere Gruppen befinden, wie dies bei den Poly-oxymethylenen der Fall ist<sup>34)</sup>.

Durch Verzweigungen der Kette bilden sich 3-dimensionale Moleküle. Solche entstehen hauptsächlich durch Kondensation, z. B. bei der Bakelit-Bildung. Niedermolekulare 3-dimensionale Moleküle können noch löslich sein, wie z. B. die primären Produkte der Kondensation von Phenol und Formaldehyd. Bei weitergehender Kondensation tritt eine immer stärkere Bindung ein, so daß schließlich ein Stück Bakelit ein 3-dimensionales Molekül darstellt, das völlig unlöslich ist. Ist die Verkettung dagegen noch nicht vollständig eingetreten, so können Stoffe mit solchen 3-dimensionalen

<sup>30)</sup> Solche koordinativen Bindungen können auch mit dem Lösungsmittel erfolgen.

<sup>31)</sup> Das Eiweiß hat sowohl heteropolaren wie koordinativen Charakter, ist also besonders kompliziert gebaut. <sup>32)</sup> Kautschuk 1925, August- und September-Heft.

<sup>33)</sup> J. R. Katz, Vortrag auf der Versammlung südwestdeutscher Chemiker, Ztschr. angew. Chem. 42, 828 [1929]. <sup>33a)</sup> vergl. Helv. chim. Acta 12, 347 [1929].

<sup>34)</sup> vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 67 [1924], ferner H. Staudinger, H. Johner, M. Lüthy, R. Signer, A. 474, 155 [1929]. — Streng genommen sind so gebaute Verbindungen nicht mehr eigentliche Polymere, da durch die Endgruppen ein anderes Bauprinzip hereinkommt; Verbindungen, die aber ein und dasselbe Bauprinzip haben, wie die verschiedenen Poly-oxymethylene, werden trotzdem als polymer-homolog bezeichnet.

Molekülen noch quellen, indem Lösungsmoleküle in die Zwischenräume eindringen.

Solche 3-dimensionalen Moleküle können auch durch Verkettung von Fadenmolekülen entstehen. Schwach vulkanisierter Kautschuk, bei dem die Verkettung noch unvollständig ist, ist noch quellbar, stark vulkanisierter quillt dagegen nicht mehr und ist unlöslich, da hier eine sehr weitgehende Verkettung zu 3-dimensionalen Molekülen eingetreten ist. Auch Cupren ist ein solches 3-dimensionales Molekül<sup>35)</sup>.

### 5. Löslichkeit der Molekülkolloide.

Man könnte bezweifeln, ob Moleküle von den Dimensionen eines Kolloidteilchens überhaupt in Lösung gehen können, und dies ist der wichtigste Einwand, der gegen die hier entwickelte Auffassung der Molekülkolloide gemacht werden könnte. Denn bei vielen organischen Verbindungen beobachtet man, daß schon häufig relativ niedermolekulare Stoffe unlöslich sind. So sind z. B. Paraffine vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000<sup>36)</sup> außerordentlich schwer löslich und noch höhermolekulare vollständig unlöslich.

Gerade infolge dieses Bedenkens prüften wir immer wieder von neuem die Auffassungen von Bergmann, Heß, Karrer, Pummerer und neuerdings auch die von K. H. Meyer an synthetischem Material; denn wir hielten es durchaus für möglich, daß bei den Hochpolymeren ähnliche Verhältnisse anzutreffen sind, wie z. B. bei den fettsauren Salzen, daß nämlich von einer gewissen Größe ab anomale Löslichkeits-Erscheinungen eintreten<sup>37)</sup>. Da eine Lösung von Natriumpalmitat weniger viscos ist, als eine solche von Stearat<sup>38)</sup>, so könnten Unterschiede in der Viscosität der verschiedenen Hochpolymeren einer polymer-homologen Reihe nicht auf einem Unterschied in der Größe der Kolloid-Moleküle, sondern auf einem solchen der Grundmoleküle im Sinne von Karrer, Pummerer oder der Individualgruppen Bergmanns oder endlich der Hauptvalenz-Ketten K. H. Meyers beruhen, indem je nach der Größe des Grundmoleküls verschieden starke Assoziation oder Micell-Bildung erfolgt.

Bei den Poly-styrolen und in gewissem Umfang auch beim Kautschuk<sup>39)</sup> kennt man aber polymer-homologe Reihen von den niedersten Gliedern bis zu den höchstmolekularen, den makro-molekularen, und hier läßt sich nachweisen, daß die Eigenschaften mit wachsendem Molekulargewicht sich ganz allmählich ändern. Es gelingt hier zu zeigen, daß der Lösungsvorgang aller Glieder der Reihe vom niedersten bis zum höchstmolekularen der gleiche sein muß, und weiter daß Moleküle gelöst werden, wofür in der auf S. 2933 folgenden 30. Mitteilung der Beweis geliefert wird. Wenn also jetzt, nachdem jahrelang infolge der gewichtigen Argumente der oben genannten Forscher häufig andere Ansichten vertreten wurden, manche Autoren nunmehr dazu neigen, die Naturprodukte für hochmolekular zu halten,

<sup>35)</sup> H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 72 [1929].

