

hältnisse den Schluß zu, daß von der Iso-Form höchstens wenige Prozente vorhanden sein können. Dieser Befund steht im Einklang mit den Raman-Untersuchungen von A. Dadiou⁵⁾. Im Raman-Spektrum der Blausäure tritt nämlich eine bei den Nitrilen gefundene Linie sehr stark und eine bei den Isonitrilen gefundene Linie nur schwach auf.

Hrn. Prof. K. L. Wolf sei für seine freundlichen Ratschläge aufrichtigst gedankt, ebenso der Karlsruher Hochschul-Vereinigung für die gewährten Mittel zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Das Isoamylcyanid, nach der Methode von W. A. Noyes⁶⁾ erhalten, wurde unter den für optische Untersuchungen gebotenen Vorsichtsmaßregeln durch mehrmalige, sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Sdp. des reinen Produktes 155⁰. Das Isoamylisocyanid wurde nach der Methode von A. W. Hofmann⁷⁾ aus Isoamylamin, Chloroform und Ätzkali gewonnen. Reinigung wie oben. Sdp. des reinen Produktes 140⁰. Die Blausäure, nach der Methode von G. Bredig und L. Teichmann⁸⁾ bereitet, wurde in der Stockschen Vakuum-Apparatur einer weiteren, äußerst sorgfältigen Reinigung unterworfen, wobei Blausäure von höchstem Reinheitsgrade resultierte⁹⁾.

Für die Durchführung der Messungen wurden die angeführten Verbindungen in besonders gereinigtem Heptan gelöst (Isoamylcyanid-Lösung 0.5521-molar, Isoamylisocyanid-Lösung 0.4706- und 0.7706-molar, Blausäure-Lösung 0.045-molar).

Die Absorptions-Messungen wurden mit dem „mittleren Hilger“-Quarz-Spektrographen und mit dem „kleinen Leiß“-Quarz-Spektrographen nach der Sektoren-Methode mit Cuvettensatz nach G. Scheibe bzw. mit der Lochblenden-Methode¹⁰⁾ durchgeführt. Als Lichtquelle dienten ein Eisen-Kupfer-Bogen bzw. kondensierte Funken zwischen Metall-Elektroden.

313. Kurt H. Meyer und H. Mark: Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger: „Über die Struktur der hochpolymeren Verbindungen“.

(Eingegangen am 17. Juni 1931.)

In den beiden letzten Jahren hat Staudinger in zahlreichen Arbeiten Beiträge zur Struktur der hochpolymeren Verbindungen geliefert¹⁾ und bei diesen Gelegenheiten häufig unsere eigenen Anschauungen wiedergegeben und kritisiert. Da seine Stellungnahme in sehr verschiedenen Zeitschriften und meist in einer von unserer Ausdrucksweise abweichenden Form erfolgt ist, möchten wir im folgenden für diejenigen, welche sich für den gegen-

⁵⁾ B. 64, 358 [1931].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 393 [1901].

⁷⁾ A. 146, 109 [1868].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 31, 449 [1925].

⁹⁾ Hrn. Dr. G. Eyster, der in liebenswürdiger Weise die Reinigung der Blausäure vornahm, möchten wir hiermit unseren besonderen Dank aussprechen.

¹⁰⁾ s. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

¹⁾ 16.—32. Mitteilung über „Isopren und Kautschuk“; 12.—50. Mitteilung über „Hochpolymere Verbindungen“.

wärtigen Stand der Dinge interessieren, einige kurze aufklärende Bemerkungen machen.

1. Es besteht zwischen Staudinger und uns Übereinstimmung in der Überzeugung, daß die hochpolymeren Naturstoffe aus langen, kettenförmigen Molekülen bestehen, die in sich durch normale chemische Hauptvalenzen zusammengehalten werden²⁾. Die Begriffe: „Hauptvalenz-Ketten“ und „Faden-Moleküle“ sind synonym, während der Ausdruck „Makro-moleküle“ für unser Empfinden zu wenig über die spezielle Form dieser Gebilde enthält; er kann beensogut netzförmige und dreidimensional verknüpfte Mikro-bausteine umfassen.

Das Wort „Hauptvalenz-Ketten“ wurde von uns seinerzeit deswegen vorgeschlagen, weil mit dem Wort „Molekül“ von verschiedenen Autoren häufig Verschiedenes gemeint wird. Staudinger versteht hierunter z. B. die durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Atomgruppen, während andere Autoren damit das osmotisch in der Lösung zur Wirksamkeit gelangende Teilchen kennzeichnen. Sörensen³⁾ und Svedberg⁴⁾ nennen zum Beispiel die Gewichte der osmotisch bzw. nach der Zentrifugal-Methode festgestellten, voneinander unabhängigen Teilchen „Molekulargewichte“, und Sörensen stellt sich ein solches Teilchen als „reversibel dissoziabiles Komponenten-System“ vor. Ein solches Teilchen besteht aus mehreren Einzelmolekülen im Sinne Staudingers. Deswegen scheint es uns zweckmäßig, den Ausdruck „Molekül“ bei diesen Systemen entweder ganz zu vermeiden, oder — wenn man ihn braucht — immer hinzuzufügen, was man im speziellen Fall darunter versteht.

