

459. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 130. Mittel.¹⁾: Über den Begriff des Molekulargewichtes bei nieder- und hochmolekularen Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.)
(Eingegangen am 15. November 1935.)

I. Definition des Molekulargewichtes bei niedermolekularen Verbindungen²⁾.

Für das Molekulargewicht gibt es zwei Definitionen: die eine kann man als die physikalische, die andere als die chemische bezeichnen.

Nach der physikalischen Definition wird unter dem Molekulargewicht eines Stoffes das Gewicht seiner kleinsten Teilchen im Gaszustand oder in Lösung, bezogen auf $O_2 = 32$, verstanden; der innere Aufbau der Teilchen wird dabei nicht berücksichtigt. Dieses „physikalische Molekulargewicht“ wird durch physikalische Methoden, also durch Bestimmung der Dampfdichte, des osmotischen Druckes usw. ermittelt. Nach der chemischen Definition ist das Molekulargewicht die Summe der Gewichte derjenigen Atome, die in einem Teilchen durch Hauptvalenzen gebunden sind. Dieses Molekulargewicht kann nur in Verbindung mit chemischen Methoden ermittelt werden, so z. B. durch Aufbau eines Stoffes aus bekannten einfachen Verbindungen oder durch seinen Abbau. Weiter kann die Molekülgröße durch Bestimmung von charakteristischen Endgruppen im Molekül festgestellt werden. Die Molekulargewichts-Bestimmung nach physikalischen Methoden dient nur zur Kontrolle dieses durch die chemischen Methoden ermittelten Gewichtes und wird häufig gar nicht ausgeführt.

Bei niedermolekularen Stoffen, mit denen sich bisher die präparativ organische Chemie vorwiegend beschäftigt hat, ist in den meisten Fällen das chemische Molekulargewicht mit dem physikalischen identisch, z. B. bei allen homöopolaren Verbindungen. Mit anderen Worten sind die kleinsten Teilchen solcher Verbindungen im Dampfzustand oder in Lösung normale Moleküle. Diese Feststellung der Identität des physikalischen und chemischen Molekulargewichtes hat zur Entwicklung des Molekül-Begriffs ganz wesentlich beigetragen.

Von dieser Erfahrung gibt es eine Reihe Ausnahmen; vor allem ist bei Säuren und Alkoholen das nach einer physikalischen Methode in homöopolaren Lösungsmitteln bestimmte Molekulargewicht häufig größer als das chemisch bestimmte; in Lösungen liegen also nicht normale, sondern koordinative Moleküle vor. Das koordinative Molekulargewicht ist dabei die Summe der Gewichte aller Atome, die untereinander durch normale und koordinative Covalenzen in einem Teilchen gebunden sind³⁾. Wenn man nun in der organischen Chemie vom Molekulargewicht einer Verbindung spricht, so wird damit bei Niedermolekularen allgemein das normale Molekulargewicht nach der chemischen und nicht nach der physikalischen Definition bezeichnet, falls beide nicht identisch sind; z. B. wird das Molekulargewicht der Essigsäure allgemein zu 60 angegeben und nicht zu 120, wie es sich

¹⁾ 129. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Es soll im folgenden nur das Gebiet der organischen Verbindungen berücksichtigt werden.

³⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 5; im folgenden als „Buch“ zitiert.

nach physikalischen Messungen ergibt. Daß man zur Charakteristik eines Stoffes sein chemisches und nicht sein physikalisches Molekulargewicht benutzt, hat seinen guten Grund darin, daß die Eigenschaften eines Stoffes vor allem durch die Zahl und die Anordnung der durch Hauptvalenzen gebundenen Atome bestimmt wird; erst in zweiter Linie hängen sie von den Nebervalenzen ab, die ein normales Molekül noch besitzen kann. Da bei allen niedermolekularen Verbindungen die Größe des chemischen Molekulargewichts leicht bestimmbar und so genau bekannt ist, lag hier kein Bedürfnis vor, den Unterschied zwischen dem physikalischen und dem chemischen Molekulargewicht besonders zu betonen, vor allem, da beide in den meisten Fällen identisch sind. Es ist aber im Hinblick auf die hochmolekularen Stoffe zweckmäßig, den Molekül-Begriff nur in einer Weise zu definieren und dazu die chemische Definition des Molekulargewichtes beizubehalten, da diese sich in der organischen Chemie eingebürgert hat. Das nach einer physikalischen Methode bestimmte Teilchengewicht eines Stoffes, bezogen auf $O_2 = 32$, kann dann allerdings nicht mehr ohne weiteres als sein normales Molekulargewicht bezeichnet werden, da dieses Gewicht auch das eines koordinativen Moleküls sein kann. Bevor eine Entscheidung über den inneren Bau eines Teilchens durch chemische Untersuchung getroffen ist, wird man darum die durch physikalische Methoden ermittelte Größe zweckmäßig als Teilchengewicht oder Partikelgewicht bezeichnen.

