

243. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 99. Mitteil.¹⁾: Über den Aufbau der Hochmolekularen und über das Viscositätsgesetz.

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

(Eingegangen am 18. Juni 1934.)

Die für die technische Verwertung der Hochmolekularen wichtigen physikalischen Eigenschaften derselben, also ihre Zähigkeit und Elastizität, ihr Filmbildungs-Vermögen und die kolloide Natur ihrer Lösungen, sind durch die Größe und Gestalt der Moleküle bedingt, die diese Stoffe aufbauen²⁾. Es ist also für die Technik von großer Bedeutung, wenn sie die Molekülgröße der von ihr verarbeiteten Materialien, also der Cellulose, der Kunstseide, des Kautschuks³⁾, der synthetischen Harze⁴⁾, wie der Poly-vinylacetate⁵⁾ (Movilithe) und Poly-styrole⁶⁾ (Trolitule) bestimmen kann; denn daraus ergeben sich wertvolle Rückschlüsse auf deren physikalische Eigenschaften. In den letzten Jahren ist es durch das Auffinden von einfachen Beziehungen zwischen der spez. Viscosität verdünnter Lösungen der Hochmolekularen und der Länge ihrer Faden-Moleküle nun auch möglich geworden⁷⁾, das Molekulargewicht sehr vieler dieser Stoffe in einfacher Weise durch Viscositäts-Messungen zu bestimmen⁸⁾.

Auffallenderweise findet diese Methode aber nur langsam Eingang in die Technik; diese benutzt auch heute noch zur Charakterisierung ihrer Stoffe, z. B. der Cellulose⁹⁾, Viscositäts-Messungen an konzentrierten hochviscosen Lösungen, aus denen sich Molekulargewichte nicht direkt errechnen lassen. Statt dessen sollten Viscositäts-Messungen in verdünnten nieder-viscosen Lösungen, die eine relative Viscosität von 1.1—1.3 haben, vorgenommen werden, da daraus sich in einfacher Weise das Molekulargewicht des

¹⁾ 98. Mitteil.: Über das Viscositätsgesetz: Vergl. Bericht über die Bunsen-Tagung in Bonn 1934 in einer der demnächst erscheinenden Nummern der Ztschr. Elektrochem. 97. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **17**, Juliheft [1934].

²⁾ vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert. Vergl. weiter die Zusammenstellung und Literatur-Angaben über Cellulose, *Chem.-Ztg.* **1934**, 145; über Kautschuk, *Chem.-Ztg.* **1934**, 225.

³⁾ Über den Zusammenhang zwischen Elastizität und Molekülgröße des Kautschuks vergl. H. Staudinger, *B.* **63**, 929 [1930].

⁴⁾ vergl. den Vortrag auf der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Köln von G. Leysieffer über Kunststoffe, *Ztschr. angew. Chem.* **47**, 383 [1934].

⁵⁾ H. Staudinger u. A. Schwalbach, *A.* **488**, 8 [1931].

⁶⁾ Über den Zusammenhang zwischen Zähigkeit, Quellung und Molekülgröße bei Poly-styrolen, vergl. *B.* **62**, 252 [1929]; ferner *B.* **62**, 2922 [1929].

⁷⁾ vergl. H. Staudinger, *B.* **65**, 267 [1932]; *Buch*, S. 99.

⁸⁾ Dieses Verfahren ist natürlich nur bei löslichen hochmolekularen Stoffen anwendbar und zwar bei solchen, deren Moleküle Fadenform haben. Bei vielen Produkten von technischer Bedeutung, z. B. den unlöslichen Pollopassen und Bakeliten läßt sich das Molekulargewicht noch nicht ermitteln. Dort ist eventuell ein ganzes Stück als ein hochmolekulares 3-dimensionales Makromolekül aufzufassen, wenn nämlich sämtliche Atome in demselben durch Hauptvalenzen miteinander in Verbindung stehen.

⁹⁾ vergl. z. B. V. Hottenroth: Beiträge zur Charakteristik von Zellstoffen, Papierfabrik. **1933**, 569. Vergl. weiter die amerikanische Standardmethode zur Charakterisierung der Cellulose in Schweizers Reagens, *C.* **1929**, I 3054.

betreffenden Stoffes ermitteln läßt. Aber auch in der neuesten technischen Literatur ist diese Methode der Molekulargewichts-Bestimmung entweder gar nicht erwähnt, oder sehr skeptisch behandelt¹⁰⁾. Diese Zurückhaltung der Technik gegenüber den neuen Ergebnissen mag daran liegen, daß diese Resultate infolge der häufigen Diskussionen auf dem Gebiet der Hochmolekularen als nicht gesichert erscheinen. Eine Reihe von gegnerischen Publikationen sind dabei nicht geeignet, Aufklärung auf diesem Gebiet zu schaffen, da sie, ohne auf den gesamten Fragenkomplex einzugehen, aufgrund von einigen Beobachtungen untergeordneter Bedeutung, die z. T. noch schlecht begründet sind, die Ergebnisse über den makro-molekularen Aufbau der Hochmolekularen und die Bestimmung ihres Molekulargewichts durch Viscositäts-Messungen ablehnen.

Hierher gehören vor allem die Publikationen von K. Hess, der kürzlich schrieb¹¹⁾, „daß die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Molekülgrößen für Acetyl-cellulose und Nitro-cellulose zufälliger Natur ist“. Dieser Ausspruch wird durch einige osmotische Molekulargewichts-Bestimmungen an kristallisierter Acetyl-cellulose begründet, die aber, nach einer weiteren Arbeit zu urteilen, nicht gesichert sind¹²⁾. Eine noch viel einseitigere Ablehnung erfahren die durch mehr als 100 Arbeiten¹³⁾ begründeten Ergebnisse über den Bau der Hochmolekularen in einer jüngst erschienenen Publikation von I. Sakurada¹⁴⁾, der aufgrund einiger unzureichender Umrechnungen von Viscositäts-Messungen an synthetischen Hochpolymeren und weiter an Nitro-cellulose und Kautschuk¹⁵⁾ zu folgendem weitgehenden Schluß kommt: „In dieser Beziehung kann ein grundlegender Unterschied der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen nicht mehr von der Hand gewiesen werden. Es ergibt sich, daß die von Staudinger für die synthetischen hochmolekularen Verbindungen aufgefundene Viscositätsregel nicht auf organisierte Substanzen, wie Cellulose, Stärke und Kautschuk, übertragbar ist. Das Ergebnis steht

¹⁰⁾ vergl. K. Mienes: Cellulose-ester und Cellulose-äther (Chem.-techn. Verlag, Berlin 1934), S. 14; D. Krüger: Cellulose-acetate (Verlag Th. Steinkopf, Dresden 1933); ferner die Broschüre von J. Scheiber: Über Kunststoffe, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.

In dem eben erschienenen Buch von W. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1934, wird (auf S. 191, Anm. 1) die Formel zur Berechnung des Molekulargewichts der Hochmolekularen nur kurz angeführt mit dem Bemerkten, daß diese Methode von verschiedenen Autoren stark kritisiert ist. Es finden darum auch die wichtigen Zusammenhänge zwischen Molekülgröße und physikalischen Eigenschaften der Poly-styrole (vergl. Anm. 6) nur eine unvollkommene Berücksichtigung.