<sup>36)</sup> Franz Fischer, H. Tropsch u. W. Ternedden, B. **60**, 1330 [1927]; ferner H. Staudinger, Kautschuk **1929**, Juni-Heft, und Dissertat. W. Feißt, Freiburg 1929.

<sup>37)</sup> vergl. auch die analogen Erfahrungen bei Farbstoffen, z. B. W. Biltz u. von Vegesack, Ztschr. physikal. Chem. **73**, 481 [1910].

<sup>38)</sup> N. A. Jajnik u. K. S. Malik, Kolloid-Ztschr. **36**, 322 [1925].

<sup>39)</sup> H. Staudinger und H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929].



so stützen sie sich indirekt auf diese Untersuchungen an synthetischem Material, wo diese Frage einwandfrei gelöst werden konnte. Denn ein analoger Nachweis ist bei den Naturprodukten bisher nicht geglückt, da dort polymer-homologe Reihen von den niedersten bis zu den höchstmolekularen Gliedern fehlen<sup>40)</sup>.

Bei den obengenannten polymer-homologen Reihen von Stoffen sind die niedersten Glieder der Reihe normal löslich. Mit steigendem Molekulargewicht bekommen die Lösungen immer mehr kolloiden Charakter, sofern überhaupt noch Lösung erfolgt. Dies macht sich vor allem in der steigenden Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen geltend. So ist z. B. eine 0.5-grundmolare Benzol-Lösung von niederpolymerem hemi-kolloidem Poly-styrol sehr dünnviscos: sie besitzt je nach dem Durchschnitts-Molekulargewicht die relative Viscosität 1.2—2.5, während die gleichkonzentrierte eines makromolekularen Poly-styrols je nach der Darstellungsart, also je nach der Größe der Moleküle, 50—500 beträgt (vergl. 29. Mitteilung).

Da sich hier das höchstpolymere Styrol in den gleichen Lösungsmitteln löst, wie die niederpolymeren, so wird der Einwand entkräftigt, daß hier Kolloidteilchen vorliegen, die durch Assoziation von kleinen Molekülen entstanden sind. Man kann also nicht, wie bei den Seifen<sup>41)</sup>, durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels eine niedermolekulare Lösung herstellen<sup>42)</sup>.

Wie schon früher ausgeführt<sup>43)</sup>, kann man weiter leicht beurteilen, ob sich Kolloid-moleküle gelöst haben, oder ob Suspensionen oder Emulsionen niedermolekularer Stoffe vorhanden sind. Die Molekül-kolloide lösen sich in den Lösungsmitteln auf, in denen der monomere Körper oder niedere polymer-homologe Glieder leicht löslich sind. Es lösen sich also polymere Kohlenwasserstoffe, wie Poly-styrol und Kautschuk, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht auf; polymere Hydroxylverbindungen, wie Stärke und Poly-vinylalkohol in Wasser und Formamid<sup>44)</sup> und endlich heteropolare Molekül-kolloide in Wasser. K. H. Meyer<sup>45)</sup> macht jetzt erneut auf diese Zusammenhänge aufmerksam, faßt aber diesen Vorgang nicht als Lösung von Molekülen, sondern als Solvation von Micellen auf.

## 6. Molekül-kolloide im festen Zustand.

Im festen Zustand sind die Molekül-kolloide entweder amorph oder kristallisiert. Wie in mehreren Arbeiten<sup>46)</sup> nachgewiesen wurde, können

<sup>40)</sup> Die Fischerschen Peptid-Arbeiten, in welchen konstitutiv-homologe Verbindungen hergestellt wurden, gaben wichtiges Material für die Beurteilung des Aufbaus des Eiweißes, dort treten aber noch besondere Komplikationen ein.

<sup>41)</sup> Über diesen Unterschied vergl. H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* 8, 331 [1926].

<sup>42)</sup> R. Pummerer, H. Nielsen und Gündel, *B.* 60, 2167 [1927], glaubten z. B. im Menthol ein solches Lösungsmittel gefunden zu haben; vergl. H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy, R. Signer, *B.* 61, 2575 [1928].

<sup>43)</sup> H. Staudinger, *B.* 59, 3029 [1926].

<sup>44)</sup> vergl. Dissertat. K. Frey, Zürich 1926, Über die Konstitution der Polysaccharide, in der auf die Löslichkeit von Stärke in Formamid hingewiesen wurde.

<sup>45)</sup> vergl. *Biochem. Ztschr.* 208, 20 [1929].

<sup>46)</sup> H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, *Ztschr. physikal. Chem.* 126, 425 [1927]. H. Staudinger und R. Signer, *Ztschr. Kystallogr.* 70, 193 [1929].

sich im Gegensatz zu früheren Anschauungen, bei denen man nur bei einheitlichen Substanzen Krystallisations-Fähigkeit annahm, auch ungleich lange Moleküle in „Krystalliten“ gittermäßig anordnen<sup>47)</sup>. Ob eine Krystallisation erfolgt, hängt also hier nicht von der Einheitlichkeit ab, sondern vom Bau des Moleküls. Symmetrisch gebaute Stoffe, wie Poly-äthylenoxyde, die Poly-oxymethylene und die Paraffine sind krystallisiert, während die Poly-indene, Poly-styrole, Poly-vinylacetat, Poly-allylderivate amorph sind, wohl deshalb weil bei den synthetischen Produkten durch die unregelmäßig angeordneten Seitenketten die gittermäßige Anordnung erschwert oder verhindert wird<sup>48)</sup>.

