

245. H. Staudinger: Bemerkungen zu den Publikationen von I. Sakurada.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen, die in den letzten Jahren in verschiedenen Zeitschriften erschienen sind¹⁾, verfiicht I. Sakurada auf dem Cellulose-Gebiet die Ansichten seines Lehrers K. Hess. Er kritisiert dabei die von mir aufgestellten Viscositäts-Gesetze²⁾ und sucht nachzuweisen, daß diese bei synthetischen Hochmolekularen gefundenen Beziehungen auf Naturprodukte, also auf Cellulose und ihre Derivate, nicht zu übertragen seien³⁾.

Wenn ich nun zu einer Entgegnung von I. Sakurada⁴⁾ auf eine in den Berichten erschienene Veröffentlichung⁵⁾ Stellung nehme, so geschieht es vor allem, um seine Publikationsweise zu charakterisieren.

Im ersten Abschnitt seiner Entgegnung sagt I. Sakurada folgendes:

„In den vorausgegangenen Mitteilungen⁶⁾ und besonders in der letzten Abhandlung⁷⁾ über dieses Thema wurde von uns gezeigt, daß die von H. Staudinger für die synthetischen hochmolekularen Verbindungen aufgefundene Viscositäts-Regel nicht ohne weiteres auf organisierte Substanzen, wie Cellulose, Stärke und Kautschuk, übertragbar ist.“

Prüft man die von I. Sakurada angeführten Zitate (vergl. Anm. 6) nach, so findet man in der ersten Veröffentlichung eine Untersuchung des Autors über die Abweichungen des Verhaltens von Cellulose-Lösungen verschiedenen Reinigungsgrades vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. In der zweiten von ihm angeführten Arbeit werden diese Abweichungen nochmals behandelt, ebenso die von verschiedenen Cellulosenitraten. Die Autoren kommen zu folgendem Schluß⁸⁾:

„Diese Deutung der Faser-Eigenschaften schließt sich zwanglos der Vorstellung an, die in den letzten Jahren auf Grund morphologischer Untersuchungen und auf Grund einer Untersuchung des Quellungs-Mechanismus gegeben worden ist, nach der die Cellulose-Krystalle, bzw. eine mehr oder weniger große Anzahl von ihnen, durch die bei der Reinigung entfernbaren Faser-Substanzen, z. B. in Form von dünnen Häuten, umgeben sind, die einerseits die Festigkeit der Fasern und andererseits die in theoretischer Beziehung noch völlig unklaren anomalen Viscositäts-Erscheinungen der „Lösungen“ bedingen.“⁹⁾.

In der dritten Veröffentlichung¹⁰⁾ wird die Viscosität von Acetylcellulosen in Abhängigkeit von der Faser-Reinigung behandelt.

¹⁾ Vergl. z. B. I. Sakurada u. S. Lee, Kolloid-Ztschr. **61**, 50 [1932]; I. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **63**, 311 [1933]; **66**, 62 [1934]; **64**, 195 [1933]; I. Sakurada u. M. Shojino, Kolloid-Ztschr. **68**, 300 [1934]; B. **67**, 1045 [1934].

²⁾ H. Staudinger u. V. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, B. **65**, 267 [1932]; vergl. Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932). ³⁾ I. Sakurada, B. **67**, 1045 [1934].

⁴⁾ I. Sakurada, B. **68**, 998 [1935].

⁵⁾ H. Staudinger, B. **67**, 1252 [1934].

⁶⁾ I. Sakurada, B. **63**, 2034 [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 421 [1931]; 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].

⁷⁾ I. Sakurada, B. **67**, 1045 [1934].

⁸⁾ K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 427 [1931].

⁹⁾ Dieser Satz wurde von mir schon zitiert, vergl. B. **64**, 1696 [1931] und diese Auffassung widerlegt. ¹⁰⁾ I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1174 [1931].

Auf diese Arbeiten ist schon von mir wiederholt eingegangen¹¹⁾ und die Unhaltbarkeit der von den Autoren darin vertretenen Auffassung nachgewiesen worden. Ihre Beobachtungen über das Viscositäts-Verhalten von Cellulose-Lösungen lassen sich vielmehr zwanglos dadurch deuten, daß die Cellulosen verschiedenen Reinigungsgrades eine polymer-homologe Reihe von abgebauten Produkten verschiedenen Durchschnitts-Molekulargewichts darstellen. Die Viscositäts-Erscheinungen und die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind in der polymer-homologen Reihe der Cellulosen die gleichen, wie bei synthetischen Hochpolymeren. In einer früheren Entgegnung ist z. B. folgendes angeführt¹²⁾:

„Wir haben in allen Fällen, sowohl bei den synthetischen Produkten, wie bei den Naturprodukten die ganz analogen Erscheinungen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz um so stärker werden, je höher das Molekulargewicht ist, und daß sie ferner in konzentrierter Lösung viel stärker bemerkbar sind, als in verdünnter...“

Auf diese Arbeiten geht I. Sakurada nicht ein und zitiert sie auch nicht. Seine Behauptungen im ersten Satz seiner Entgegnung sind also unrichtig, und da nicht jeder Leser der Berichte in der Lage ist, ältere Arbeiten nachzuschlagen, irreführend.