Auch in dem Buch von K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin (Verlag J. Springer, Berlin 1933) wird auf diese Molekulargewichts-Bestimmung nicht eingegangen; dagegen wird die weniger gesicherte spätere Arbeit von Haworth über die Molekulargewichts-Bestimmung der Cellulose durch Endgruppen-Bestimmung auf S. 104, behandelt. Vergl. dazu H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 173 [1933].

¹¹⁾ vergl. A. **504**, 82 [1933].

¹²⁾ vergl. M. Ulmann u. K. Hess, B. **67**, 818 [1934].

¹³⁾ vergl. 1.—99. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen und 1.—42. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.

¹⁴⁾ vergl. B. **67**, 1045 [1934].

¹⁵⁾ Es wird z. B. auf die besonderen Schwierigkeiten einer genauen Viscositätsmessung von Kautschuk-Lösungen wegen der Sauerstoff-Empfindlichkeit derselben keine Rücksicht genommen; vergl. dazu H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

in völliger Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von K. Hess, I. Sakurada und Mitarbeitern¹⁶⁾“. Der Verfasser nimmt dabei eine von den bisherigen Forschungsmethoden abweichende Einstellung ein, wenn er am Schluß seiner Mitteilung sagt¹⁷⁾: „Diese Folgerung wird auch dann nicht erschüttert, wenn sich herausstellen sollte, daß die der vorausgehenden Ableitung zugrunde liegenden theoretischen Voraussetzungen nicht zutreffen.“ Damit erledigt I. Sakurada die Frage nach der Konstitutions-Ermittlung der Hochmolekularen dogmatisch. Es würde sich deshalb erübrigen, auf diese Arbeit noch weiter einzugehen, wenn sie nicht den Hinweis enthielte, daß ihre Resultate in Einklang mit den Ergebnissen der Hess'schen Publikationen stünden. In diesen vertritt K. Hess die Auffassung, daß die Cellulose niedermolekular sei: sie ist ein Glucose-anhydrid¹⁸⁾ oder nach neueren Arbeiten ein Biose-anhydrid. Die auffallenden Eigenschaften der Cellulose, ihre Festigkeit, Quellungs-fähigkeit und die kolloide Natur ihrer Lösungen sollen durch eine „Fremdhaut“ bedingt sein. Heute besitzen wir aber genaue Kenntnis über den Zusammenhang zwischen diesen physikalischen Eigenschaften und der Molekülgröße der Cellulose¹⁹⁾. Trotzdem vertritt K. Hess bis in die neueste Zeit²⁰⁾ seine obigen Anschauungen, obwohl sie durch die Konstitutions-Aufklärung der Cellulose längst widerlegt sind²¹⁾. Wenn demgegenüber K. Hess in seinen neuesten Publikationen auf die „Biostruktur“ der Cellulose hinweist, so übersieht er die selbstverständliche Tatsache, daß durch unsere Untersuchungen nicht die Konstitution des „Baumwollfadens“, sondern diejenige des Cellulose-Moleküls aufgeklärt ist.

Bei der Bedeutung dieser Frage für die Technik ist ein erneutes Eingehen auf diese Probleme notwendig, umso mehr als die von mir erhaltenen Resultate ständig einer lebhaften Kritik ausgesetzt sind. So wurde zu Beginn meiner Arbeiten der makro-molekulare Bau der Hochmolekularen angezweifelt²²⁾, während sich jetzt die Kritik²³⁾ vor allem mit dem Viscositätsgesetz und der Möglichkeit der Molekulargewichts-Bestimmung der Hochmolekularen durch Viscositätsmessungen befaßt²⁴⁾. Dabei wird bei den

¹⁶⁾ K. Hess, *Kolloid-Ztschr.* **53**, 69 [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, *B.* **64**, 421 [1931]; I. Sakurada, *B.* **63**, 2034 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, *B.* **64**, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, *B.* **64**, 1183 [1931]; I. Sakurada u. S. Lee, *Kolloid-Ztschr.* **61**, 50 [1932]; vergl. ferner K. Hess u. B. Rabinowitsch, *B.* **65**, 1407, 1856 [1932].

¹⁷⁾ *B.* **67**, 1051 [1934].

¹⁸⁾ vergl. z. B. K. Hess u. H. Friese, *A.* **450**, 40 [1926].

¹⁹⁾ vergl. dazu Staudinger u. O. Schweitzer, *B.* **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **54**, 135 [1931]. — *Chem.-Ztg.* **1934**, 145.

²⁰⁾ K. Hess, *Chem. Weekblatt* **30**, 619 [1933]; *C.* **1933**, II 2974; *Forschungen u. Fortschritte* **9**, 268 [1933].

²¹⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter, *B.* **63**, 2308 [1930]; H. Staudinger, *B.* **64**, 1688 [1931]; H. Staudinger, *B.* **65**, 1754 [1932]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, *B.* **66**, 76 [1933]; H. Staudinger u. H. Scholz, *B.* **67**, 84 [1934].

²²⁾ vergl. die Vorträge auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung, z. B. von H. Mark, *B.* **59**, 2982 [1926]; vergl. dazu H. Staudinger, *B.* **59**, 3019 [1926].

²³⁾ Eine Zusammenstellung der neueren Kritiken verdanken wir K. Hess, *B.* **67**, 612 [1934] Anm. 7).

²⁴⁾ vergl. die Diskussion auf dem 9. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (*Angew. Chem.* **47**, 359 [1934]), und eine weitere Diskussion gelegentlich der Bunsen-Tagung in Bonn, vergl. das demnächst erscheinende Heft der *Ztschr. f. Elektrochem.*

gegnerischen Publikationen häufig nicht scharf auseinander gehalten, welche der von mir erhaltenen Resultate widerlegt werden sollen. Deshalb seien hier die drei Fragen nochmals angeführt, die bei der Konstitutions-Aufklärung der Hochmolekularen bis in die neueste Zeit als strittig angesehen werden: 1) Die erste Frage ist die nach dem Bau der Kolloidteilchen, also die Frage, ob diese Micellen oder Makro-moleküle sind. 2) Die zweite Frage ist die nach der Möglichkeit der Molekulargewichts-Bestimmung der Hochmolekularen durch Viscositätsmessungen, also die nach der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes. 3) Die dritte Frage ist die nach der Gestalt der Moleküle der Hochmolekularen, die für die physikalischen Eigenschaften derselben im festen Zustand und in Lösung bedeutungsvoll ist.

Bei der Verschiedenheit der Standpunkte, hauptsächlich aber bei dem Wechsel der Anschauungen²⁵⁾, der sich bei manchen Autoren vollzogen hat, ist es begreiflich, daß dem Fernerstehenden ein Überblick erschwert ist. Darum sei im folgenden auf die einzelnen Fragen eingegangen und gezeigt, wie weit diese heute gelöst sind und dabei geprüft, ob die gegnerischen Argumente die von meinen Mitarbeitern und mir erhaltenen Resultate erschüttern können.