In den amorphen Substanzen sind aber die langen Moleküle nicht völlig ungeordnet, sondern parallel gelagert, wie auch schon in Flüssigkeiten eine parallele Lagerung langer Moleküle durch die Arbeiten von G. W. Stewart<sup>49)</sup> und J. R. Katz<sup>50)</sup> nachgewiesen wurde.

Für diese Parallel-anordnung langer Moleküle spricht auch, daß der Unterschied des spezif. Gewichts im amorphen resp. flüssigen und krystallisierten Zustand nicht sehr groß ist, wie z. B. die Untersuchungen beim Kautschuk und bei den Poly-methylstyrolen<sup>51)</sup> zeigen. Bei einer völlig regellosen Lagerung der Fadenmoleküle im amorphen Zustand resp. in einer Flüssigkeit müßten sehr große zwischen-molekulare Lücken vorhanden sein und dadurch sich ein relativ kleines spezif. Gewicht ergeben.

Die Ausbildung der festen amorphen Massen erfolgt also prinzipiell nicht anders als die von krystallisierten Produkten. Die langen Fadenmoleküle, die sich in Lösung befinden, lagern sich parallel, und es hängt lediglich vom Bau der Fadenmoleküle ab, ob die Ausbildung eines Krystallgitters erfolgen kann oder nicht, dagegen nicht, wie gesagt, von der Einheitlichkeit der Produkte. Ein Gemisch von polymer-homologen Poly-äthylenoxyden<sup>52)</sup> scheidet sich aus Lösung immer krystallisiert ab, gerade so wie ein Gemisch von hochmolekularen Paraffinen<sup>53)</sup>. Poly-styrole scheiden sich dagegen wie Cellulose-ester<sup>54)</sup> und -äther aus Lösung in Form von amorphen Filmen ab, deren Zähigkeit mit wachsender Moleküllänge zunimmt.

Bei diesen hochmolekularen Stoffen ist also der amorphe Zustand nicht prinzipiell von dem krystallisierten unterschieden, da auch hier eine gewisse Ordnung der Moleküle vorhanden ist und nur die gittermäßige Ordnung der Atome fehlt. Diese amorphen Poly-styrole sind also wie die krystallisierten Körper als feste Stoffe anzusprechen, da die langen

<sup>47)</sup> In einer Arbeit von H. Staudinger und R. Signer, l. c., wurde der Vorschlag gemacht, solche Gitter aus ungleich langen Makro-molekülen als Makro-molekül-Gitter zu bezeichnen, und die so entstandenen krystallisierten Körper als Krystallite. Der Krystallit ist gleich dem Micell Nägelis; vergl. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 70 [1929].

<sup>48)</sup> Dagegen ist Guttapercha nach S. L. Clark, Ind. Eng. Chem. **18**, 1131 [1926], krystallisiert. Kautschuk krystallisiert bekanntlich nach J. R. Katz beim Dehnen.

<sup>49)</sup> vergl. z. B. G. W. Stewart, C. **1928**, I 639, II 1740.

<sup>50)</sup> J. R. Katz, Ztschr. Physik **45**, 97 [1927]; C. **1928**, I 154.

<sup>51)</sup> H. Staudinger u. F. Breusch, B. **62**, 442 [1929].

<sup>52)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **62**, 2395 [1929].

<sup>53)</sup> vergl. J. Hengstenberg, Ztschr. Krystallogr. **67**, 583 [1928], ferner Dissertat. W. Feißt, Freiburg 1929, die demnächst erscheint.

<sup>54)</sup> Wenn nicht durch Strecken für eine Orientierung der langen Moleküle gesorgt wird (Streckspinnen).

Fadenmoleküle infolge der starken zwischen-molekularen Kräfte fast gerade so unbeweglich sind, wie Moleküle, die in ein Krystallgitter eingebaut sind. Die amorphen Stoffe sind also hier nicht Flüssigkeiten von besonders hoher Viscosität, wie man häufig ausgesprochen hat. In einer polymer-homologen Reihe, z. B. bei den Poly-styrolen und Poly-indenen, wird die Verflüssigungs-Temperatur mit abnehmendem Polymerisationsgrad immer tiefer, denn mit abnehmender Molekülgröße wird die Beweglichkeit der Moleküle immer größer. So sind die niederen Glieder der Reihe der polymer-homologen Poly-styrole hochviscose Flüssigkeiten. Dieser interessante Übergang von Flüssigkeiten in amorphe, feste Körper mit zunehmender Kettenlänge kann gerade in dieser Reihe verfolgt werden<sup>55)</sup>.

