

98. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 106. Mitteil.¹⁾: Über das Erinnerungsvermögen der Cellulose-Acetate.

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

(Eingegangen am 7. Februar 1935.)

Die Eigenschaften der Cellulose werden heute bekanntlich auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen gedeutet. K. Hess ist der Auffassung, daß die Cellulose niedermolekular sei. Dabei werden für die besonderen Eigenschaften der festen Cellulose und die kolloide Natur ihrer Lösungen eine Biostruktur verantwortlich gemacht und ferner ein Hautsystem²⁾, das diesem gewachsenen Naturprodukt hartnäckig anhaften soll³⁾.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen kamen meine Mitarbeiter und ich dagegen zu der Auffassung, daß die Cellulose aus Makro-molekülen aufgebaut ist. Wir glauben die besonderen Eigenschaften der festen Cellulose wie auch die kolloide Natur ihrer Lösungen durch Größe und Gestalt dieser Makro-moleküle erklären zu können⁴⁾.

Zuerst sei daran erinnert, daß in den Jahren 1922—1931 nach K. Hess die Cellulose ein Glucose-anhydrid war, und zwar wurde dies vor allem durch Molekulargewichts-Bestimmungen von Cellulose-acetaten und Cellulose-methyläthern in Eisessig bewiesen, wo, wie in umfangreichen Arbeiten gezeigt wurde⁵⁾, mit besonders gereinigtem Eisessig nach einem Vakuum-Verfahren unter Luftausschluß in einer besonderen Apparatur sich Depressionen ergaben, die für ein Glucose-anhydrid stimmten.

Seit etwa zwei Jahren zeigen nun K. Hess und M. Ulmann, daß die Cellulose-acetate auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode von Frazer und Patrick⁶⁾ sich in sehr verdünnter Lösung von Eisessig, der wieder besonders gereinigt ist⁷⁾, dimolekular auflösen, während bei zunehmender Konzentration sich größere Partikel bilden sollen⁸⁾.

In einer dieser Arbeiten findet sich dabei folgende bemerkenswerte Aussage über die Polymerisation der kleinen Moleküle zu größeren⁹⁾: „Für eine spätere quantitative Behandlung der diesen Polymerisations- und Depolymerisations-Erscheinungen zugrundeliegenden Vorgänge dürften diese Beobachtungen von besonderer Bedeutung werden. Der Zustand derartiger

¹⁾ 105. Mitteil. vorstehend.

²⁾ Über dieses Hautsystem liegen zwei Arbeiten von K. Hess und seiner Schule vor: vergl. A. **450**, 59 [1926]; A. **466**, 73 [1928]. Nach den normalen Methoden der organischen Chemie ist durch diese Arbeiten noch nicht der Beweis erbracht, daß gerade die Hautsubstanz für die kolloiden Eigenschaften der Cellulose-Lösungen verantwortlich ist.

³⁾ vergl. K. Hess, Naturwiss. **22**, 469 [1934]. Ferner z. B. A. **491**, 52 [1931].

⁴⁾ vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, 1932). Ferner: H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 797 u. 813 [1934]. Chem.-Ztg. **58**, 145 [1934].

⁵⁾ vergl. z. B. K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 99 [1926]; dort wird auf S. 101 gesagt, daß die neue Methode einen überraschenden Einblick in den Aufbau der Cellulose als Glucose-anhydrid liefert. — vergl. weiter: K. Hess u. H. Pichlmeyer, A. **450**, 29 [1926]; K. Hess u. H. Friese, A. **450**, 40 [1926] und schließlich B. **64**, 882 [1931].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. A. **130**, 691 [1927].

⁷⁾ Schmp. 16.635 + 0.005° nach M. Ulmann, B. **68**, 135 [1935].

⁸⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934]; M. Ulmann, B. **68**, 134 [1935].

⁹⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 87 [1933].

Lösungen hängt in hohem Maße von der Vorgeschichte der Lösung selbst ab, so daß man hier ebenso von einem „Erinnerungsvermögen“ der Lösung an ihre Vorgeschichte sprechen kann¹⁰⁾, wie man gelegentlich von einem Erinnerungsvermögen der Lösung an den festen Zustand gesprochen hat¹¹⁾“.