I. Über den makro-molekularen Aufbau der Hochmolekularen.

Den Hochmolekularen wurde früher bekanntlich von P. Karrer²⁶⁾, R. O. Herzog²⁷⁾, R. Pummerer²⁸⁾, K. H. Meyer²⁹⁾, H. Mark³⁰⁾ u. a. ein micellarer Aufbau zugesprochen, wobei die Ansichten der einzelnen Forscher sich nur dadurch unterschieden, daß sie als Bausteine dieser Micellen mehr oder weniger große Partikel, kleine Moleküle oder Hauptvalenz-Ketten annehmen. Die Kolloidteilchen in den Lösungen der Hochmolekularen hatten also nach diesen früheren Auffassungen einen micellaren Bau. Die merkwürdigen Viscositäts-Phänomene der kolloiden Lösungen wurden mit der Solvation solcher Micellen in Zusammenhang gebracht. Die neueren Ansichten³¹⁾ von K. Hess und seinen Mitarbeitern über die Cellulose weichen von diesen Auffassungen insofern ab, als sie für diese Viscositäts-Phänomene eine unbekannte „Hautsubstanz“ verantwortlich machen.

Auf diese Sachlage muß erneut hingewiesen werden, weil gerade die genannten Autoren sich immer wieder kritisch mit den von mir erhaltenen Resultaten über den Bau der Hochmolekularen beschäftigen, sei es, daß sie sich in grundlegenden Fragen denselben angeschlossen haben, wie es bei K. H. Meyer und H. Mark der Fall ist³²⁾, sei es, daß sie wie P. Karrer³³⁾ und vor allem K. Hess auch heute noch den wesentlichen Ergebnissen ablehnend gegenüber stehen. Entgegen den obigen Ansichten wurde von mir

²⁵⁾ vergl. über die Wandlungen der Micellartheorie von K. H. Meyer, B. **64**, 2721 [1931]. ²⁶⁾ vergl. P. Karrer, *Polymere Kohlehydrate* (Leipzig, 1925).

²⁷⁾ B. **58**, 1254 [1925].

²⁸⁾ B. **60**, 2167 [1927].

²⁹⁾ *Angew. Chem.* **41**, 935 [1928].

³⁰⁾ *Naturwiss.* **16**, 892 [1928].

³¹⁾ Auf die verschiedenen früheren Ansichten von K. Hess, z. B. auf seine „Kammformel“ der Cellulose sei hier nicht eingegangen.

³²⁾ vergl. dazu meine Ausführungen, Buch, S. 32; ferner B. **64**, 2721 [1931].

³³⁾ vergl. P. Karrer u. C. Ferri, *Helv. chim. Acta* **17**, 358 [1934].

zuerst bei synthetischen Hochpolymeren³⁴⁾ und dann auch bei Cellulose³⁵⁾ und Kautschuk³⁶⁾ der Nachweis geführt, daß die Kolloidteilchen in verdünnten Lösungen dieser Stoffe die Moleküle selbst sind, und daß durch Größe und Gestalt dieser Teilchen die Viscositäts-Phänomene in den Lösungen lyophiler Kolloide hervorgerufen werden. Diese einfachen Zustände gelten nur für die Lösungen homöopolarer Molekülkolloide in homöopolaren Lösungsmitteln. Bei Lösungen heteropolarer Molekülkolloide in Wasser sind die Verhältnisse komplizierter, weil hier Schwarmbildung zwischen den Faden-Ionen erfolgt³⁷⁾.

Der endgültige Beweis für die Identität der Kolloidteilchen mit den Makro-molekülen kann nur durch chemische Untersuchungen erbracht werden. Physikalische Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößen liefern, allein für sich angewandt, keinen Entscheid, ob Moleküle oder Micellen in einer Lösung vorliegen³⁸⁾. Sowohl bei den synthetischen Hochpolymeren, als auch bei Kautschuk und Cellulose, wurde dieser Beweis einmal durch Herstellung von polymer-homologen Reihen³⁹⁾ geführt; es wurde nachgewiesen, daß die höchsten Glieder der polymer-homologen Reihen, z. B. die Naturprodukte Kautschuk und Cellulose, denselben Aufbau wie die Anfangsglieder besitzen, deren Konstitution nach den üblichen Methoden der organischen Chemie aufgeklärt werden kann. Ein weiterer wichtiger Beweis⁴⁰⁾ für die Identität der Kolloidteilchen mit den Makro-molekülen besteht darin, daß die synthetischen Poly-styrole und Poly-indene⁴¹⁾ wie

³⁴⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

³⁵⁾ vergl. z. B. H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. **63**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; ferner Buch, S. 378ff.; ferner Chem.-Ztg. **1934**, 145.

³⁶⁾ vergl. H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922]; ferner Buch, S. 446; ferner Chem.-Ztg. **1934**, 225.

³⁷⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333. In der Arbeit von J. Sakurada u. T. Nakashima, Kolloid-Ztschr. **66**, 62 [1934], werden die Viscositäts-Phänomene in Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden besprochen, ohne daß diese vorstehende Arbeit berücksichtigt und zitiert wird.

³⁸⁾ Ich ersehe aus dem Bericht in der Angew. Chem. **47**, 359 [1934] über den Internationalen Kongreß in Madrid aus der an meinen Vortrag anschließenden Diskussion, daß Hr. Büchner sich genau auf denselben Standpunkt stellte, als er sagte, daß osmotische Messungen, ebenso Viscositätsmessungen nur die Teilchengewichte liefern, aber keine Aussagen erlauben, ob eine Micelle oder ein Molekül vorliegt. Nur hat er dabei, wie es scheint, übersehen, daß diese Frage immer wieder in meinen früheren Arbeiten behandelt wurde. Vergl. z. B. die Ausführungen in meinem Buch: S. 23. Er hat also damit keinen neuen Gesichtspunkt in die Diskussion gebracht.

³⁹⁾ vergl. Angew. Chem. **42**, 38 u. 68 [1929].

⁴⁰⁾ Auf der Naturforscher-Versammlung in Düsseldorf 1926 (vergl. B. **59**, 3019 [1926]) wurde zum erstenmal diese Beweisführung genauer dargelegt. Bei der sich anschließenden Diskussion war wohl R. Willstätter der einzige Diskussions-Redner, der die Bedeutung dieser Beweise erkannte und darauf hinwies, daß dadurch die Konstitution der Hochmolekularen bewiesen sei. Ich erwähne dieses, weil auffallenderweise in allen späteren Diskussionen diese Beweisführung nicht beachtet wurde, obwohl ich zu wiederholten Malen auf ihre Bedeutung hinwies.

⁴¹⁾ vergl. H. Staudinger u. V. Wiedersheim: Über die Reduktion des Poly-styrols, B. **62**, 2406 [1929]; über die Hydro-polyindene, Helv. chim. Acta **12**, 962 [1929]; vergl. auch B. **59**, 3019 [1926].

auch die Naturprodukte Cellulose⁴²⁾ und Kautschuk⁴³⁾ in „polymer-analoge“ Produkte übergeführt werden können, daß man also mit den Makromolekülen dieser Stoffe analoge chemische Reaktionen wie mit den kleinen Molekülen niedermolekularer Stoffe vornehmen kann. Auf diese Beweisführung⁴⁴⁾ für den makromolekularen Bau des Kautschuks und der Cellulose wird weder von K. Hess, noch von I. Sakurada, noch von anderen Autoren eingegangen; darum ist eine Diskussion mit solchen Gegnern zwecklos⁴⁵⁾.