Da alle diese Stoffe aus Gemischen von Polymer-homologen zusammengesetzt sind, so ist der Punkt, wo die zwischen-molekularen Kräfte derart gelockert werden, daß die Moleküle beweglich werden, nicht scharf. Denn bei den kleineren Molekülen sind die zwischen-molekularen Kräfte geringer als bei den großen, und deshalb verflüssigen sich diese Stoffe nicht bei einer ganz bestimmten Temperatur, wie die festen Stoffe, die aus einheitlich großen Molekülen aufgebaut sind, sondern in einem Intervall<sup>56)</sup>.

#### 7. Über den Lösungsvorgang und die Quellung von Molekül-kolloiden.

Diese hochmolekularen Substanzen gehen prinzipiell in gleicher Weise in Lösung, wie die niedermolekularen. Es dringt das Lösungsmittel zwischen die Moleküle ein und umgibt sie mit einer Solvat-Hülle; dabei nehmen wir zum Unterschied von anderen Autoren<sup>57)</sup> an, daß nur eine ungefähr monomolekulare Schicht von Lösungsmittel-Molekülen festgebunden wird, gerade so wie bei einfachen homöopolaren Molekülen, denn wir vergleichen diese Solvation homöopolarer Moleküle mit der Adsorption<sup>58)</sup>.

Der Lösungsvorgang zwischen krystallisierten und amorphen Stoffen ist dabei nicht wesentlich verschieden; denn die Molekülgitter-Kräfte sind nur wenig größer als die zwischen-molekularen Kräfte bei amorph angeordneten langen Molekülen. Dies ergibt sich wie gesagt daraus, daß der Unterschied im spezif. Gewicht im amorphen und krystallisierten Zustand nicht sehr erheblich ist<sup>59)</sup>.

Der Lösungsvorgang wird aber außerordentlich durch die Länge der Moleküle beeinflußt. Die Löslichkeit sinkt bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht, und dies ist in den polymer-homologen Reihen gerade so wie in den homologen Reihen der Fall. Bei festen, makro-molekularen Stoffen

<sup>55)</sup> Die niedermolekularen Poly-styrole wurden von W. Heuer hergestellt, vergl. dessen Dissertat., Freiburg 1929.

<sup>56)</sup> Wir bezeichnen diesen Vorgang des Übergangs eines festen amorphen Körpers in eine Flüssigkeit als Verflüssigung und nicht als Schmelzen, um ihn vom Schmelzen der Krystalle zu unterscheiden.

<sup>57)</sup> vergl. K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 1945 [1928], die annehmen, daß Micellen beim Kautschuk stark solvatisiert werden.

<sup>58)</sup> Natürlich ist eine Wirkung dieser ersten Schicht auf die nächstfolgende vorhanden, nur ist hier die Solvation ganz anderer Größenordnung als z. B. bei den heteropolaren Seifen.

<sup>59)</sup> z. B. beim Kautschuk; ferner vergl. H. Staudinger u. F. Breusch, B. **62**, 442 [1929].

ist der Lösungsvorgang, d. h. die Ablösung der einzelnen Moleküle an der Grenzschicht gegen das Lösungsmittel, so langsam, daß Flüssigkeits-Moleküle Zeit finden, bis weit ins Innere des Stoffes zu dringen. So werden große Mengen Lösungsmittel zwischen die einzelnen Moleküle eingelagert. Diese werden dadurch auseinander gedrängt, es tritt Quellung ein, bevor die Moleküle an der Grenzschicht völlig solvatisiert sind und so in Lösung gehen können. Bei niedermolekularen Stoffen werden dagegen die Moleküle an der Grenzschicht rasch abgelöst, bevor die Flüssigkeit Zeit findet, ins Innere des Stoffes vorzudringen; darum erfolgt hier normale Lösung.

In der polymer-homologen Reihe der Poly-styrole hat man die Möglichkeit, alle Übergänge zwischen Lösung und Quellung zu verfolgen. Die Quellung ist also ein intermolekularer Vorgang, der an den Aufbau der Stoffe aus Makro-molekülen geknüpft ist, und nicht ein intermicellarer, wie man früher vielfach annahm<sup>60)</sup>.

Das Bauprinzip der festen homöopolaren, hochmolekularen Stoffe ist also einfach; viel komplizierter ist es dagegen bei den heteropolaren und koordinativen Molekül-kolloiden, da hier zwischen den einzelnen Fadenmolekülen noch andere als nur zwischen-molekulare Kräfte wirksam sind. So haben z. B. die poly-acrylsauren Salze nicht nur hochmolekularen, sondern auch Salz-Charakter.

Die Quellung und das Lösen ist hier nicht eine einfache Molekül-Solvatation, sondern bei den heteropolaren Molekül-kolloiden erfolgt eine Ionen-Solvatation, die viel stärker ist als erstere. Deshalb treten auch hier viel stärkere Quellungs-Erscheinungen auf, als bei den homöopolaren Kolloiden. Auch das Aussehen dieser Gallerten ist verschieden. Man vergleiche z. B. das verschiedene Aussehen eines Viscose-Gels und eines zähen Gels von Acetyl-cellulose, ebenso eines Gels von Poly-styrol und eines von poly-acrylsauren Salzen.