Diese Vorstellung hat das Interesse von meinen Mitarbeitern und mir erregt und wir haben uns mit der Nachprüfung dieser Frage beschäftigt. In Bestätigung von früheren Versuchen¹²⁾ können wir sagen, daß das Erinnerungsvermögen der Cellulose-acetate ein ganz phänomenales sein muß. Denn löst man Cellulose-acetate verschiedener Viscosität, die sich nach K. Hess lediglich durch die Mizellgrößen unterscheiden, in Eisessig unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen, also bis eine Verteilung zu Monose- bzw. Biose-acetat erreicht ist, so gewinnt man nach dem Verdampfen des Eisessigs im Vakuum Cellulose-acetate zurück, die genau die gleiche Viscosität besitzen wie vor dem Lösen in Eisessig. Es haben sich also infolge des Erinnerungsvermögens nach K. Hess Mizellen genau der gleichen Größe wieder zurückgebildet. Die Resultate der Experimente, die von H. Eilers und W. Kern durchgeführt wurden, werden durch folgende Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1: Viskositätsmessungen an Cellulose-acetaten in *m*-Kresol bei 20° C.

Substanzen	Konzentration in		Vor dem Lösen in Eisessig		Nach dem Lösen in Eisessig		Mol.-Gew. ¹³⁾
	gd-mol	%	η_r	η_{sp}/c	η_r	η_{sp}/c	
Cellit							
„hochviskos“	0.003	0.086	1.177	59.0	1.173	57.7	60000
I. G. Höchst	0.004	0.115	1.237	59.3	1.230	57.5	
Cellit							
„niederviskos“	0.005	0.144	1.216	43.2	1.202	40.4	40000
I. G. Höchst	0.006	0.173	1.258	43.0	1.248	41.3	
	0.0075	0.216	1.334	44.5	1.309	41.2	
Cellulose-							
triacetat,	0.0075	0.216	1.082	10.9	1.080	10.7	10000
hergestellt	0.01	0.288	1.110	11.0	1.110	11.0	
nach Ost	0.02	0.576	1.237	11.9	1.237	11.9	

Ob dieses ausgeprägte Erinnerungsvermögen der Cellulose-acetate auf die besondere Biostruktur der Cellulose zurückzuführen ist, oder auf das Haut-

¹⁰⁾ vergl. auch A. P. Wills u. G. F. Boecker, *Physic. Rev.* [2] **42**, 687 [1932]. Über den Diamagnetismus des Wassers in Abhängigkeit von einer thermischen Vorbehandlung desselben.

¹¹⁾ vergl. z. B. Wo. Ostwald, *Kolloid.-Ztschr.* **63**, 247 [1933].

¹²⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter, *B.* **63**, 2313 [1930]; vergl. dazu auch Versuche von K. Hess, *Kolloidchem. Beih.* **23**, 93 [1925], die ebenfalls einen Beleg für das Erinnerungsvermögen bringen können, wenn auch K. Hess damals seine Versuche anders deutet, da er zu dieser Zeit noch nicht die Hypothese der besonderen Biostruktur der Cellulose aufgestellt hatte. Vergl. weiter auch M. UImann, *B.* **68**, 141 [1935].

¹³⁾ Wir führen dabei auch die Durchschnittsmolekulargewichte an, die sich nach unserer Vorstellung über den Bau der Cellulose für diese Produkte errechnen mittels der K_m -Konstante 10×10^{-4} ; vergl. dazu H. Staudinger, *B.* **67**, 97 [1934].

system, oder auf ein Zusammenwirken dieser beiden Faktoren, darüber sollen hier keine Entscheidungen gefällt werden. Ebenso soll auch dazu noch keine Stellung genommen werden, ob dieses Erinnerungsvermögen den Glucose-anhydrid-acetat-Molekülen zukommt, die nach der ersten Serie der Hessschen Arbeiten mit aller Schärfe nachgewiesen wurden, oder den Biose-anhydrid-acetat-Molekülen, die nach der zweiten Serie der Hessschen Untersuchungen existieren. Denn darüber macht K. Hess selbst keine Aussagen.

Nach unseren Erfahrungen auf diesem Gebiet ist es allerdings sehr wahrscheinlich, daß der obige Befund eine andere Erklärung finden muß, nämlich die, daß es sich bei den untersuchten Cellulose-acetaten um polymer-homologe Stoffe verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichtes handelt, die sich unverändert in Eisessig lösen. Zur Begründung dieses Standpunkts kann angeführt werden, daß auch in verdünnter Eisessig-Lösung, in der nach K. Hess die Cellulose-acetate niedermolekular verteilt sein müssen, gleichartige Viscositäts-Unterschiede zwischen den Cellulose-acetaten wie in *m*-Kresol-Lösung auftreten. Daß dabei die spez. Viscosität in Eisessig bei jedem Produkt um einen Betrag von etwa 20% größer ist als in *m*-Kresol, hängt nach unserer Anschauung damit zusammen, daß die Solvataion in diesem Lösungsmittel eine andere ist als in jenem¹⁴⁾. Die K_m -Konstante für Cellulose-acetate in Eisessig ist von uns noch nicht bestimmt.