II. Über die Bestimmung des Molekulargewichts Hochmolekularer durch Viscositätsmessungen.

Nachdem chemisch nachgewiesen ist, daß die Kolloidteilchen Hochmolekularer Makromoleküle sind, liefert also die Bestimmung der Teilchengröße in ihren Lösungen ihre Molekulargewichte. Diese Bestimmung erfolgt am zweckmäßigsten durch Viscositätsmessungen. Denn, wie früher auseinandergesetzt⁴⁶⁾, haben die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße^{46a)}, wie die kryoskopische resp. die osmotische, nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit: die erste ist nur bei Stoffen bis zum Molekulargewicht 10000 anwendbar, die zweite bei Molekulargewichten von 10000 bis etwa 100000. Die viscosimetrische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts hat daher bei diesen Hochpolymeren eine große Bedeutung: einmal hat sie einen ausgedehnten Gültigkeitsbereich, denn sie läßt sich von den niederstmolekularen hemikolloiden Gliedern der polymer-homologen Reihen bis zu den höchstmolekularen, den Eukolloiden, anwenden. Weiter hat sie den Vorzug großer Einfachheit; man muß nur — wie häufig betont — beachten, daß die Viscositätsmessungen an niederviscosen Lösungen mit einer relativen Viscosität von 1.1—1.3 vorgenommen werden.

Diese Molekulargewichts-Bestimmungsmethode ist seit ihrem Erscheinen lebhafter Kritik ausgesetzt, vor allem von Seiten solcher Autoren, die früher andere Auffassungen über den Bau der Hochmolekularen und die Natur der kolloiden Lösungen vertreten haben. Zur Klarstellung sei darum nochmals auf folgendes hingewiesen.

1) Viscositätsgesetz oder Viscositätsregeln: In einer Reihe der zitierten gegnerischen Publikationen werden die von mir gefundenen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht der Hochmolekularen als Regeln bezeichnet⁴⁷⁾; es wird auch von einer Rechenmethode

⁴²⁾ vergl. H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 506; ferner H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

⁴³⁾ vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 408; ferner B. 67, 304 [1934].

⁴⁴⁾ Bei der Stärke liegen noch keine entsprechenden Beweise für einen makromolekularen Bau vor, obwohl eine große Reihe von Beobachtungen dafür sprechen, daß auch dort sehr große Moleküle in Lösung vorliegen.

⁴⁵⁾ vergl. dazu B. 65, 1756 [1932] und B. 66, 78 [1933].

⁴⁶⁾ vergl. Buch, S. 43; ferner B. 67, 92 [1934].

^{46a)} Eine große Bedeutung hat die Svedbergsche Methode, vergl. R. Signer, Helv. chim. Acta 17, 35, 335 [1934].

⁴⁷⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von H. Mark auf der Bunsen-Tagung in Bonn 1934.

gesprochen⁴⁸⁾. Ich habe diese experimentell gefundenen Beziehungen als Viscositätsgesetz bezeichnet und dieses mit den osmotischen Gesetzen verglichen⁴⁹⁾; denn für beide Gesetze ist es charakteristisch, daß sie weitgehend unabhängig von der Natur der gelösten Stoffe sind. So ist es eines der auffallendsten Ergebnisse der Viscositäts-Untersuchungen, daß gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Faden-Molekülen gleicher Kettenlänge in gleichkonzentrierter Lösung die gleiche spez. Viscosität aufweisen. Auch die einfachen Zusammenhänge zwischen der Viscosität der Lösung einerseits und Länge und Durchmesser der gelösten Moleküle andererseits veranlaßten die gefundenen Beziehungen als gesetzmäßige zu bezeichnen. Eine mathematische Ableitung dieser Gesetze ist in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern versucht worden, ohne daß bisher ein abschließendes Ergebnis erzielt wurde⁵⁰⁾. Man kann darum auch von Viscositätsregeln sprechen, wenn man damit ausdrücken will, daß es sich um Beziehungen handelt, die bisher nur experimentell bestätigt sind. So können z. B. auch die Beziehungen zwischen Gefrierpunkts-Erniedrigung resp. Siedepunkts-Erhöhung und Molekulargewicht, wie sie von Raoult experimentell gefunden wurden, als die Raoult'schen Regeln bezeichnet werden, die nachher durch die thermodynamischen Berechnungen von van't Hoff und Arrhenius zu Gesetzen erweitert wurden. Diese Klarstellung ist notwendig, weil aus den Arbeiten der Autoren, die von Viscositätsregeln sprechen, nicht hervorgeht, ob sie dieses aus Nomenklatur-Gründen tun, oder ob sie damit die bisherigen Ergebnisse auf diesem Gebiet als noch ungesichert hinstellen wollen.

2) Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bei Niedermolekularen: Durch zahlreiche Untersuchungen niedermolekularer Stoffe ist bewiesen, daß zwischen der Länge der Faden-Moleküle homöopolarer Stoffe und der spez. Viscosität ihrer verdünnten Lösungen in homöopolaren Lösungsmitteln eine einfache gesetzmäßige Beziehung besteht⁵¹⁾. Ohne dieses umfassende Material zu diskutieren, kommen P. Karrer und C. Ferri⁵²⁾ zu der Aussage, daß diesen Viscositätsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichts nur eine sehr beschränkte Bedeutung zukommt und daß diese z. B. nicht zur Bestimmung des Molekulargewichts des Kautschuks angewandt werden dürfen. Eine eingehende Behandlung dieser Publikation erfolgt an anderer Stelle⁵³⁾. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die Gegenargumente von P. Karrer und C. Ferri haltlos sind, da die von ihnen untersuchten drei Kohlenwasserstoffe keine ausgesprochenen Faden-Moleküle besitzen und man daher bei diesen Stoffen keine einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge, also dem Molekulargewicht erwarten kann, wie sie

⁴⁸⁾ vergl. z. B. das Referat von Eisenschitz der Arbeit von E. O. Kraemer u. P. J. P. van Natta, C. **1933**, II 353.

⁴⁹⁾ Buch, S. 78; *Helv. chim. Acta* **15**, 215 [1932].

⁵⁰⁾ vergl. R. Eisenschitz, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 78 [1932]; ferner *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **163**, 133 [1933]; W. Kuhn, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **161**, 427 [1933].

⁵¹⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 35 [1931]; H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 162 [1933]; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, *Helv. chim. Acta* **16**, 419 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 221 [1932].

⁵²⁾ *Helv. chim. Acta* **17**, 358 [1934].