Koordinative Molekül-kolloide, wie Cellulose, Stärke, Poly-acrylsäure, sind entweder unlöslich oder in Wasser, Formamid quellbar und schließlich löslich. Die Schwerlöslichkeit dieser Stoffe ist darauf zurückzuführen, daß eine mehr oder weniger starke koordinative Bindung der einzelnen Ketten erfolgt.

Eine Systematik der organischen Gele muß also vor allem die Konstitution der Kolloid-moleküle berücksichtigen und erst sekundär den Verteilungsgrad. Dann ergibt sich ohne weiteres, mit welchen Lösungsmitteln hochmolekulare Stoffe Gele bilden können und wie diese Gele beschaffen sind<sup>61)</sup>.

## 8. Assoziations-kolloide (Micell-kolloide).

Heteropolare organische Stoffe, deren Anion resp. Kation ein größerer organischer Rest ist, geben in Wasser keine normalen Lösungen, sondern kolloide, weil der in Wasser unlösliche organische Rest im Vergleich zu seiner Ionen-Ladung, die die Löslichkeit in Wasser herbeiführt, zu groß ist. Die Kolloidteilchen dieser Lösungen bilden sich z. B. bei den Seifen so, daß die

<sup>60)</sup> vergl. die ausführlichen Monographien von J. R. Katz, *Kolloidchem. Beihefte* **9**, 1 [1917], *Ergebnisse exakt. Naturwiss.* **1926** und **1927**, der auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Quellungsvermögen hingewiesen hat.

<sup>61)</sup> vergl. Systematik der Gallerten und Gele von Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **46**, 248 [1928].

Ionen, die freie Fettsäure und die Salze sich zu einem Teilchen zusammenlagern, das in seiner Gesamtheit als Micelle<sup>62)</sup> bezeichnet wird. Zu dem Aufbau dieses Kolloidteilchens tragen die zwischen-molekularen Kräfte bei, vor allem aber die elektrischen Ladungen der Ionen.

Die Assoziationen, die bei den homöopolaren Molekül-kolloiden in konzentrierter Lösung eintreten, sind ganz andersartig als die, die zur Bildung der Seifen-Micelle führen, da erstere lediglich, wie bei niedermolekularen Substanzen, durch zwischen-molekulare Kräfte herbeigeführt werden.

Die Micellen der Seife unterscheiden sich aber auch von den Kolloidteilchen eines heteropolaren Molekül-kolloids, wie poly-acrylsaurem Natrium, denn letztere besitzen polywertige Anionen resp. Kationen, in denen auf je ein kleines Grundmolekül der Kette eine Ionen-Ladung kommt<sup>63)</sup>. Man hat häufig, da auch Suspensions-kolloide elektrisch geladen sind, verallgemeinert ausgesprochen, Kolloide wären nur dann möglich, wenn die Teilchen elektrisch geladen sind. Diese Verallgemeinerung gilt für die Assoziations-kolloide, nicht aber für die homöopolaren Molekül-kolloide.

Assoziations-kolloide und Molekül-kolloide unterscheiden sich weiter noch in folgenden Punkten:

1. Die Micellgröße, z. B. bei den Seifen, ist temperatur-variabel, was sich in einer starken Änderung der Viscosität bemerkbar macht<sup>64)</sup>, während die verdünnte Lösung der Molekül-kolloide bei verschiedenen Temperaturen dieselbe relative Viscosität zeigt, solange nicht der irreversible Vorgang des Verkrackens eintritt<sup>65)</sup>.

2. Assoziations-kolloide bilden sich nur in bestimmten Lösungsmitteln, in der Regel nur in Wasser. Durch passende Wahl des Lösungsmittels können die Stoffe normal gelöst werden, wie z. B. die Seifen in Alkohol. Bei den Molekül-kolloiden kann auch bei Änderung des Lösungsmittels nie eine niedermolekulare Lösung erfolgen, wenn nicht ein Abbau des großen Moleküls, also eine Sprengung von chemischen Bindungen, vorher eintritt.

3. Stoffe, die Assoziations-kolloide bilden, kann man weiter in Derivate überführen, die normal löslich sind, während die Derivate von Molekül-kolloiden kolloid löslich bleiben, soweit bei ihnen kein Abbau erfolgt ist. Dies ist, worauf ich schon früher hinwies, ein wichtiges Kriterium, um zwischen Assoziations-kolloiden und Molekül-kolloiden zu unterscheiden<sup>66)</sup>.

### 9. Suspensioide und Emulsoide.

Nach der heute üblichen Definition<sup>67)</sup> sind die Kolloide Teilchen, die einen Durchmesser von 1–100  $\mu\mu$  haben. Jeder Stoff kann, wie vor allem Wo. Ostwald in seinen verschiedenen Schriften betont hat, durch geeignete

<sup>62)</sup> vergl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., S. 169.

<sup>63)</sup> vergl. Dissertat. Urech, Zürich 1927, ferner die gleichzeitig in den Helv. chim. Acta erscheinende Arbeit von H. Staudinger und Urech.

<sup>64)</sup> Über die Viscosität der Seifen-Lösungen vergl. Zsigmondy u. Buchmann, Kolloid-Ztschr. **11**, 143 [1912]; N. A. Jajnik u. K. S. Malik, Kolloid-Ztschr. **36**, 322 [1925]; vergl. dagegen L. Clarke, C. **1923**, II 117.

