

444. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 56. Mitteil.¹⁾: Über die Wandlungen der Micellartheorie von K. H. Meyer.

(Eingegangen am 5. Oktober 1931.)

Zu der seit dem Erscheinen der ersten Arbeit²⁾ von K. H. Meyer vor 3 Jahren sich hinziehenden Diskussion zwischen diesem Autor und mir³⁾ über den Bau hochmolekularer Verbindungen bringen K. H. Meyer und H. Mark nun einen neuen Beitrag⁴⁾, der folgendermaßen beginnt:

„In den beiden letzten Jahren⁵⁾ hat Staudinger in zahlreichen Arbeiten Beiträge zur Struktur der hochpolymeren Verbindungen geliefert und bei diesen Gelegenheiten häufig unsere eigenen Anschauungen wiedergegeben und kritisiert.“

Letzteres ist allerdings keine leichte Aufgabe, da die Anschauungen dieser Autoren mit der Zeit sich wesentlich gewandelt haben. Im Jahre 1928 hat K. H. Meyer als neuen Beitrag zur Chemie der hochmolekularen Stoffe seine bekannte Micellartheorie aufgestellt⁶⁾.

Danach sind es „die Assoziationskräfte längerer Hauptvalenz-Ketten, welche die Micellen oder Kolloidteilchen in sich zusammenhalten können und überhaupt den kolloiden bzw. micellaren Charakter dieser Substanzen bestimmen.“⁷⁾ Und weiter: „Die Hauptvalenz-Ketten sind von bestimmter Länge an fest miteinander durch Kohäsion verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden.“⁸⁾.

Diese Micellartheorie stützt sich einmal auf die damals vorliegenden Ergebnisse der Untersuchungen an synthetischen Hochpolymeren, die zum erstenmal den experimentellen Nachweis der Existenz sehr langer Ketten-Moleküle erbrachten⁹⁾. Weiter begründete K. H. Meyer seine Micellartheorie durch Berechnungen der Molkohäsionen, welche zwischen solch langen Ketten herrschen und welche er als Micellarkräfte bezeichnet. Diese Begründung stellt eine falsche Anwendung des Dunkelschen Gesetzes der Additivität der Molkohäsion dar¹⁰⁾. Denn die Dunkelschen Berechnungen gelten nur für den Übergang vom festen oder flüssigen Zustand in den gasförmigen, nicht aber in den gelösten.

¹⁾ 55. Mitteil.: B. 64, 2091 [1931].

²⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 593, 1939 [1928]; K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

³⁾ vergl. z. B. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 42, 72, 76 [1929]; K. H. Meyer, Naturwiss. 16, 781 [1928]; H. Staudinger, Naturwiss. 17, 141 [1929], vor allem die Entgegnung K. H. Meyers, Naturwiss. 17, 255 [1929].

⁴⁾ B. 64, 1999 [1931].

⁵⁾ Es ist für den Leser meiner in den 2 letzten Jahren erschienenen Arbeiten ohne weiteres klar, daß eine ganze Reihe derselben nur die experimentellen Belege für die von mir seit über 10 Jahren bearbeitete Konstitutions-Aufklärung der hochmolekularen Stoffe bringen. Die wesentlichen theoretischen Ergebnisse dieser Arbeiten wurden von mir auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung 1926 vorgetragen, vergl. B. 59, 3019 [1926]. ⁶⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

⁷⁾ Zitiert aus Ztschr. angew. Chem. 41, 942 [1928].

⁸⁾ Zitiert aus Ztschr. angew. Chem. 41, 943 [1928].

⁹⁾ vergl. die Zusammenfassung B. 59, 3019 [1926]. Ferner waren bis 1928 die 1.—10. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen erschienen und die 1.—12. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 188, 42 [1928].

Durch eine ganze Reihe von ineinandergreifenden Untersuchungen, vor allem durch Auffindung und Herstellung von polymer-homologen Reihen¹¹⁾, wurde von meinen Mitarbeitern und mir bewiesen, daß die primären Kolloidteilchen der Lösungen hochmolekularer Stoffe, wie von Kautschuk und Cellulose, mit den Molekülen identisch sind, daß hier also Molekül-Kolloide vorliegen. Es wurde weiter das Molekulargewicht bestimmt und gezeigt, daß die kolloiden Eigenschaften der Lösungen, z. B. die Viscosität derselben, eine Funktion des Molekulargewichtes, also der Kettenlänge, sind. Solche Zusammenhänge können sich natürlich nur ergeben, wenn die primären Kolloidteilchen in solchen Lösungen Faden-Moleküle und nicht Micellen sind. Bei einem micellaren Aufbau der Kolloidteilchen können Viscositäts-Messungen selbstverständlich nichts über die Molekülgröße des gelösten Stoffes aussagen, sondern nur, wie H. Mark 1928 sagte, „wertvolle Aufschlüsse über die Struktur der solvatisierten Micelle geben“¹²⁾.