⁵³⁾ vergl. H. Staudinger, 97. *Mittel.*, *Helv. chim. Acta* **17**, Juliheft [1932].

für Faden-Moleküle typisch sind. Außerdem sind ihre Viscositätsmessungen nicht in verdünnter, sondern in konzentrierter Lösung vorgenommen, also unter Bedingungen, unter denen das Viscositätsgesetz nicht gültig ist.

Auch den von K. H. Meyer in seinem Vortrag⁵⁴⁾ auf der Bunsen-Tagung in Bonn 1934 vorgebrachten Präzisionsmessungen an normalen Paraffinen kommt keine Bedeutung zur Widerlegung des Viscositätsgesetzes zu, da die von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffe z. T. sehr niedermolekular sind; deshalb ist der von ihm beobachtete Gang der K_m -Konstante verständlich.

3) Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bei Hemi-kolloiden: Die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge wurden zuerst bei der Untersuchung der Hemi-kolloide (Polyprene und Polystyrole etc.) gefunden und nicht bei niedermolekularen einheitlichen Produkten. Es ergab sich dabei der Zusammenhang⁵⁵⁾:

$$\eta_{sp}(\text{aequ}) = K(\text{aequ}) \times M = 0.85 \times 10^{-4} \times M \text{ (für Benzol-Lösung).}$$

Bei einheitlichen Paraffinen und Fettsäure-estern wurde folgende Beziehung gefunden⁵⁶⁾:

$$\eta_{sp} (1.4 \%) = y \times n = 1.3 \times 10^{-3} \times n \text{ (für Benzol-Lösung).}$$

Aus dieser Formel läßt sich die K_{aequ} -Konstante 0.93×10^{-4} folgendermaßen berechnen:

$$\eta_{sp} (1.4 \%) \times \text{Aequ}/14 = 1.3 \times 10^{-3} \times n \times \text{Aequ}/14$$

Das Kettenäquivalentgewicht Aequ multipliziert mit n, der Zahl der Kettenatome, ist gleich dem Molekulargewicht. So ergibt sich:

$$\eta_{sp}(\text{aequ}) = (1.3 \times 10^{-3}/14) \times M = 0.93 \times 10^{-4} \times M$$

Wenn man die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der Hemikolloide beachtet, hauptsächlich bei der Molekulargewichts-Bestimmung dieser Produkte⁵⁷⁾, dann wird man diese Übereinstimmung der bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen sich ergebenden K_{aequ} -Konstante 0.93×10^{-4} mit der bei Hemi-kolloiden gefundenen 0.85×10^{-4} als gut bezeichnen. Diese Übereinstimmung ist ein Beweis dafür, daß die natürlichen Hochpolymeren gleichartig wie die niedermolekularen Verbindungen und wie die synthetischen Hochpolymeren gebaut sind.

Bei Cellulose-acetaten wurde durch Viscositätsmessungen an niedermolekularen wohldefinierten Produkten die gleiche K_m -Konstante erhalten wie bei hochmolekularen Cellulose-acetaten und zwar der Wert⁵⁸⁾ 10×10^{-4} . Dadurch ist ebenfalls der Beweis erbracht, daß hoch- und niedermolekulare Cellulose-Derivate den gleichen Bau haben.

Es ist bezeichnend für die Diskussionsweise auf diesem Gebiet, daß Autoren wie P. Karrer, K. Hess, I. Sakurada über diese die Konstitution der Hochmolekularen beweisenden Tatsachen einfach hinweggehen.

4) Gültigkeitsbereich des Viscositätsgesetzes: Von einer Reihe Autoren werden Bedenken geäußert, ob das Viscositätsgesetz einen solchen

⁵⁴⁾ Ztschr. Elektrochem., Bericht über die Bunsen-Tagung [1934].

⁵⁵⁾ B. **65**, 269 [1932].

⁵⁶⁾ H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933].

⁵⁷⁾ vergl. Abschnitt II 5.

⁵⁸⁾ vergl. die Zusammenstellung B. **67**, 97 [1934].

Gültigkeitsbereich besitzt, daß man damit auch das Molekulargewicht von Kautschuk und Cellulose bestimmen kann. Vor allem hat sich H. Mark bei verschiedenen Gelegenheiten in dieser Hinsicht kritisch geäußert⁵⁹⁾. Ich hoffe aber, daß die Zeit nicht mehr fern ist, wo derselbe, der sich seit unserer ersten Diskussion gelegentlich der Naturforscher-Versammlung in Düsseldorf⁶⁰⁾ immer mehr den von mir vertretenen Anschauungen genähert hat⁶¹⁾, auch zu der Überzeugung kommt, daß seine Bedenken gegen die Extrapolation des Viscositätsgesetzes zur Bestimmung des Molekulargewichts von Kautschuk und Cellulose unbegründet sind; denn wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt habe⁶²⁾, bedeuten die von ihm häufig zitierten Messungen von Büchner und Samwell⁶³⁾ an Acetyl-cellulosen keine Widerlegung des Viscositätsgesetzes, sondern eine sehr gute Bestätigung desselben. In einer neu erschienenen Arbeit über Nitro-cellulose konnte Büchner erfreulicherweise sein früheres Urteil ändern und kommt zu dem Schluß, daß bei Nitro-cellulose solche Beziehungen vorhanden sind⁶⁴⁾. Merkwürdigerweise hat derselbe auch in dieser Arbeit die K_m -Konstante nicht berechnet. Diese K_m -Konstante beträgt, wie folgende Tabelle zeigt, im Mittel 7×10^{-4} .

Tabelle 1.

Berechnung der K_m -Konstante der Nitro-cellulose nach osmotischen Messungen.

Substanz Bez.	Substanz		c		γ_{sp}^*	γ_{sp}/c	M osmotisch	$K_m \times 10^4$
	% N	Grund- Mol.-Gew.	%	gd.-mol.				
Hx 992	12.01	264	0.30	0.0114	0.152	13.3	19 250	6.9
HL 643	12.20	268	0.102	0.0038	0.115	30.3	42 200	7.2
LH 470	10.92	249	0.10	0.0040	0.157	39.2	56 500	6.9
Gun cotton ..	13.46	287	0.088	0.0031	0.194	62.6	96 000	6.5
Blasting soluble	12.12	266	0.038	0.0014	0.213	152.0	204 000	7.5
im Mittel								7.0

*) Es werden nur die γ_{sp} -Werte der niedrigsten gemessenen Konzentrationen zur Errechnung der K_m -Konstante benutzt.

Es wird also bei den Nitro-cellulosen mit 7×10^{-4} eine ähnliche K_m -Konstante⁶⁵⁾ erhalten, wie bei den Acetyl-cellulosen mit 10×10^{-4} . Berechnet man mit der letzteren Konstante aus den Viscositätsmessungen an diesen Nitro-cellulose-Lösungen deren Molekulargewichte, so werden sie, wie folgende Tabelle zeigt, im Verhältnis der beiden Konstanten kleiner gefunden. Der

⁵⁹⁾ vergl. die Diskussions-Bemerkungen gelegentlich der Faraday Society, Manchester 1932: *Transact. Faraday Soc.* **1932**. E. Guth u. H. Mark, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **12**, 134ff. [1933]. ⁶⁰⁾ vergl. die Vorträge, B. **59**, 2983, 3019 [1926].