II. Definition des Molekulargewichts bei hochmolekularen Verbindungen.

Die Erörterung dieser Definitions-Frage ist weniger für die niedermolekularen als für die hochmolekularen organischen Verbindungen von Bedeutung; denn bei letzteren ist dadurch, daß der Begriff des Molekulargewichts verschiedenartig gebraucht wird, manche Unklarheit in dieses neue Gebiet hereingetragen worden. Dabei ist es für diese Definition bedeutungslos, daß die Hochmolekularen nicht aus Molekülen einheitlicher Größe aufgebaut sind, sondern allgemein aus einem Gemisch von Polymer-homologen, also aus Makromolekülen⁴⁾, bestehen, und daß man hier nicht vom Molekulargewicht, sondern vom Durchschnitts-Molekulargewicht einer Verbindung zu sprechen hat; denn auch bei Niedermolekularen, z. B. bei den höhermolekularen Paraffinen, liegen ähnliche Verhältnisse vor. Die Unklarheit rührt vielmehr daher, daß bei den Hochmolekularen die nach einer physikalischen Methode, z. B. nach der ultrazentrifugalen oder osmotischen, ermittelten Teilchengewichte häufig als Molekulargewichte bezeichnet werden, ohne daß auf den inneren Aufbau der Teilchen Rücksicht genommen wird. Es wird also hier das Molekulargewicht physikalisch und nicht wie bei niedermolekularen Stoffen chemisch definiert⁵⁾. Bei einer Reihe Hochmolekularer, z. B. dem Kautschuk⁶⁾, der Cellulose⁷⁾ und einigen synthetischen Hochpolymeren, konnte allerdings der Nachweis

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 788 [1922]; ferner H. Staudinger, *B.* **59**, 3019 [1926]; *Buch*, S. 8.

⁵⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von W. Biltz, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 450 [1934].
⁶⁾ *Buch*, S. 378; *Kautschuk-Ztg.* **1934**, 157, 170, 192; ferner *Chem.-Ztg.* **58**, 225 [1934].

⁷⁾ *Buch*, S. 446; H. Staudinger, *Naturwiss.* **22**, 797 [1934]; *Chem.-Ztg.* **58**, 145 [1934].

geführt werden, daß die nach einer physikalischen Methode bestimmten Teilchengrößen mit der nach der chemischen Methode ermittelten Molekülgröße übereinstimmen. In diesen Fällen sind also die Kolloidteilchen in Lösung normale Makro-moleküle. Aber solche Erfahrungen dürfen nicht verallgemeinert werden, und deshalb darf nicht jedes Teilchengewicht, dessen Größe durch eine physikalische Untersuchung ermittelt ist, als Molekulargewicht dieses Stoffes bezeichnet werden⁸⁾; denn bei Hochmolekularen können die Teilchen in den kolloiden Lösungen, deren Größe durch eine physikalische Methode ermittelt wird, einen noch verschiedenartigen Bau besitzen als die kleinen Teilchen in den Lösungen Niedermolekularer. Sie können, um nur einige Bau-Möglichkeiten zu nennen, normale Makro-moleküle sein oder koordinative Makro-moleküle oder schließlich Micellen. Unter einer Micelle ist dabei ein Kolloidteilchen zu verstehen, das aus zahlreichen kleinen Molekülen aufgebaut ist, die unter sich durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden⁹⁾. Den Chemiker interessiert aber in erster Linie das normale Molekulargewicht der Hochmolekularen; denn die Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe werden, wie die der niedermolekularen, vor allem durch Größe, Bau und Gestalt der normalen Moleküle bestimmt.