Im Gegensatz hierzu suchen 1929 H. Mark und H. Fikentscher¹³⁾ Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht. Sie nehmen in Lösungen Hochmolekularer stark solvatisierte Moleküle an und verlassen dadurch die Micellartheorie K. H. Meyers, ohne dies allerdings zu begründen¹⁴⁾. Es ist also unter sich widersprechend, wenn die Autoren jetzt in ihren Bemerkungen sagen, daß sie das Molekulargewicht der Cellulose aus Viscositäts-Messungen bestimmt hätten, und umgekehrt betonen, sie hätten an ihrer ursprünglichen Anschauung, der Micellartheorie nichts wesentliches verändert¹⁵⁾.

Die ursprüngliche Micellartheorie K. H. Meyers stand schon bei ihrem Erscheinen mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen im Widerspruch. Das wesentliche Ergebnis derselben, die Identität der primären Kolloidteilchen mit den Molekülen, hat K. H. Meyer damals auf Grund seiner Micellartheorie als falsch bezeichnet¹⁶⁾. Wenn er dagegen jetzt Rückschlüsse aus Viscositäts-Messungen auf die Molekülgröße für zulässig hält, hat er seine Ansichten über einen micellaren Bau der Kolloidteilchen aufgegeben.

Nach dieser grundsätzlichen Stellungnahme braucht auf die weiteren Bemerkungen K. H. Meyers und H. Marks nur mit wenigen Worten eingegangen zu werden: Zu 1: Der Molekül-Begriff, der meinen Arbeiten zugrunde liegt, ist an verschiedenen Stellen scharf definiert worden¹⁷⁾. Das Molekül einer homöopolaren Verbindung ist die Summe der Atome, die durch normale Covalenzen gebunden sind. Für die langen Moleküle habe ich den Ausdruck Makro-moleküle, lange Ketten- oder Faden-Moleküle gebraucht¹⁸⁾. Wenn K. H. Meyer dazu Hauptvalenz-Ketten

¹¹⁾ vergl. die Zusammenfassungen B. 59, 3019 [1926], 62, 2893 [1929], Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930], 53, 19 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 391 [1931].

¹²⁾ H. Mark, Naturwiss. 1928, 900, Vortrag auf dem Hamburger Naturforschertag über die physikalischen Grundlagen der Nägelschen Micellartheorie.

¹³⁾ Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929].

¹⁴⁾ vergl. hierzu meine Stellungnahme B. 62, 2943 [1929].

¹⁵⁾ vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, B. 64, 2001 [1931].

¹⁶⁾ vergl. die Erwiderungen K. H. Meyers, Ztschr. angew. Chem. 42, 76 [1929] u. Naturwiss. 17, 255 [1929].

¹⁷⁾ z. B. B. 59, 3020 [1926]; A. 474, 149 [1929]; B. 62, 2894 [1929].

¹⁸⁾ Helv. chim. Acta 5, 788 [1922], 8, 46 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 126, 425 [1927].

sagt, so ist das eine Bezeichnung, die gedanklich nichts neues mehr bringt. Ob osmotisch wirksame Kolloidteilchen wirklich Moleküle darstellen, muß von Fall zu Fall untersucht werden. Der Aufbau der Teilchen von Eiweißstoffen ist noch nicht so weit geklärt, daß man darüber etwas aussagen könnte.

Die Autoren bezweifeln ferner das von mir angegebene Molekulargewicht der Cellulose, da sie das Gesetz, auf dem sich diese Molekulargewichts-Bestimmung gründet: $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ nicht für richtig halten. Sie führen als Beweis eine alte Arbeit von Whitby und Mitarbeitern¹⁹⁾ an, auf Grund welcher keine Proportionalität zwischen Molekulargewicht und spez. Viscosität²⁰⁾ bei Poly-vinylacetaten bestehen soll. In einer neueren Arbeit wurde jedoch gezeigt, daß ein solcher auch bei Poly-vinylacetaten vorhanden ist²¹⁾. Auf die Arbeit von Hess und Sakurada²²⁾, die mir entgegengehalten wurde, ist schon an anderer Stelle eingegangen²³⁾.

Zu 2: Es ist nicht einzusehen, was die 3 von K. H. Meyer und H. Mark angeführten Viscositäts-Messungen neues zeigen sollen, vor allem, da zwei dieser Messungen an hochviscosen Gellösungen ausgeführt sind. In meinen Arbeiten finden sich hunderte von Viscositäts-Messungen unter den verschiedensten Bedingungen, und es ist ausgeführt, wie man bei jedem Stoff im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen daraus Rückschlüsse auf den Bau der Kolloidteilchen ziehen kann. Assoziationen treten natürlich in konz. Lösungen Hochmolekularer auf, gerade so wie in denen niedermolekularer Stoffe. Solche Assoziationen sind etwas ganz anderes, als die „Micellen“, die K. H. Meyer früher in Lösung annahm. Heute sprechen die Autoren von „Schwarm-Bildungen“²⁴⁾.