⁶¹⁾ vergl. dazu die Schlußbemerkung der Arbeit B. **62**, 2943 [1929], ferner Buch, S. 483, Anm. 2. ⁶²⁾ B. **67**, 92 [1934].

⁶³⁾ *Proceed. Acad. Amsterdam* **33**, 749 [1930].

⁶⁴⁾ E. H. Büchner u. H. E. Steutel, *Kgl. Akad. Wiss. Amsterdam, Proceed.* **36**, 671 [1933].

⁶⁵⁾ Die K_m -Konstante sollte bei Acetyl-cellulosen und Nitro-cellulosen gleich sein. Der Grund ihrer Verschiedenheit läßt sich heute noch nicht übersehen; vergl. Abschnitt II 5.

Vergleich der Resultate der osmotischen Messungen und der Viscositätsmessungen zeigt, daß die Unterschiede zwischen den so erhaltenen Molekulargewichten nicht erheblich sind und bei der Größe der Moleküle heute nicht in Betracht kommen.

Tabelle 2.

Gegenüberstellung der osmotisch gemessenen und der aus Viscositätsdaten errechneten Molekulargewichte.

Substanz	M osmotisch	M viscosimetrisch ($K_m = 10.0 \times 10^{-4}$)
Hx 992	19 250	13 300
HL 643	42 200	30 300
LH 470	56 500	39 200
Gun cotton	96 000	62 600
Blasting soluble	204 000	152 000

5) Bestimmung des Molekulargewichts bei nieder- und hochmolekularen Verbindungen: Das Mißtrauen gegen die Molekulargewichts-Bestimmung der Hochmolekularen mag, außer durch die kritische Behandlung dieses Gebietes von Seiten der Gegner meiner Resultate, auch teilweise darauf beruhen, daß tatsächlich zwischen den Molekulargewichts-Bestimmungen der nieder- und hochmolekularen Verbindungen folgende erhebliche Unterschiede bestehen: Bei niedermolekularen Verbindungen lernt der synthetisch arbeitende Chemiker durch Analyse und weiter durch Auf- und Abbaureaktionen die Zusammensetzung seines Stoffes kennen, und er entscheidet durch eine Molekulargewichts-Bestimmung, z. B. nach der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode, nur, ob der Stoff mono-, di- oder trimolekular ist. Fehler bei diesen Molekulargewichts-Bestimmungen, die recht beträchtlich sein können, wenn z. B. die kryoskopische Konstante nur unsicher bekannt ist, wirken hier nicht störend, weil das wirkliche Molekulargewicht aus den anderen Daten berechnet wird. Die Molekulargewichts-Bestimmung gibt also bei Niedermolekularen nur eine Orientierung über die ungefähre Größe des Moleküls.

Anders ist es bei den hochmolekularen Verbindungen. Dort ist die physikalische Molekulargewichts-Bestimmung die einzige Methode, den Stoff zu charakterisieren, und wenn z. B. durch die viscosimetrische Molekulargewichts-Bestimmung Fehler von 10 oder 20 % gemacht werden, so lassen sich diese nicht korrigieren. Aber solche Fehler spielen, wie gesagt, in der Technik keine Rolle: um verschiedene Vertreter einer polymer-homologen Reihe vergleichen zu können, ist es nicht nötig, die genauen Molekulargewichte derselben zu kennen, da ja ein Fehler bei deren Bestimmung sich bei allen Vertretern gleichartig auswirkt.

Auf einen weiteren wesentlichen Unterschied zwischen Hoch- und Niedermolekularen wurde schon häufig hingewiesen, daß nämlich bei Hochmolekularen nicht Molekulargewichte, sondern Durchschnitts-Molekulargewichte ermittelt werden⁶⁶⁾. Bei der Ermittlung derselben werden aber bei Gemischen von polymer-homologen Stoffen nach den verschiedenen Methoden Fehler in ganz verschiedener Richtung begangen. Nach der kryoskopischen, ebullio-

⁶⁶⁾ Buch, S. 8. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

skopischen oder osmotischen Methode wird die Zahl der Teilchen ermittelt. Beimengungen von niedermolekularen Anteilen drücken das Durchschnittsmolekulargewicht stark herab, während hochmolekulare Anteile sich weniger bemerkbar machen. Für die Viscositätsmethode ist dagegen nicht nur die Zahl der Moleküle, sondern vor allem ihre Länge von Bedeutung. Ein Gehalt von sehr langen Molekülen in diesem Gemisch wird daher zu einem zu hohen Durchschnittsmolekulargewicht führen, während ein Gehalt von niedermolekularen Anteilen sich weniger bemerkbar macht. Deshalb können Bestimmungen des Durchschnittsmolekulargewichts eines Stoffes nach den beiden Methoden zu abweichenden Resultaten führen. Darauf wurde an verschiedenen Stellen hingewiesen⁶⁷⁾. Es sind überhaupt nur dann brauchbare Resultate zu erhalten, wenn durch sorgfältige Fraktionierung Gemische Polymer-homologer mit ziemlich einheitlicher Zusammensetzung hergestellt werden.

Die Publikationen vieler Autoren, die sich kritisch mit dem Viscositätsgesetz beschäftigen, wie die von I. Sakurada lassen nicht erkennen, daß diese Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Schon aus diesem Grund ist ein Vergleich der Viscositätsmessungen an Poly-styrolen, die gereinigt sind, mit Viscositätsmessungen an mastiziertem Kautschuk oder an Nitrocellulose, bei denen keine Reinigung und Fraktionierung der Substanzen vorgenommen wurde, nicht ohne weiteres möglich.

6) Die Berechnungen von I. Sakurada: I. Sakurada legt seinen Berechnungen⁶⁸⁾ folgende Formel zu Grunde:

$$\frac{c}{\tau_{sp}} = \frac{100}{a \cdot \varphi} - \frac{1}{a} c \quad (I)$$

die in einer in der Kolloidzeitschrift erschienenen Publikation abgeleitet ist⁶⁹⁾. Dort führt er aus, daß die von R. Eisenschitz⁷⁰⁾ und von W. Kuhn⁷¹⁾ aufgestellten Viskositätsformeln sich folgendermaßen schreiben lassen:

$$\tau_r = 1 + a \frac{q \cdot c}{100} \quad (II)$$

Danach ist

$$\tau_{sp} = a \cdot \frac{\varphi \cdot c}{100} \quad (III)$$

Da $a/100$ eine Konstante ist, so läßt sich das Gesetz auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\tau_{sp}/c = K \cdot \varphi \quad (IV)$$

φ ist das spez. Volumen des Kolloidteilchens, d. h. das Volumen in ccm von 1 g trockner Substanz in 100 ccm Lösung. Es ist ein wichtiges Ergebnis der Viscositäts-Untersuchungen an Stoffen mit Faden-Molekülen, daß bei diesen in verdünnten Lösungen das Volumen eines gelösten Stoffes bei gleicher Konzentration c proportional mit der Kettenlänge ihrer Moleküle zunimmt. Danach kann φ bei Faden-Mole-

67) H. Staudinger u. W. Heuer, *Buch*, S. 196.