In seinen Aufsätzen übergeht der Autor schließlich vollständig den an einem großen experimentellen Material geführten Nachweis, daß für die Cellulose dieselben gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge bestehen, wie für die synthetischen Hochmolekularen. Dieses ist unter anderem dadurch bewiesen, daß für Cellulosen und Cellulose-acetate ein und dieselbe K_m -Konstante gefunden wird¹³⁾, eine Konstante, die sich auch aus Viscositäts-Messungen an niedermolekularen, wohldefinierten Oligosacchariden errechnen läßt¹⁴⁾. Diese Ergebnisse sind somit gesichert.

Vergleicht man diesen Tatbestand mit folgendem Satz Sakuradas: „Es scheint mir unnötig, auf die kleinen Einzelheiten näher einzugehen, weil wir nun in der grundlegenden Frage einig sind, daß die für synthetische hochmolekulare Verbindungen aufgefundene Viscositäts-Regel nicht ohne weiteres auf Naturstoffe übertragbar ist“, so kann man die Frage aufwerfen, ob es sich bei seiner Publikation um eine wissenschaftliche Veröffentlichung handeln soll, oder um eine nutzlose Polemik.

Die Reinigung der Cellulose.

Die Publikation von I. Sakurada gibt Anlaß, auf eine Frage allgemeiner Bedeutung hier nochmals einzugehen, nämlich auf die Vorgänge bei der Reinigung der Cellulose; Sakurada behauptet in seiner Entgegnung folgendes¹⁵⁾:

¹¹⁾ Vergl. H. Staudinger, B. **64**, 1688 [1931]; **67**, 1242 [1934]. Ferner H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932; weiter Naturwiss. **22**, 797 [1934].

¹²⁾ H. Staudinger, B. **64**, 1693 [1931] (auch im Original gesperrt gedruckt).

¹³⁾ vergl. z. B. die Zusammenstellung der K_m -Konstanten der Celluloseacetate, H. Staudinger, B. **67**, 97 [1934].

¹⁴⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 162 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934].

¹⁵⁾ I. Sakurada, B. **68**, 998 [1935], 2. Absatz.

„Er (Staudinger) hat ferner nie experimentell gezeigt, daß irgend ein Cellulose-Präparat wirklich gereinigt und von Fremdstoffen frei war, und einfach aus Viscositäts-Messungen gefolgert, daß je nach der Reinigungs-Methode ein mehr oder weniger tiefgreifender Abbau des Cellulose-Moleküls stattfindet¹⁶⁾.“

Diese Behauptung ist nur dadurch verständlich, daß die Auffassungen von K. Hess und I. Sakurada über die „Reinigung“ der Cellulose sich grundsätzlich von der von mir vertretenen unterscheiden. Hess nimmt bekanntlich an, daß die Cellulose niedermolekular sei, und daß ihre besonderen Eigenschaften, wie z. B. die Viscosität ihrer Lösung durch die Existenz einer Fremdhaut bedingt seien; die Zusammensetzung dieser Fremdhaut und deren Eigenschaften sind bisher unbekannt¹⁷⁾, und somit läßt sich über deren Bedeutung für die Viscositäts-Phänomene nichts aussagen. Über das chemische Verhalten dieser hypothetischen Substanz machen aber K. Hess und seine Mitarbeiter ganz bestimmte Aussagen: diese Substanz soll durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln leichter zerstört werden als Cellulose selbst. Wenn also Baumwolle z. B. mit Oxydationsmitteln behandelt wird, dann soll die Fremdhaut herausoxydiert werden; die Cellulose-Moleküle sollen dagegen unverändert bleiben; denn in den oben zitierten Arbeiten führen K. Hess und I. Sakurada die Veränderungen der Viscositäts-Phänomene an Lösungen der Cellulose auf eine Zerstörung der Fremdhaut beim Reinigungsprozeß zurück. Ganz besonders merkwürdig sind die Vorstellungen von Hess und Sakurada über die Reinigung der Cellulose durch Einwirkung von Acetylierungsgemisch. Auch dabei soll die Fremdhaut verschwinden und die reine Cellulose übrig bleiben. Sagt doch Hess über dieses Reinigungsverfahren folgendes aus¹⁸⁾:

„Zur Isolierung der Inhaltssubstanz hat sich eine partielle Hydrolyse bzw. Acetolyse der Cellulose-Fasern unter Bedingungen als zweckmäßig erwiesen, bei denen die Hautsubstanz infolge einer größeren Empfindlichkeit gegenüber den verwendeten Reagenzien schneller abgebaut wird als die Inhaltssubstanz. Durch systematische Fraktionierungs-Operationen¹⁹⁾ läßt sich die Inhaltssubstanz zunächst in Form ihres Acetates (krystallisierte Acetyl-cellulose) von den abgebauten Faser-Anteilen abtrennen und in Form makro-krystalliner Präparate gewinnen.

Der krystallisierten Substanz, die in hoher Ausbeute gewonnen wird, fehlen alle für die hochmolekularen Naturstoffe als typisch angesehenen Eigenschaften. Sie wird von organischen Flüssigkeiten schnell und ohne merkliche Quellung aufgenommen, ihre Lösungen zeigen nur geringe Zähigkeit und hinterlassen beim Eindunsten lockere Pulver, die in Abhängigkeit von den Abscheidungs-Bedingungen krystallisieren.

Daß es sich in diesen Präparaten um die reine bzw. praktisch reine Inhaltssubstanz der Fasern handelt, konnte in den letzten Jahren durch einen umfassenden röntgenographischen Vergleich mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit²⁰⁾ gezeigt werden²¹⁾.“

¹⁶⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3146 [1930].

¹⁷⁾ Über dieses Hautsystem liegen zwei Arbeiten von K. Hess und seiner Schule vor: vergl. A. **450**, 59 [1926]; **466**, 73 [1928]. Durch diese Arbeiten ist noch nicht der Beweis erbracht, daß gerade eine Hautsubstanz für die kolloiden Eigenschaften der Cellulose-Lösungen verantwortlich ist; vergl. auch die Ausführungen von Hess, Sakurada und Mitarbeitern, B. **64**, 408 [1931].

¹⁸⁾ K. Hess, Naturwiss. **22**, 472 [1934], 5. Absatz.

¹⁹⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931].

²⁰⁾ im Original nicht gesperrt.

²¹⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. **501**, 49 [1933].

Jeder Chemiker, der für die Bearbeitung der Cellulose die normalen Methoden der organischen Chemie anwendet, wird gerade ein solches Verfahren für völlig ungeeignet zur Reinigung der Cellulose halten, da dadurch bekanntlich glucosidische Bindungen gespalten werden²²⁾. Tatsächlich tritt bei diesen Reinigungs-Verfahren ein Abbau der Cellulose zu niederen Gliedern der polymer-homologen Reihe ein, sei es ein oxydativer, oder aber ein acetolytischer Abbau.

Bei seiner vorher zitierten Behauptung hat I. Sakurada wohl übersehen, daß diese Tatsachen nach den Methoden der organischen Chemie bewiesen sind, vor allem durch Überführung von verschiedenen Cellulose-Derivaten in polymer-analoge Produkte²³⁾, endlich durch die Übereinstimmung der K_m -Konstanten.

Viscositäts-Beziehungen.

In einer kürzlich erschienenen Publikation²⁴⁾ diskutiert I. Sakurada die verschiedenen Viscositätsformeln und sagt im Zusammenhang folgendes:

„Die theoretisch abgeleiteten Viscositätsformeln von Einstein, Eisenschitz und Kuhn für kolloide Lösungen von verschiedenen Teilchenformen lassen sich nach Vereinfachung folgenderweise darstellen:

$$\eta_r = 1 + a \frac{\varphi \cdot c}{100}$$

Hier bedeutet a eine Konstante, die von der Teilchenform abhängt und für Kugeln 2.5 beträgt; φ ist das Volumen von 1 g Substanz in der Lösung, das abhängig ist von der Solvation der Substanz.“

Ich wies I. Sakurada darauf hin, daß die obige Formel identisch mit der von mir bereits 1930 aufgestellten und experimentell bewiesenen ist²⁵⁾, und daß er gerade letztere nicht zitiert.