Daß man nicht jedes nach einer physikalischen Methode ermittelte Teilchengewicht als Molekulargewicht bezeichnen kann, zeigt sich am Beispiel der kolloiden Lösungen von Seifen und Farbstoffen; denn die Größe der normalen Moleküle dieser Verbindungen ist bekannt, und daher weiß man, daß die Teilchengewichte in ihren kolloiden Lösungen, die ein Vielfaches der normalen Molekulargewichte sind¹⁰⁾, in diesem Fall entweder koordinative Molekulargewichte oder Micellgewichte darstellen. Die Kolloidteilchen der Farbstoffe sind dabei beständiger als die der Seifen, da bei ersteren die normalen Moleküle außer durch van der Waalssche Kräfte durch die koordinativen Covalenzen der Farbstoff-Moleküle im Kolloidteilchen zusammengehalten werden, während der Zusammenhalt der Fettsäure-Moleküle in den Seifen nur durch van der Waalssche Kräfte bedingt ist.

Auch bei Eiweißverbindungen kann man nicht vom Molekulargewicht sprechen, so lange ihre Teilchengröße nur durch eine physikalische Methode, z. B. durch osmotische oder ultra-zentrifugale Messungen, ermittelt ist¹¹⁾; denn die normalen Molekulargewichte, deren Größe man ja in erster Linie bestimmen will, brauchen nicht mit diesem Teilchengewicht identisch zu sein. Dies sieht man daran, daß das osmotisch bestimmte Teilchengewicht von

⁸⁾ Vor einigen Jahren wurden die physikalischen Teilchengewichte häufig als Micellgewichte bezeichnet, und zwar wurde auch in den Fällen, wie z. B. bei Cellulose, von Micellgewichten gesprochen, wo es sich um Molekulargewichte handelt.

⁹⁾ vgl. Ztschr. angew. Chem. **42**, 70 [1929]; H. Staudinger, B. **68**, 1682 [1935].

¹⁰⁾ W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. **77**, 112 [1911], spricht von polymeren Farbstoff-Molekülen. Diese Bezeichnung ist nach der heutigen Definition der Polymerisation unrichtig, denn bei einem Polymerisationsvorgang werden kleinere Moleküle durch Hauptvalenzen zu einem polymeren Molekül gebunden.

¹¹⁾ The Svedberg u. B. Sjögren, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2855 [1930], finden bei Serum-Proteinen bei wechselndem P_H gleiche Teilchengröße; dies läßt den Schluß zu, daß die Teilchengewichte in diesem Fall Molekulargewichte sein können.

Eiweißverbindungen nach Sørensen¹²⁾ mit dem Ammoniumsulfat-Gehalt der Lösungen wechselt.

Daß man bisher bei Hochmolekularen sehr häufig nicht die nötige scharfe Unterscheidung zwischen dem „physikalischen Teilchengewicht“ und dem „chemischen Molekulargewicht“ gemacht hat, ist darauf zurückzuführen, daß es bei diesen Stoffen sehr viel schwerer zu entscheiden ist, ob ein Teilchen, dessen Größe durch physikalische Messungen bestimmt ist, ein normales Molekül darstellt, oder ob es einen komplizierteren Bau besitzt; denn viele der bei Niedermolekularen zur Bestimmung der Molekülgröße angewandten Methoden versagen bei Hochmolekularen, so vor allem ihr systematischer Aufbau aus kleinen Bruchstücken, durch den sich die Molekülgröße erkennen läßt. Auch die Endgruppen-Bestimmung ist nur in günstigen Fällen bei Hemikolloiden zur Molekulargewichts-Bestimmung brauchbar, nicht aber bei Meso- und Eu-kolloiden¹³⁾.

Es gibt aber andere Wege zu prüfen, ob bei Hochmolekularen das Teilchengewicht identisch mit dem Molekulargewicht ist. Diese Identität kann in Fällen erwiesen werden, wo die Herstellung von polymer-homologen Reihen¹⁴⁾ gelingt und ihre Untersuchung durchgeführt werden kann. Wichtig ist weiter die Überführung einzelner ihrer Glieder in polymer-analoge Produkte¹⁵⁾: denn wenn man bei hoch- und niedermolekularen Vertretern einer polymer-homologen Reihe die gleichen chemischen Umsetzungen vornehmen kann, derart, daß das jeweilige Teilchengewicht sich in allen Fällen in der erwarteten Weise ändert, dann ist dadurch erwiesen, daß die Teilchen in den Lösungen dieser Hochmolekularen Makro-moleküle und nicht irgendwelche Aggregate darstellen. Eine derartige Beweisführung für den makro-molekularen Aufbau ist bis jetzt beim Kautschuk¹⁶⁾ und der Cellulose¹⁷⁾, sowie einigen synthetischen Hochpolymeren gelungen. Die Durchführung solcher Versuche ist aber gerade bei den höchstmolekularen Produkten dadurch erschwert, daß deren Makro-moleküle sehr empfindlich sind und häufig leicht abgebaut werden; denn allgemein nimmt die Unbeständigkeit der Makro-moleküle gegenüber äußeren Einflüssen mit wachsender Molekülgröße stark zu¹⁸⁾.