Über die Länge der Hauptvalenz-Ketten oder Faden-Moleküle besteht noch Uneinigkeit. Wir nehmen nach dem röntgenographischen Verhalten⁵⁾ und nach der Viscosität an, daß in der nativen Cellulose größenordnungsmäßig 100 Glucosen eine Kette bilden. Die gleiche Ansicht vertritt neuerdings A. J. Stamm⁶⁾ auf Grund von Messungen mit der Ultra-Zentrifuge. Die Angabe kann um 50 oder 100% falsch sein und hat nur die Bedeutung einer Schätzung. Demgegenüber meint Staudinger, daß in der nativen Cellulose größenordnungsmäßig 1000 Glucosen eine starr zu denkende Kette bilden. Er kommt zu diesem Schluß aus der Extrapolation seiner Viscositäts-Messungen. Wir können uns diesem Verfahren nicht anschließen, weil zahlreiche andere Messungen, z. B. die von G. S. Whitby, J. G. McNally und W. Gallay⁷⁾ bereits im Jahre 1928 an Poly-vinylacetaten durchgeführten, deutlich zeigen, daß eine einfache Proportionalität zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität keineswegs besteht. Die Molekulargewichts-Bestimmung mit Hilfe der Staudingerschen Gleichung stimmt also mit der van't Hoff'schen Methode im allgemeinen nicht überein. Neuerdings haben Kurt Hess und I. Sakurada⁸⁾ ebenfalls begründete Bedenken gegen Staudingers Berechnungsart erhoben.

2. Wir haben von allem Anfang an der Überzeugung Ausdruck gegeben, daß die Verhältnisse in den Lösungen der hochpolymeren Substanzen sehr

²⁾ An einer Stelle (A. 474, 150) stellt allerdings Staudinger noch im Jahre 1929 für die Cellulose kleine Bausteine zur Diskussion, die durch „koordinative Kovalenzen“ zusammengehalten sind. Aus zahlreichen erschienenen neueren Publikationen geht aber hervor, daß er diese Ansicht inzwischen verlassen hat.

³⁾ Kolloid-Ztschr. 53, 102, 170 [1930]. ⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 52, 241, 279 [1930].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 431 [1929].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3047, 3062 [1930].

⁷⁾ Transact. Roy. Soc. Canada Sect. III [3] 22, 27 [1928]. ⁸⁾ B. 64, 1183 [1931].

kompliziert sind, und daß man im allgemeinen weder einheitliche Micelle, noch isolierte Hauptvalenz-Ketten vor sich hat. Staudinger jedoch hebt wiederholt einen Gegensatz besonders hervor⁹⁾, der darin bestehen soll, daß er für isolierte Ketten, wir für intakte Micelle plädieren.

Unsere Stellungnahme sei durch die folgenden, im Jahre 1928 veröffentlichten Zeilen¹⁰⁾ nochmals belegt; wir haben an ihr in der Zwischenzeit nichts Wesentliches verändert, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Ausführungen in unserer Monographie über die hochpolymeren Naturstoffe zeigt¹¹⁾. „Es spricht manches dafür, daß in gewissen Fällen (sehr verdünnte Lösung, relativ hohe Temperatur, besonders starkes Quellungsmittel) auch bei der bloßen Quellung bereits eine Längsteilung der Micelle stattfindet, so daß man in der Lösung einen gewissen micellaren Abbau der Cellulose feststellen kann. Man muß aber den chemischen Abbau der Micelle durch Sprengen der glucosidischen Sauerstoff-Brücke und die micellare Zerteilung durch Abdeckung der Nebervalenzen scharf auseinanderhalten.“

Wir halten es nach wie vor für wahrscheinlich, daß die im festen Zustand mit Sicherheit nachgewiesenen Micelle — in sich fest gefügte Bündel von Hauptvalenz-Ketten — auch in den Lösungen ihren Zusammenhalt in der Regel nicht verlieren. Daß diese Teilchen sich aber wegen der starken Solvation von den Micellen im festen Zustand unterscheiden, unterliegt keinem Zweifel, und man kann darüber diskutieren, ob es zweckmäßig ist, von Micellen im gelösten Zustand zu sprechen, oder ob man nicht lieber das neutralere Wort „Teilchen“ oder „Gruppe“ bevorzugen sollte.

Daß bei Hochpolymeren in der Regel nicht — wie Staudinger meint — voneinander vollkommen unabhängige Moleküle, sondern Gruppen von solchen osmotisch wirksam sind, ist zum Beispiel für Eiweißkörper erst kürzlich von Sørensen¹²⁾ ausführlich dargelegt worden. Wenn Staudinger bei verschiedenen Gelegenheiten einen Gegensatz konstruiert zwischen unserer Auffassung der „solvatisierten Micelle“, während er selbst „assoziierte Makro-moleküle“ für möglich hält¹³⁾, so kann dies nur auf einem Mißverständnis beruhen. Wir möchten darin eine Übereinstimmung und keinen Gegensatz erblicken.