<sup>65)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 4 [1929].

<sup>66)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3038 [1926].

<sup>67)</sup> vergl. z. B. Wo. Ostwald, Die Welt vernachlässigter Dimensionen. Ferner v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **17**, 72 [1923].

Dispergierung in kolloide Verteilung gebracht werden. Wo. Ostwald schlug weiter vor, 2 Gruppen von Solen, die Suspensions-kolloide oder Suspensioide und die Emulsions-kolloide<sup>68)</sup> oder Emulsoide zu unterscheiden, die Suspensioide mit einer festen dispersen Phase, die Emulsoide mit einer flüssigen, beide in einem flüssigen Dispersionsmittel.

1. Bei niedermolekularen löslichen organischen Verbindungen ist die Herstellung einer solchen Suspension resp. Emulsion nur dann möglich, wenn der betreffende Stoff in dem Dispergierungsmittel völlig unlöslich ist. Also Zucker kann z. B. in Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, kolloid verteilt werden<sup>69)</sup>, dagegen umgekehrt Kohlenwasserstoffe z. B. nur in Wasser.

Molekül-kolloide sind dagegen, wie gesagt, gerade in den Lösungsmitteln löslich, in denen sich auch die einfach gebauten Grundkörper auflösen. Durch Wechsel des Lösungsmittels kann bei Suspensoiden eine normale Lösung erreicht werden, zum Unterschied von den Molekül-kolloiden. Die Suspensioide und Emulsoide sind lyophob, sind also prinzipiell verschieden von Molekül-kolloiden, die immer lyophil sind, weiter auch von Assoziations-Kolloiden, die infolge der Ionen hydratisiert, also lyophil, sind.

2. Die Kolloidteilchen der Suspensioide und Emulsoide haben eine ganz andere Gestalt als die der Molekül-kolloide. Man kann annehmen, daß bei der Dispergierung von festen Stoffen bis zur kolloiden Verteilung kugelige Teilchen entstehen. Die Molekül-kolloide, die Fadenmoleküle sind, haben dagegen nur in einer Richtung die Dimensionen eines Kolloidteilchens, in den beiden anderen Richtungen dagegen nur einfachmolekulare Dimensionen. Sie können also eine Länge von 100—500  $\mu\mu$  haben, dagegen einen Durchmesser von nur 0.2—0.5  $\mu\mu$ ; sie sind also ganz anders gestaltet, als die Dispersioide<sup>70)</sup>.

3. Die Suspensioide und Emulsoide sind ultramikroskopisch sichtbar; fast alle ultramikroskopischen Studien sind an solchen Objekten vorgenommen worden. Die in Lösung befindlichen langen Fadenmoleküle der Molekül-kolloide<sup>71)</sup> lassen sich dagegen ultramikroskopisch nicht wahrnehmen, wenn man mit reinen, synthetisch hergestellten Produkten arbeitet, die optisch leer zu gewinnen sind. So lassen sich in Poly-styrol-Lösungen und Lösungen von synthetischem Kautschuk, die unter diesen Vorsichtsmaßregeln hergestellt sind, keine Teilchen erkennen, weder im Spalt-Ultramikroskop, wie

---

<sup>68)</sup> Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **11**, 236 [1912]. Dieser Ausdruck darf natürlich nicht auf die Molekül-kolloide angewandt werden, zweckmäßig auch nicht auf Assoziations-kolloide. Diese Trennung ist in der Ostwaldschen Arbeit nicht durchgeführt. Vielmehr sind hier wie auch in anderen kolloidchemischen Arbeiten die Molekül-kolloide als Emulsoide bezeichnet worden, weil man sie nur im Hinblick auf ihren Verteilungsgrad betrachtete. Man faßt vielfach diese Molekül-kolloide als solvatisierte flüssige disperse Phase auf.

<sup>69)</sup> v. Weimarn, *Kolloid-Ztschr.* **36**, 118, 176 [1925].

<sup>70)</sup> 3-dimensionale Kolloid-moleküle können dagegen die Dimensionen von Dispersoiden haben.

<sup>71)</sup> Ob sich 3-dimensionale Molekül-kolloide erkennen lassen, wird davon abhängen, ob sich ein Lösungsmittel findet, das einen genügend starken Unterschied im Brechungsindex aufweist.

M. Brunner<sup>72)</sup> festgestellt hat, noch im Kardioid-Ultramikroskop nach neueren Untersuchungen von R. Signer<sup>73)</sup>.

4. Die Viscosität der Suspensoide und Emulsoide ist, verglichen mit der Viscosität der Lösungen von Molekül-kolloiden, außerordentlich gering. Eine 6,7-proz. Balata-Milch, ein Emulsoid, hat die relative Viscosität 2; eine gleichkonzentrierte in Benzol hat dagegen die relative Viscosität 850<sup>74)</sup>. Also die Emulsion ist weit weniger viscos, als die „echte“ Lösung des Molekül-kolloids.