Zur Aufklärung der Konstitution der Eu-kolloide mußte daher eine neue Methode ausgearbeitet werden. Als solche erwies sich die Messung der Viscosität ihrer Lösungen brauchbar, und es gelang mit Hilfe solcher Messungen, die Frage nach dem Bau und der Größe ihrer Kolloidteilchen in vielen Fällen zu entscheiden. Dieses Verfahren ist einfach. Kann man von einer hochmolekularen Verbindung — sei es durch Abbau von natürlichen Hochpolymeren, sei es durch Synthese unter verschiedenen Bedingungen — eine polymer-homologe Reihe von Stoffen herstellen, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, so läßt sich bei niederen Gliedern der Reihe ein einfacher Zusammenhang zwischen dem chemischen Molekulargewicht M , das bei

¹²⁾ S. P. L. Sørensen, *Ztschr. physiol. Chem.* **106**, 105 [1919]; *Kolloid-Ztschr.* **53**, 102, 170, 306 [1930].

¹³⁾ Buch, S. 47 ff.; H. Staudinger u. H. Freudenberger, *A.* **501**, 173 [1933].

¹⁴⁾ H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 69 [1929]; Buch, S. 7.

¹⁵⁾ H. Staudinger, *B.* **59**, 3032 [1926]; H. Staudinger u. H. Scholz, *B.* **67**, 84 [1934]; Buch S. 46.

¹⁶⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, *B.* **67**, 304 [1934].

¹⁷⁾ Buch, S. 446 ff.

¹⁸⁾ Buch, S. 155.

diesen nach physikalischen und chemischen Methoden genau bestimmbar ist, und der spez. Viscosität η_{sp} ihrer verdünnten Lösungen ermitteln, der in folgender Gleichung¹⁹⁾ seinen Ausdruck findet:

$$K_m = \eta_{sp}/c.M;$$

c ist dabei die Konzentration der Lösung in Grundmol pro Liter, und K_m ist eine experimentell gefundene Konstante. Wird nun bei den höchstmolekularen Vertretern der Reihe genau dieselbe Beziehung zwischen der, z. B. nach der osmotischen Methode ermittelten, Teilchengröße und der spez. Viscosität ihrer verdünnten Lösungen aufgefunden, ergibt sich mit anderen Worten bei meso- und eu-kolloiden Vertretern der Reihe die gleiche K_m -Konstante, wie bei den hemi-kolloiden und niedermolekularen Stoffen von bekanntem Bau, dann ist aus diesem Ergebnis der Schluß zu ziehen, daß die Teilchen in den kolloiden Lösungen der hochmolekularen Vertreter den gleichen Bau haben, wie die Moleküle in den Lösungen der niedermolekularen Glieder der Reihe. Damit ist also der Beweis geführt, daß die Teilchen Makro-moleküle sind, und daß durch die osmotische Bestimmung, wie durch die Viscositäts-Messung das chemische Molekulargewicht des Stoffes ermittelt wurde; denn diese beiden ganz verschiedenartigen Messungen können bei nieder- und hochmolekularen Vertretern nur dann zu dem gleichen Resultat führen, wenn polymer-homologe Makro-moleküle des gleichen Baues, aber verschiedener Kettenlänge vorliegen. Dies ist, wie in früheren und der voranstehenden Arbeit gezeigt wurde, z. B. bei Cellulose und ihren Derivaten der Fall. Dort wurde bei Oligosaccharid-Derivaten dieselbe K_m -Konstante gefunden wie bei den hemi-, meso- und eu-kolloiden Vertretern. Damit ist die Konstitution auch der höchstmolekularen Vertreter der Cellulose bewiesen. Gleiches gilt auch für die Polyprene und für einige synthetische Hochpolymere, wie die Poly-äthylenoxyde.