Staudinger hebt gelegentlich stark hervor, daß die Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität hauptsächlich in einer Verkrackung der Makromoleküle besteht¹⁴⁾. Uns scheinen die Verhältnisse im allgemeinen viel komplizierter zu liegen. Gelegentlich — zum Beispiel bei der Erwärmung von Kautschuk in Gegenwart von Luft — ist ein tatsächlicher Abbau der Hauptvalenz-Ketten zweifellos vorhanden. Die Veränderung der Viscosität bei zunehmender Temperatur kann aber auch noch mehrere andere Gründe haben, und sie hat sicher andere Gründe, wenn sie einwandfrei reversibel ist. Man muß Solvationsprozesse (Verkleinerung der Solvat-Hülle mit der Temperatur infolge der positiven Wärmetönung bei der Solvation), Im-

⁹⁾ B. 62, 2892 [1929], 63, 222, 730 [1930].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 128 [1929].

¹¹⁾ Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe [Akad. Verlags-Ges., Leipzig, 1930] S. 184f.

¹²⁾ Kolloid-Ztschr. 33, 177 [1930].

¹³⁾ B. 62, 2937 [1929].

¹⁴⁾ Soweit sich die Behauptung auf irreversible Viscositäts-Änderungen bezieht, ist sie wohl berechtigt; diese Einschränkung fehlt aber bei Staudinger häufig, z. B. B. 63, 3152 [1930]; wollte man — wie dort angegeben — aus jeder Viscositäts-Änderung auf einen chemischen Abbau der Hauptvalenz-Ketten schließen, so würde man sehr häufig zu unrichtigen Ergebnissen gelangen.

mobilisierungs-Vorgänge und die micellare Dissoziation mit in Betracht ziehen, womit man allein die zahlreichen reversiblen Viscositäts-Änderungen erklären kann, die mehrfach beschrieben worden sind und von denen die nachstehende Tabelle einige auf Grund eigener Versuche zusammengestellte Beispiele geben möge.

| Lösung | Temperatur | Relative Viscosität |
|--------------------------------|------------|---------------------|
| Poly-styrol | | |
| 50 g pro 1000 ccm Benzol | 6° | 25.33 |
| | 15° | 25.05 |
| | 25° | 24.00 |
| | 50° | 23.08 |
| | 6° | 25.33 |
| Cellit | | |
| 20 g pro 1000 ccm Aceton | 0.2° | 21.42 |
| | 25° | 12.00 |
| | 50° | 7.614 |
| | 0.2° | 19.76 |
| Cellit | | |
| 4 g pro 1000 ccm Aceton | 0° | 1.938 |
| | 25° | 1.754 |
| | 50° | 1.584 |
| | 0° | 1.984 |

3. Staudinger hebt wiederholt hervor, daß wir unsere Anschauungen im Laufe der Zeit gewechselt und den seinigen angeglichen hätten¹⁵⁾. Insbesondere betont er, daß der eine von uns im Jahre 1926 den Standpunkt der kleinen Bausteine vertreten hätte. Die von ihm beanstandeten Ausführungen¹⁶⁾ lauten folgendermaßen: „Beim Hexamethylentetramin geht es (das Trennen der Bausteine) sehr leicht: durch Auflösen in Wasser zerlegt man den Krystall glatt in seine „Mikro-bausteine“. Daß es bei den hochmolekularen Substanzen bisher noch nicht gelang, deutet darauf hin, daß die Gitterkräfte in ihnen nach Größe und Art den innermolekularen Kräften vergleichbar sind: der ganze Krystallit erscheint als großes Molekül.“ Hierin liegt eine klare Ablehnung der Theorie der kleinen Bausteine.

4. Schließlich möchten wir noch hervorheben, daß wir uns mit der von Staudinger gewählten Darstellung der gedanklichen Entwicklung des ganzen Gebietes nicht einverstanden erklären können. Staudinger hebt z. B. gelegentlich besonders hervor¹⁷⁾, daß er der erste war, der die Verträglichkeit kleiner Elementarkörper mit großen Molekülen geäußert hatte. Demgegenüber möchten wir darauf hinweisen, daß Polanyi¹⁸⁾ und Herzog¹⁹⁾ schon im Jahre 1921 bzw. 1925 ganz klar ausgesprochen haben, daß „unendlich“ lange Glucose-Ketten mit dem Röntgenogramm der Cellulose verträglich sind, und daß in den darauffolgenden Jahren im Anschluß an die Weissenbergsche Gitter-Theorie²⁰⁾ die Möglichkeit ketten- und netzförmiger Bausteine wiederholt eingehend diskutiert worden ist.

¹⁵⁾ B. 62, 2943 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. 153, 393 [1931].

¹⁶⁾ B. 59, 2998, 2999 [1926].

¹⁷⁾ z. B. Naturwiss. 17, 142 [1929]; Ztschr. angew. Chem. 42, 38 [1929].

¹⁸⁾ Naturwiss. 9, 288 [1921].

¹⁹⁾ B. 58, 1254 [1925]; Ztschr. angew. Chem. 38, 997 [1925].

²⁰⁾ Ztschr. Krystallogr. 62, 13 [1925].