5. Bei Suspensionen und Emulsionen nimmt die Viscosität mit wachsender Dispergierung zu, worauf Wo. Ostwald<sup>75)</sup> hinwies, während bei Lösungen der Molekül-kolloide gerade das Umgekehrte der Fall ist. Dort steigt mit wachsender Größe des Kolloid-moleküls die Viscosität der Lösung. Auf diesen Zusammenhang ist schon mehrfach, z. B. in Arbeiten von Duclaux<sup>76)</sup>, Wo. Ostwald<sup>77)</sup>, ferner von W. Biltz<sup>78)</sup> hingewiesen worden. Da aber bisher das Molekulargewicht der Naturstoffe, die zu diesen Untersuchungen dienten, ein strittiges war, und man über den Bau dieser Kolloide also nichts Sicheres wußte, so brachten erst die Arbeiten an synthetischen, polymeren Produkten, wo das Molekulargewicht einwandfrei zu bestimmen ist, wie bei den Heni-kolloiden, über diesen Zusammenhang definitive Aufklärung<sup>79)</sup>.

6. Die Herstellung einer kolloiden Lösung aus einem festen Stoff ist bei Suspensoiden und Molekül-kolloiden eine ganz verschiedene. Bei Suspensoiden muß der Stoff bis zu einer bestimmten Verteilung dispergiert werden, während bei den Molekül-kolloiden fertig gebildete Moleküle in Lösung gehen. Das Schema von Wo. Ostwald, wonach die groben Dispersionen über die Kolloide mit den molekularen Lösungen durch Übergänge verbunden sind, ist bei den Suspensionen derart begrenzt, daß wir zwar die Übergänge zwischen groben Suspensionen bis zu den kleinsten Kolloidteilchen kennen, daß aber der kontinuierliche Übergang zwischen einer kolloiden Suspension und der molekularen Verteilung, z. B. bei dem in Benzol suspendierten Zucker, nicht herzustellen ist<sup>80)</sup>.

Die Größe von Molekül-kolloiden in polymer-homologen Reihen kann dagegen nicht unbegrenzt wachsen, da zu große Moleküle schließlich unlöslich sind, oder in Lösung zerfallen. Hier haben wir also in einer polymer-homologen Reihe nur die Übergänge zwischen den kleinsten Molekülen, den niedermolekularen löslichen bis zu Kolloid-molekülen einer solchen Größe, daß die Moleküle noch in Lösung gehen können,

<sup>72)</sup> M. Brunner, Dissertat., Zürich 1926. Ferner H. Staudinger, B. **59**, 3036 [1926].

<sup>73)</sup> Aus natürlichem, aus Kautschuk-Milch gewonnenem Kautschuk können nicht optisch leere Lösungen gewonnen werden. Über ultramikroskopische Untersuchungen vergl. P. Klein und P. Stamberger, Kolloid-Ztschr. **35**, 362 [1924].

<sup>74)</sup> Unveröffentlichte Versuche von E. O. Leupold.

<sup>75)</sup> Kolloid-Ztschr. **12**, 213 [1913]. <sup>76)</sup> Les Colloides, Paris 1925.

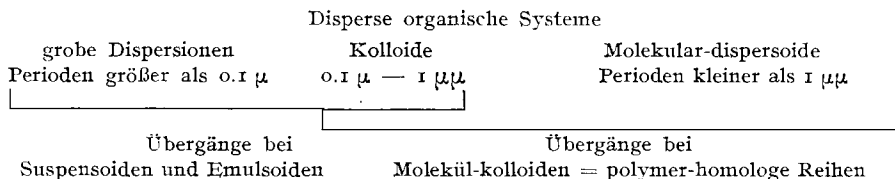
<sup>77)</sup> vergl. die Ausführungen von Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 7. Aufl., S. 217. Ferner Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., II. Bd., S. 57.

<sup>78)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **83**, 703 [1913].

<sup>79)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926], ferner H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 [1929].

<sup>80)</sup> Auch nicht bei einer kolloiden Lösung von Kohlenstoff (wie auch nicht beim Gold).

resp. in Lösung, ohne zu zerfallen, noch beständig sind. Der Übergang nach der grobdispersen Verteilung fehlt in diesem Fall. Der eine Teil des Ostwaldschen Schemas ist also nur für die Suspensoide, der andere nur für die Molekül-kolloide anwendbar, ein Punkt, der bisher übersehen wurde.



Die Molekül-kolloide, die Kolloide im Grahamschen Sinne und die Dispersoide haben also nichts Gemeinsames, außer daß beide durch Membranen nicht dialysieren. Es könnte darum zweckmäßig erscheinen, die Suspensoide und Emulsioide überhaupt nicht mehr als Kolloide zu bezeichnen, sondern als Dispersoide und den Namen „Kolloide“ den Stoffen zu reservieren, für die Graham ihn geschaffen hat, wenn nicht schließlich Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen, vor allem bei anorganischen Kolloiden, vorhanden wären.

#### 10. Anorganische und organische Kolloide.

Bei anorganischen Kolloiden spielen, entsprechend dem ganz andersartigen Bau dieser Stoffe, die Molekül-kolloide eine ganz untergeordnete Rolle. Die polymeren Kieselsäuren können als Molekül-kolloide betrachtet werden. Der Bau dieser Kolloidteilchen ist aber hier schon weit komplizierter als der der homöopolaren organischen Kolloide, da hier koordinative Bindungen eine Rolle spielen: man kann Parallelen ziehen zwischen den Kolloid-molekülen der Poly-kieselsäuren und Poly-acrylsäuren.