Tabelle 2: Viskositätsmessungen an Cellulose-acetaten in Eisessig bei 20° C.

Substanzen	Konzentration in		Vor dem Lösen in Eisessig		Nach dem Lösen in Eisessig	
	gd-mol	%	η_r	η_{sp}/c	η_r	η_{sp}/c
Cellit „hochviskos“	0.003	0.086	1.210	70.0	1.213	71.0
I. G. Höchst	0.004	0.115	1.278	69.5	1.296	74.0
Cellit „niederviskos“	0.005	0.144	1.253	50.6	1.250	50.0
I. G. Höchst	0.006	0.173	1.295	49.0	1.384	51.2
	0.0075	0.216	1.377	50.3	1.384	51.2
Cellulosetriacetat, hergestellt nach Ost.	0.0075	0.216	1.102	13.6	1.102	13.6
	0.01	0.288	1.138	13.8	1.131	13.1
	0.02	0.576	1.285	14.3	1.285	14.3

Wir kommen daher zu der Schlußfolgerung, daß die von K. Hess bei den kryoskopischen Bestimmungen von Cellulose-acetaten in Eisessig beobachteten starken Depressionen wie auch die hohen osmotischen Drucke bei den Molekulargewichts-Bestimmungen nach dem Verfahren von Frazer und Patrick, deren Realität wir nicht in Zweifel ziehen, anormale Erscheinungen sind, deren Ursachen sich heute noch nicht klar übersehen lassen, die aber eventuell auf einer reversiblen Veränderung des Lösungsmittels beruhen können¹⁵⁾.

¹⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. A. **171**, 129 [1934].

¹⁵⁾ Auch K. Hess u. M. Ulmann nehmen in einem Fall eine Veränderung des Lösungsmittels an; vergl. B. **67**, 818 [1934].

Daß diese anormalen Erscheinungen nicht mit der hochmolekularen Natur der Cellulose-acetate in Zusammenhang stehen, scheinen uns die Molekulargewichts-Bestimmungen von K. Hess und M. Ulmann an wohldefinierten Produkten wie Cellobiose-acetat¹⁶⁾ und weiter auch an Hendecamethyl-cellobiose^{16a)} zu zeigen, die ja nach der Synthese von K. Freudenberg und Nagai¹⁷⁾ im Sinne der klassischen organischen Strukturchemie eine wohldefinierte organische Verbindung ist. Auch an diesen Substanzen werden von den Autoren anormale osmotische Drucke beobachtet.

Während man auf Grund dieser Erfahrungen auf dem Boden der normalen organischen Chemie stehend der Methode von Frazer und Patrick keine entscheidende Bedeutung zumessen wird, wenn es sich um Molekulargewichts-Bestimmungen von Kohlehydrat-acetaten in Eisessig handelt, kommen K. Hess und M. Ulmann, die diese Stoffe unter ganz andersartigen Gesichtspunkten behandelt wissen wollen, zu folgender Aussage über die Brauchbarkeit dieses Verfahrens¹⁸⁾: „Die verwendete Methode vermittelt offenbar einen wesentlich weitergehenden Einblick in die wahren Verhältnisse als irgendeine der bisher benutzten.“

Ihre Stellungnahme zu den nach den normalen Methoden der organischen Chemie erhaltenen Resultaten über den makromolekularen Bau der Cellulose wird z. B. durch folgenden Satz charakterisiert¹⁹⁾: „Nach diesen Feststellungen ist man gezwungen anzunehmen, daß die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Molekülgrößen für Acetylcellulose und Nitro-cellulose zufälliger Natur ist. Sehr wahrscheinlich werden bei den verschiedenen Methoden jeweils mehrere Faktoren gleichzeitig gemessen, deren Superposition zu einem vollkommen falschen Bild führen muß, wenn der beobachtete Effekt ausschließlich auf die Teilchengröße bezogen wird.“

Das wichtige Endergebnis unserer Untersuchungen über Cellulose nach den normalen Methoden, nämlich die Feststellung eines einfachen Zusammenhanges zwischen Molekülgröße und physikalischen Eigenschaften bei den polymer-homologen Produkten wird nach folgenden Ausführungen als widerlegt betrachtet²⁰⁾: „Die auf Grund anderer Versuche schon früher²¹⁾ gezogene Folgerung, daß kein Zusammenhang zwischen Molekülgröße und den genannten Eigenschaften (Quellbarkeit, Viscosität der Lösung und Filmbildungsvermögen) bei derartigen Stoffen besteht, wird somit auch durch die vorliegende Untersuchung bestätigt.“

Das von K. Hess in den genannten Arbeiten angeführte Versuchsmaterial rechtfertigt diese Schlußfolgerung im Sinne der normalen organischen Chemie nicht.