Zu 3: H. Mark hat sich im Jahre 1926 nicht für den Aufbau der Cellulose aus groben Molekülen im heutigen Sinne ausgesprochen, wenn er in seinem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung sagt: „Der ganze Krystallit (der Cellulose) erscheint als großes Molekül“²⁵⁾. Damals machte ich darauf aufmerksam, daß man zwischen Hauptvalenz-Gitterkräften und Krystallvalenz-Gitterkräften (Molekül-Gitterkräften) unterscheiden muß. Es hat sich später gezeigt²⁶⁾, daß diese Unterscheidung richtig ist; denn im Krystallit der Poly-oxymethylene sind die einzelnen Faden-Moleküle wie ein Paket dünner Stäbe durch Krystallvalenz-Gitterkräfte zusammengepackt. In diesen Faden-Molekülen sind die einzelnen Formaldehyd-Moleküle ihrerseits durch die Hauptvalenz-Gitterkräfte gebunden. Auf diese modellmäßige Darstellung der Krystallite der Cellulose und der Poly-oxymethylene

¹⁹⁾ Transact. Roy. Soc. Canada Sect. III [3] 22, 27 [1928] u. C. 1929, I 377.

²⁰⁾ Dieser Begriff ist zwar erst von H. Staudinger u. W. Heuer eingeführt worden, vergl. B. 63, 222 [1930].

²¹⁾ vergl. H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 8 [1931].

²²⁾ B. 64, 1183 [1931]. ²³⁾ B. 64, 1688 [1931].

²⁴⁾ vergl. „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, S. 178; man vergleiche die dort gegebene Darstellung der Natur der kolloiden Lösungen mit der ursprünglichen Fassung der Micellartheorie K. H. Meyers.

²⁵⁾ Zitiert aus B. 59, 2998 [1926], im Original gesperrt.

²⁶⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mic u. I. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927]; H. Staudinger u. R. Signer, Ztschr. Kristallogr. 70, 193 [1929].

habe ich vor dem Erscheinen der Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark aufmerksam gemacht²⁷⁾. Der Krystallit der Poly-oxymethylene und auch der Cellulose ist also zum Unterschied von der früheren Auffassung H. Marks kein großes Molekül, sondern ist aus einem Bündel von Faden-Molekülen aufgebaut, wie es K. H. Meyer und H. Mark jetzt auch annehmen.

Zu 4: Einzelne Forscher, wie Polanyi²⁸⁾ und Herzog²⁹⁾, haben schon früher vermutungsweise ausgesprochen, daß unendlich lange Glucose-Ketten mit dem Röntgenogramm der Cellulose verträglich seien³⁰⁾. Ganz besonders ist aber hier auf die Arbeit von Sponler und Dore³¹⁾ hinzuweisen, die im Jahre 1926 ein Aufbauprinzip der Cellulose aus langen Ketten-Molekülen darlegten und dieses mittels der Braggschen Atommodelle veranschaulichten, ganz ähnlich wie dies dann im Jahre 1928 K. H. Meyer und H. Mark getan haben³²⁾. Damals war jedoch die Konstitution der Cellulose in chemischer Hinsicht eine strittige. Die Poly-oxymethylene sind deshalb das erste Beispiel, bei dem durch chemische Untersuchungen der Bau der langen Moleküle bewiesen und gleichzeitig der Krystallbau durch röntgenographische Untersuchungen aufgeklärt worden ist³³⁾.

Schlußbemerkung: Diese meine Ausführungen gelten auch für die Darstellung dieses Gebietes im Buch von K. H. Meyer und H. Mark „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“³⁴⁾.

²⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **126**, 435 [1927]; vergl. ferner auch Ztschr. angew. Chem. **42**, 71 [1929].

²⁸⁾ Naturwiss. **9**, 238 [1921].

²⁹⁾ B. **58**, 1254 [1925]; Ztschr. angew. Chem. **34**, 386 [1921]; Kolloid-Ztschr. **37**, 24 Anm. 13 [1925].

³⁰⁾ Man vergleiche dazu folgendes Zitat aus dem Buch von K. H. Meyer u. H. Mark, S. 77: „Zum erstenmal wurde diese Auffassung (daß die Cellulose aus kleinen Molekülen bestünde) in Form einer Alternative von M. Polanyi u. R. O. Herzog formuliert; angeschlossen haben sich ihr Karrer, Pringsheim und Hess; am klarsten herausgearbeitet hat sie wohl M. Bergmann in seinem bekannten Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf.“

³¹⁾ Colloid Symposion Monograph **1926**, 774; vergl. die Übersetzung dieser Arbeit in Cellulose-Chemie **11**, 186 [1930].

³²⁾ B. **61**, 593 [1928].

³³⁾ Grundlegend dafür sind die Untersuchungen von W. H. Bragg, vergl. z. B. Verhandlungen des II. Solvay-Kongresses [1925], S. 22. Ferner A. Müller, Transact. chem. Soc. London **123**, 2043 [1923]; G. Shearer, Transact. chem. Soc. London **123**, 3152 [1923]; A. Müller u. G. Shearer, Transact. chem. Soc. London **123**, 3156 [1923].

³⁴⁾ Leipzig 1930.