Die Bearbeitung der Molekül-kolloide wird also wesentlich eine Aufgabe der organischen Chemie sein. Sie ist für die physiologische Chemie und Biologie von der größten Bedeutung, weil die wichtigsten Lebensprozesse Umsetzungen an makro-molekularen Verbindungen sind<sup>81)</sup>.

Diese neuen Anschauungen über die Konstitution der organischen Molekül-kolloide im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre stützen sich auf die Untersuchungen einer Reihe von Mitarbeitern, deren Arbeiten zum Teil in Dissertationen niedergelegt sind. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich waren es die HHrn. Dr.: A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, K. Frey, J. Fritschi, E. Geiger, E. Huber, H. Johner, E. W. Reuss, G. Schiemann, R. Signer, E. Urech, S. Wehrli, W. Widmer. Am Freiburger Universitätslaboratorium die HHrn. Dr.: H. F. Bondy, F. Breusch, W. Feißt, Th. Fleitmann, P. Garbsch, W. Heuer, H. Joseph, H. W. Kohlschütter, R. Nodzu, W. Schaal, A. Schwalbach, O. Schweitzer, R. Signer, W. Starck, V. Wiedersheim, T. Yamaskita und die HHrn. Prof. M. Asano und N. J. Toivonen. Allen diesen Herren möchte ich auch hier für ihre un-

<sup>81)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3042 [1926], vergl. ferner den Vorschlag über die Wirkung der Hormone, H. Staudinger, A. **474**, 161 [1929].



ermüdliche Ausdauer und ihre Mitarbeit an einem Thema, dessen theoretische Grundlagen gerade in den letzten Jahren so vielfach angezweifelt wurden, auf das herzlichste danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen, daß sie die experimentellen Untersuchungen, die zu dieser Arbeit notwendig waren, so tatkräftig unterstützt hat. Ebenso möchte ich den Direktionen der I.-G. Farbenindustrie Höchst, Leverkusen, Ludwigshafen und Ürdingen für das rege Interesse und die hilfreiche Unterstützung an meinen Arbeiten an dieser Stelle aufrichtig danken.

---

**461. H. Staudinger und K. Frey<sup>1)</sup>: Über hochpolymere Verbindungen, 27. Mittel. <sup>2)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Polystyrol-Lösungen (I).**

[Aus d. Chem. Instituten d. Techn. Hochschule in Zürich u. d. Universität Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

Lösungen von einem in der Kälte hergestellten eukolloidem Polystyrol zeigen anomale Viscositäts-Erscheinungen; sie gehorchen nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (vergl. nachstehende 29. Mitteilung).

Solche Abweichungen sind vielfach beobachtet worden, z. B. bei Gelatine-Lösungen, Seifen und Farbstoff-Lösungen. Sie wurden von Wolfgang Ostwald<sup>3)</sup> als „Struktur-Viscosität“ bezeichnet, da sie auf das Vorhandensein von Strukturen, d. h. mechanischen Zusammenhängen innerhalb des dispersen Systems, zurückgeführt wurden. Die Viscosität solcher kolloiden Lösungen wird häufig durch mechanische Einflüsse verändert, da die Strukturen zerstört werden. Sie sind tixotrop<sup>4)</sup>, wie z. B. eine Gelatine-Lösung.

Um zu untersuchen, ob die hohe Viscosität von diesen eukolloiden Polystyrol-Lösungen derartigen Einflüssen verdankt wird, studierten wir, ob und wie sich die Viscosität derselben unter den verschiedensten Einflüssen ändert. Diese Arbeiten waren bei Beginn unserer Untersuchungen über die Konstitution der hochpolymeren Substanzen von Bedeutung, denn wenn die Viscosität solcher Lösungen z. B. durch rein mechanische Einflüsse verändert werden könnte, so wären die Rückschlüsse, die wir jetzt aus der Viscosität einer Lösung auf deren Molekulargewicht ziehen, nicht richtig. Die Erscheinung besonders hoher Viscosität wäre nicht auf das Vorliegen von langen Molekülen zurückzuführen, sondern sie wäre ein Kolloidphänomen, wie bei Vanadinpentoxyd-Solen, wo sich einzelne Teilchen zu größeren Gebilden zusammenlagern. Ein Urteil über die Konstitution des Körpers könnte durch Viscositäts-Untersuchungen nicht erhalten werden. Viscositäts-Unterschiede der Lösungen wären darauf zurückzuführen, daß eine mehr oder weniger starke

---

<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen wurden im Jahre 1925/26 durchgeführt.

<sup>2)</sup> 26. Mitteilung voranstehend.

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Ztschr. Kolloidchem, **36**, 99 [1925]; vergl. auch Ztschr. physikal. Chem. **111**, 62 [1924].

<sup>4)</sup> Nach einem Vorschlag von Péterfi, vergl. Freundlich, B. **61**, 2227 [1928].