68) *B.* **67**, 1045 [1934].

69) vergl. *Kolloid-Ztschr.* **64**, 195 [1933].

70) vergl. *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 78 [1932].

71) vergl. *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **161**, 7 [1932].

külen durch M , das Molekulargewicht, ersetzt werden⁷²⁾. In verdünnten Lösungen ist also die von I. Sakurada benützte Formel (II) identisch mit der von mir experimentell gefundenen Viscositäts-Formel (V)⁷³⁾:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M \quad (V)$$

Dieses beachtet I. Sakurada nicht, wie er auch — man darf wohl sagen auffallenderweise — in seiner Publikation in der Kolloid-Zeitschrift diese einzige experimentell bewiesene Viscositätsformel (V) nicht zitiert.

Zur weiteren Berechnung benutzt nun I. Sakurada eine von H. Fikentscher und H. Mark⁷⁴⁾ aufgestellte Gleichung:

$$\eta_r = 1 + a \frac{\varphi \cdot c}{100 - \varphi \cdot c} \quad (VI)$$

Ersetzt man wieder in dieser Gleichung wie oben a durch K und φ durch M , so erhält man⁷⁵⁾

$$\eta_{sp}/c = K \cdot \frac{M}{100 - M \cdot c} \quad (VII)$$

Danach ist die Viscosität gleich-konzentrierter Lösungen nicht mehr proportional dem Molekulargewicht, sondern proportional dem Ausdruck: $M/100 - M \cdot c$. Bei sehr geringer Konzentration kann der Ausdruck $M \cdot c$ vernachlässigt werden. Man kann ohne weiteres ersehen, daß bei hohem Molekulargewicht die Konzentration c , bei der das Produkt $M \cdot c$ vernachlässigt werden kann, viel kleiner sein muß, als bei niederem. Dieses bedeutet nichts anderes als die in vielen Arbeiten betonte Feststellung, daß nur dann Viscositätsmessungen von hoch- und niedermolekularen Stoffen verglichen werden können, wenn diese an niederviscosen Lösungen mit η_r -Werten von 1.1—1.3 durchgeführt werden. Die Konzentration von hoch- und niedermolekularen Stoffen ist dabei ganz verschieden⁷⁶⁾. Unter diesen Meßbedingungen, unter denen also $M \cdot c$ zu vernachlässigen ist, geht die Formel (VII) in die Formel (V) über und diese ist, wie in den vorstehenden Abschnitten gezeigt wird, sowohl für einheitliche niedermolekulare Stoffe wie für hemi-kolloide und eu-kolloide gültig, und zwar nicht nur für synthetische, sondern auch für hochmolekulare Naturprodukte.

So lange nicht der Nachweis geführt wird, daß diese Resultate unrichtig sind, besteht für mich kein Grund, auf die Berechnungen Sakuradas und seine Schlußfolgerungen näher einzugehen. Denn einmal liegen seinen Berechnungen Versuche an nicht gereinigten Naturstoffen zugrunde⁷⁷⁾; weiter ist die in seiner Arbeit gebrachte graphische Darstellung, mit der er einen Unterschied zwischen synthetischen und natürlichen Hochpolymeren beweisen will, nur das Ergebnis einer willkürlichen Auswahl von Versuchen. So hat z. B. I. Sakurada in seiner früheren Arbeit⁷⁸⁾ selbst gezeigt, daß die a -Werte von Acetyl-cellulosen mit steigendem Molekulargewicht ansteigen. Danach müßten die Acetyl-cellulosen Faden-Moleküle besitzen im Gegensatz

⁷²⁾ H. Staudinger, Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 418 [1931]; φ hat dort eine andere Bedeutung, als in obiger Formel (II). ⁷³⁾ vergl. B. **65**, 267 [1932].

⁷⁴⁾ vergl. Kolloid-Ztschr. **49**, 143 [1929].

⁷⁵⁾ Nach dieser Umformung ändert sich K mit der Konzentration.

⁷⁶⁾ Buch, S. 102, Tabelle 36.

⁷⁷⁾ vergl. Abschnitt 5 und Anm. 15. ⁷⁸⁾ Kolloid-Ztschr. **64**, 199 [1933].

zu den Nitro-cellulosen! Ich glaube, daß diese Ausführungen genügen, um den Wert der Sakuradaschen Argumente zu charakterisieren.

III. Über die Gestalt der Moleküle.

Sowohl aus allgemeinen Betrachtungen über die Beständigkeit organischer Verbindungen wie auch über den Lösungsvorgang und über die Krystallisations-Fähigkeit, endlich aus der Strömungsdoppelbrechung⁷⁹⁾ wurde der Schluß gezogen, daß die fadenförmigen Moleküle der hochmolekularen organischen Verbindungen in Lösung eine ähnliche Gestalt haben wie im krystallisierten Zustand, und daß sie mit elastischen schwingenden Stäben zu vergleichen sind^{79a)}. Diese Stabform bedingt die Eigenschaften der Hochmolekularen im festen Zustand, also deren Festigkeit und Elastizität. Sie ist aber auch weiter die Ursache der merkwürdigen kolloiden Phänomene, wie der Quellung und der hohen Viscosität der Lösungen; denn Stoffe mit kugelförmigen Teilchen zeigen diese auffallenden Eigenschaften nicht⁸⁰⁾. Beweisend⁸¹⁾ für diese Stabform der Moleküle in Lösung ist weiter die Existenz des Viscositätsgesetzes. Denn wenn die Faden-Moleküle, entsprechend der Annahme anderer Autoren, in Lösung geknäuel wären, so könnte kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der spez. Viscosität und der Kettenlänge bestehen. Es wäre dann auch nicht zu verstehen, daß gesättigte und ungesättigte Verbindungen mit Faden-Molekülen gleicher Länge die gleiche spez. Viscosität aufweisen, da man annehmen müßte, daß der Knäuelungsprozeß der so verschieden gebauten Moleküle verschieden sein sollte. Weiter gelang es, aus Viskositätsmessungen die Molekülgestalt direkt zu erschließen. So ergab sich z. B. für das Poly-äthylenoxyd-Molekül eine „Mäanderform“⁸²⁾. Nachfolgende röntgenographische Untersuchungen von E. Sauter⁸³⁾ zeigten dann, daß die Moleküle der Poly-äthylenoxyde auch im krystallisierten Zustand diese Gestalt besitzen.

Diese Schlußfolgerungen aus dem Viscositätsgesetz auf eine starre Form der Moleküle werden in letzter Zeit von einer Reihe von Autoren angezweifelt; denn die Erweiterung des Einsteinschen Viscositätsgesetzes auf Lösungen mit stabförmigen Teilchen führte zu dem Ergebnis, daß dann die Viscosität nicht proportional mit der Länge der Teilchen, sondern proportional mit dem Quadrat ihrer Länge anwachsen sollte⁸⁴⁾.