¹⁶⁾ vergl. K. Hess u. M. Ulmann, B. **66**, 495 [1933]; B. **67**, 818 [1934].

^{16a)} vergl. K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932].

¹⁷⁾ vergl. K. Freudenberg u. W. Nagai, A. **494**, 63 [1932].

¹⁸⁾ vergl. B. **67**, 2132 [1934]. ¹⁹⁾ vergl. A. **504**, 82 [1933].

²⁰⁾ vergl. A. **504**, 94 [1933].

²¹⁾ K. Hess, C. Trogus, I. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 408 [1931]; vergl. dazu H. Staudinger, B. **64**, 1688 [1931], wo zu diesen Ausführungen im Sinne der normalen organischen Chemie Stellung genommen wird.

Man darf gespannt sein, wie K. Hess, gestützt auf seine Hypothese der besonderen Biostruktur²²⁾ der Cellulose und der Hautsubstanz diese obigen weitgehenden Aussagen rechtfertigen und seine Ablehnung der nach den Methoden der normalen organischen Chemie erhaltenen Resultate weiter begründen wird. Dabei kann es unterbleiben, nochmals auf die Argumente einzugehen, die den makromolekularen Aufbau der Cellulose beweisen, da dies in zahlreichen Arbeiten geschehen ist.

99. Otto Hahn: Einige Bemerkungen über die Mitteilung von A. v. Grosse: „Zur Herstellung von Protactinium“.

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

Im Februarheft der Berichte erschien eine kurze Arbeit von A. v. Grosse¹⁾: Zur Herstellung von Protactinium, zu der ich ein paar Bemerkungen machen möchte, weil einige der in dieser Mitteilung gebrachten Angaben Anlaß zu Mißverständnissen geben könnten.

Das Pa wurde 1917 von Hahn und Meitner als die von den verschiedensten Seiten lange vergeblich gesuchte Muttersubstanz der Actinium-Reihe aufgefunden, in seinen radioaktiven Eigenschaften festgelegt und an Tantal angereichert. Zur gleichen Zeit hatten auch Soddy und Cranston den Nachweis der Existenz dieser Substanz erbracht. Wegen der sehr viel weiter gehenden Angaben von Hahn und Meitner haben Soddy und Cranston den von Hahn und Meitner vorgeschlagenen Namen Protactinium in loyalster Weise angenommen.

In den Jahren 1927 und 1928 hat A. v. Grosse aus einem im Kaiser-Wilhelm-Institut bereits angereicherten Präparat²⁾ 2 mg des reinen Pa_2O_5 hergestellt, wobei er bewußt diejenigen Eigenschaften des Pa zur Anreicherung herangezogen hat, die es von seinen niederen Homologen Tantal unterscheiden und es dem Zirkon verwandt erscheinen lassen³⁾. Für die Reinherstellung des Pa bedeutete dieses Grossesche Verfahren einen großen Fortschritt, der sowohl von mir wie von meinen Mitarbeitern durchaus anerkannt worden ist. 1928 hat dann A. v. Grosse mit einer von mir zur Verfügung gestellten Menge von ungefähr 500 kg Ausgangsmaterial durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen eine Herstellung in größerem Maßstabe durchgeführt. Das Ergebnis war die Reinherstellung von 9.0 mg Pa_2O_5 (entsprechend 7.67 mg Pa) und eine Reihe mehr oder weniger stark angereicherter Präparate, deren Gesamtaktivität etwa 18 mg Pa_2O_5 entsprach (A. v. Grosse spricht von der Isolierung von 40 mg Protactinium!).

Unter Verwendung von 5000 kg Ausgangsmaterial, also der 10-fachen der von v. Grosse benutzten Menge haben dann später die HHrn. Graue und Käding die Reinherstellung von 500 mg Protactinium (entsprechend 553 mg Pa_2O_5) neben etwa 150 mg stark angereicherter Präparate durch-

²²⁾ Über die Biostruktur der nativen Cellulose vergl. H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 817 [1934].

¹⁾ B. **68**, 307 [1935].

²⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Naturwiss. **19**, 738 [1931].

³⁾ A. v. Grosse, B. **61**, 233 [1928].