Die Bedeutung der Unterscheidung zwischen dem nach physikalischen Methoden sich ergebenden Teilchengewicht und dem nach chemischen Methoden ermittelten Molekulargewicht soll an einem weiteren Beispiel gezeigt werden: Die Teilchen in einer Stärke-Lösung sind nach den Bestimmungen von O. Lamm²⁰⁾ mittels der Ultra-zentrifuge oder nach den osmotischen Messungen von M. Samec²¹⁾ außerordentlich groß und haben ein Gewicht von etwa 200 000—900 000. Bei der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften von Stärke und Cellulose können aber diese Teilchengewichte nicht die Gewichte von faden-förmigen Makro-molekülen sein; denn wenn beide Stoffe aus sehr langen Faden-Molekülen aufgebaut wären, müßten sie ähnliche physikalische Eigenschaften, z. B. ähnliche Festigkeits-Eigenschaften, aufweisen²²⁾. Das chemische Molekulargewicht der Stärke und der Bau

¹⁹⁾ Buch, S. 60.

²⁰⁾ O. Lamm, Kolloid-Ztschr. **69**, 44 [1934].

²¹⁾ M. Samec, Kolloidchemie d. Stärke (Steinkopff, Dresden 1927).

²²⁾ Die großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Stärke und Cellulose können nicht nur darauf beruhen, daß die Glucose-Reste im einen Fall α -glucosidisch, im anderen β -glucosidisch gebunden sind; denn diese geringen Bauunterschiede können nicht so große Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften hervorrufen, falls beide Polysaccharide aus Faden-Molekülen aufgebaut wären.

ihrer Makro-moleküle sind somit noch unbekannt, und daher läßt sich heute noch nicht sagen, ob hier die physikalisch bestimmten Teilchengewichte der Stärke Molekulargewichte oder Micellgewichte sind²³⁾.

Die Konstitutions-Aufklärung der Hochmolekularen ist also mit besonderen Schwierigkeiten verbunden: einmal ist die Bestimmung der Teilchengröße nach physikalischen Methoden hier nicht so einfach wie bei Niedermolekularen; denn es ist zu beachten, daß bei der osmotischen und allen ähnlichen Methoden im Grunde nicht die Größe der Teilchen, sondern ihre Zahl in Lösung ermittelt wird; deshalb sind die beobachteten Effekte bei niedermolekularen Verbindungen größer als bei hochmolekularen. Nur durch die ultra-zentrifugale und viscosimetrische Methode wird bei Hochmolekularen die Größe der Teilchen direkt bestimmt; deshalb ist letztere Methode für die Bestimmung größerer Teilchen besonders geeignet, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß diese faden-förmige Gestalt besitzen. Besondere Schwierigkeiten macht ferner die Aufklärung des Baues der Teilchen; so ist heute nur in relativ wenigen Fällen, wie bei Kautschuk und Cellulose, auch das chemische Molekulargewicht der Hochmolekularen bekannt. Die Kenntnis der Teilchengröße und des chemischen Molekulargewichts vermittelt dann weiter einen Einblick in die physikalischen Eigenschaften der Stoffe und in die Natur ihrer kolloiden Lösungen. Aber damit ist die Frage des Aufbaues der Hochmolekularen noch nicht endgültig geklärt; denn bei einem so komplizierten Faden-Molekül, wie z. B. dem der Cellulose, können noch Unregelmäßigkeiten in dessen Bau vorhanden sein, die sich den Beobachtungen nach den bisherigen Methoden entziehen²⁴⁾.

Für die erste Erschließung dieses Gebietes ist aber die Kenntnis des chemischen Molekulargewichts sehr wichtig; daher ist es von der größten Bedeutung, sowohl bei den Hochmolekularen als auch bei den Niedermolekularen, zwischen dem chemischen Molekulargewicht und dem nach physikalischen Methoden erhaltenen Teilchengewicht zu unterscheiden.

²³⁾ In neueren Arbeiten vertreten W. N. Haworth, E. I. Hirst u. A. C. Waine, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1299, die Auffassung, daß die Makro-moleküle der Stärke relativ kurzkettig sind, und daß diese sich durch Nebenvalenzen zu größeren Kolloidteilchen zusammenlagern. Diese Auffassung sei nur angeführt, ohne dazu Stellung nehmen zu wollen.

²⁴⁾ E. Schmidt u. Mitarbeiter, B. **67**, 2037 [1934], schließen aus Bestimmungen der COOH-Gruppe in der Cellulose, daß auf 100 Grundmoleküle eine COOH-Gruppe entfällt. Ohne auf diese Methode hier eingehen zu wollen, sei nur kurz gesagt, daß durch diese höchstens ein Äquivalentgewicht, aber nicht das Molekulargewicht der Cellulose bestimmt werden kann.