Diese Berechnungen scheinen mir aber noch keinen abschließenden Charakter zu haben, einmal deshalb, weil über die elastischen Schwingungen eines Faden-Moleküls in Lösung noch wenig bekannt ist. Weiter haben die Berechnungen von W. Kuhn die Voraussetzung von Einstein, nämlich daß die gelösten Partikel im Vergleich zu den Molekülen des Lösungsmittels

⁷⁹⁾ R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 257 [1930]; vergl. vor allem R. Signer u. H. Gross, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 182 [1933].

^{79a)} vergl. H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 65 [1934]; ferner Buch, S. 79.

⁸⁰⁾ In meinem Vortrag auf dem Internationalen Kongreß in Madrid 1934 habe ich gerade diese Ergebnisse eingehend behandelt. Der in der Angew. Chem. **47**, 359 [1934] wiedergegebene Bericht läßt dieses nicht erkennen.

⁸¹⁾ vergl. auch die im gleichen Heft auf S. 1159 erschienene 93. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. ⁸²⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 295, 301.

⁸³⁾ E. Sauter, Ztschr. physikal. Chem. (B) **21**, 161 [1933].

⁸⁴⁾ vergl. L. Onsager, Phys. Rev. [2] **40**, 1028 [1932]; ferner W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 7 [1932].

unendlich groß sind. Für Lösungen von Makromolekülen ist dies aber nur in einer Dimension der Fall, nämlich der Länge derselben. Dagegen haben die Makromoleküle den gleichen Durchmesser, wie die Lösungsmittel-moleküle⁸⁵⁾.

Das Ergebnis der Berechnungen von W. Kuhn u. a. steht also vorläufig im Widerspruch zu den zahlreichen Argumenten, die für eine Stabform der Moleküle in Lösung sprechen. Diese letzte, noch offene Frage darf mit den heute bereits gelösten Fragen nach dem makro-molekularen Aufbau der Kolloidteilchen und nach der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes nicht vermengt werden. Der Aufbau der Cellulose und des Kautschuks und die Bestimmung ihrer Molekulargewichte durch Viscositätsmessungen ist heute, wie in den Kapiteln I und II gezeigt wurde, gesichert.

Nachtrag: Über Eukolloide.

Die eben erschienene Nummer der Kolloid-Zeitschrift bringt Ausführungen von Wo. Ostwald⁸⁶⁾ über den Begriff der Eukolloide, die in einigen Punkten einer Korrektur bedürfen.

Wo. Ostwald macht mir darin den Vorwurf, daß ich seine Priorität nicht respektiert und den Ausdruck Eukolloide willkürlich verändert habe. Demgegenüber muß ich darauf hinweisen, daß ich zu wiederholten Malen erwähnt habe, daß dieser Ausdruck von Wo. Ostwald her stammt⁸⁷⁾. Allerdings war mir die Autorschaft von Wo. Ostwald⁸⁸⁾ nicht bekannt, als ich zum erstenmal den Begriff „Eukolloid“ gebrauchte⁸⁹⁾; dieses ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bisher in keinem Register⁹⁰⁾ der Kolloid-Zeitschrift — auch nicht in dem vor zwei Jahren erschienenen General-Register — das Wort „Eukolloid“ zu finden ist. Darauf ist also bisher von seiten der Kolloid-Chemiker sehr wenig Wert gelegt worden. Auch dies ist verständlich, denn die Eukolloide bekamen erst ihre besondere Bedeutung, als diese Stoffe im Sinne der organischen Chemie als hochmolekulare Verbindungen erkannt waren. In der Kolloid-

⁸⁵⁾ vergl. die Ausführungen von R. Signer und H. Gross, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 182 [1933]; Helv. chim. Acta **17**, 72 u. 351 [1934].

⁸⁶⁾ vergl. Kolloid-Ztschr. **67**, 330 [1934].

⁸⁷⁾ vergl. B. **62**, 2894 [1929]. In Anmerkung 4 ist folgendes ausgeführt: 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 Kékulé'schen Strukturlehre aufzuklären, um ihre Eigenschaften zu verstehen. Ferner Kolloid-Ztschr. **53**, 26 [1930]; Buch S. 19. Vergl. ferner meinen Vortrag auf dem internationalen Chemikerkongreß in Madrid 1934, S. 43.

⁸⁸⁾ Kolloid-Ztschr. **32**, 3 [1923].

⁸⁹⁾ vergl. Kautschuk **1**, Heft 1 u. 2 [1925]; B. **59**, 3019 [1926].

⁹⁰⁾ Außer im eben erschienenen Register 1934.

Literatur herrschten gerade über diese Gruppe von Kolloiden und ihren Aufbau divergierende Vorstellungen⁹¹⁾. Wo. Ostwald hat sich in dieser Hinsicht selbst unklar z. B. über den Aufbau des Kautschuks und die Konstitution lyophiler Kolloide geäußert⁹²⁾. Irrtümlicherweise ist er dabei jetzt der Ansicht, ich hätte von ihm Vorstellungen über den Bau der Hochmolekularen übernommen. Er übersieht aber, daß der makro-molekulare Aufbau des Kautschuks schon 1922, also vor der Publikation seines Vortrages bewiesen wurde⁹³⁾, so daß ich schon damals Prioritäts-Ansprüche an Wo. Ostwald zu stellen gehabt hätte. Die wissenschaftliche Begründung des Ausdruckes „Eukolloide“ kann deshalb nicht Wo. Ostwald zugeschrieben werden, sondern sie ist der Konstitutions-Aufklärung der Hochmolekularen zu verdanken.

Durch die vertiefte Kenntnis der hochmolekularen Verbindungen hat es sich als notwendig erwiesen, den Begriff „Eukolloide“ schärfer zu definieren und die Eukolloide und Hemikolloide als Molekül-Kolloide zusammenzufassen⁹⁴⁾. Ich glaube, daß diese genauere Einteilung und Begriffserweiterung dem Bearbeiter eines Gebietes vorbehalten bleiben müssen und nicht einem Autor, der vor Jahren eine gelegentliche Definition gegeben hat⁹⁵⁾.

⁹¹⁾ So wird in verschiedenen Aufsätzen die Micellar-Theorie von K. H. Meyer gemeinsam mit der von mir vertretenen Auffassung zitiert; vergl. z. B. W. Haller, *Kolloid-Ztschr.* **56**, 258 [1931] u. a., während K. H. Meyer und H. Mark ursprünglich die Ergebnisse meiner Arbeiten bekämpften. Vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 606 [1928].

⁹²⁾ vergl. z. B. „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, 9. und 10. Auflage, S. 33 [1927], die Ausführungen über Kautschuk S. 262, über das Mastizieren S. 263, *Ferner Kolloid-Ztschr.* **49**, 72, 208 [1929].

⁹³⁾ H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922]; vergl. auch H. Staudinger, *B.* **53**, 1081 [1920].

⁹⁴⁾ vergl. *B.* **62**, 2893 [1929]; Buch, S. 17; ferner Vortrag auf dem internationalen Chemiker-Kongreß, Madrid 1934.

⁹⁵⁾ Auf die einzelnen Vorwürfe Wo. Ostwalds einzugehen hat kein Interesse, da die Möglichkeit besteht, die Arbeiten der beiden Autoren zu vergleichen; Vergl. die Werke: Wo. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen* und H. Staudinger: *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*.