Sakurada macht in seinem Aufsatz die weitere Angabe, daß eine andere von ihm aufgestellte Viscositäts-Beziehung nur für synthetische Hochpolymere gelte, nicht aber für Naturprodukte. Diese seine Angaben widersprechen, wie ich ihm nachwies, seinen eigenen Experimenten, und zwar den von ihm selbst publizierten Versuchen an Acetyl-cellulose²⁶⁾. Ohne auf diese meine Einwände einzugehen beginnt Sakurada seinen zweiten Abschnitt mit folgenden Worten:

„H. Staudinger hat offenbar meine letzte Abhandlung²⁷⁾ nicht richtig verstanden, denn es kommt ja weniger darauf an, zu zeigen, daß die in allen bekannten Viscositäts-Formeln implicite enthaltene Gleichung durch Umformung in die Staudingersche übergeführt werden kann, sondern es handelt sich darum, daß die Gleichung zwei physikalisch interpretierbare Größen (Form-Ladungsfaktor a und spezifisches Volumen φ) enthält, für deren Bestimmung eine einfach anwendbare Vorschrift gegeben wird.“

Ich hatte endlich Sakurada darauf hingewiesen^{27a)} daß in verdünnten Lösungen seine Konstante a der K_m -Konstante gleichgesetzt werden kann,

²²⁾ vergl. z. B. die Behandlung des acetolytischen Abbaues bei H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; ferner Buch, S. 462.

²³⁾ vergl. die ausführliche Darstellung dieses Gebietes im Buch; ferner die Zusammenstellung Naturwiss. **22**, 802 [1934]; ferner Chem.-Ztg. **1934**, 145; vergl. weiter H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 87 [1934].

²⁴⁾ I. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **64**, 199 [1933].

²⁵⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 225 [1930], und weitere Arbeiten.

²⁶⁾ I. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **64**, 199 [1933].

²⁷⁾ I. Sakurada, B. **67**, 1050 [1934]. ^{27a)} B. **67**, 1253 [1934].

ferner daß dann φ proportional dem Molekulargewicht ist, so daß in verdünnten Lösungen seine Formel in die von mir aufgestellte Viscositäts-Formel übergeht. Da Sakurada seine Formel für ein konzentrierteres Gebiet anwendet, so ist der a -Wert für eine polymer-homologe Reihe bei ihm nicht mehr konstant zum Unterschied vom K_m -Wert, sondern nimmt beim Polystyrol mit wachsendem Molekulargewicht zu, ebenso wie die φ -Werte. Es gestalten sich also die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht komplizierter als nach der einfachen Formel für verdünnte Lösungen. Die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht in einem größeren Konzentrationsbereich wurden am Beispiel der Poly-styrole von mir gemeinsam mit W. Heuer²⁸⁾ diskutiert. Auf die Bemerkungen Sakuradas zu dieser kürzlich erschienenen Arbeit soll in einer besonderen Veröffentlichung eingegangen werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß für höherkonzentrierte Lösungen die von Sakurada vorgenommene Umformung der Gleichung nicht zulässig ist. Den obigen Ausführungen gegenüber vergleiche man folgenden Satz Sakuradas²⁹⁾:

„Danach hat Staudinger fast nichts anderes als wir seit 2 Jahren zur Deutung der Viscositäts-Daten getan. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß er bald auch in diesem Sinne zu ähnlichen Folgerungen kommen wird.“

Auf die weiteren Einzelheiten in der Sakuradaschen Arbeit einzugehen, ist unnötig; dagegen schien es mir notwendig, die Diskussionsweise Sakuradas in Bezug auf die früheren grundlegenden Ergebnisse auf dem Gebiet der Cellulose-Chemie zu charakterisieren.

246. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Sättigungsdrucke einiger Senföle und Sulfide.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

Der Einfluß von chemischen, insbesondere pharmakologisch und chemotherapeutisch wirksamen Substanzen auf Gewebe- und Bakterien-Kulturen ist von W. Kolle, K. Laubenheimer und H. Vollmar¹⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Als ein überraschendes Ergebnis dieser Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß gewisse flüchtige Substanzen, in Gasform zur Einwirkung gebracht, noch in äußerster Verdünnung eine energische biologische Wirkung ausüben. Dieser Einfluß äußert sich in der Abtötung oder Wachstums-Hemmung von Zell- und Bakterien-Kulturen. Besonders auffallend ist der Befund, daß zur Auslösung der biologischen Wirkung eine um ein vielfaches geringere Substanzmenge benötigt wird, wenn das Reagens in Gasform zur Einwirkung gelangt, als wenn es direkt den Kulturen zugesetzt wird. Unter anderen Fragen war auch die zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen biologischer Wirkung und dem Sättigungsdruck der in Gasform angewendeten Substanzen besteht.

²⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

²⁹⁾ I. Sakurada, B. **68**, 1000 [1935].

¹⁾ Wissenschaftl. Woche zu Frankfurt a. M. **3**, 1, [1935] (Leipzig, Georg Thieme).