

### 423. Hermann Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 182. Mittel.<sup>1)</sup>: Bemerkungen zur Micellartheorie der Cellulose von Th. Lieser.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 13. November 1937.)

Der makromolekulare Bau der Cellulose ist in den letzten Jahren durch verschiedene Untersuchungen bewiesen worden<sup>2)</sup>. Danach sind die Cellulose und ihre Derivate Molekülkolloide, und von der Länge und der Form ihrer Makromoleküle hängt das kolloide Verhalten ihrer Lösungen ab. Ohne diese Ergebnisse zu berücksichtigen, hält Th. Lieser<sup>3)</sup> an der alten Auffassung eines micellaren Baues der Kolloidteilchen der Cellulose fest<sup>4)</sup>. Er macht z. B. folgende Ausführungen<sup>5)</sup>:

„In Zusammenfassung der in dieser Experimentaluntersuchung gemachten Feststellungen sei als wesentlichste die hervorgehoben, daß die Cellulose in Viscose und Kupferoxydammoniak micellare Lösungen, in organischen Basen und anorganischen Säuren Lösungen mit noch nicht sicher entscheidbarem Charakter bildet. Weiter wurde gezeigt, daß alle aus Lösungen regenerierte Cellulosen micellar strukturiert sind.“

Die Versuche, durch die er die Micellartheorie zu stützen sucht, sind einmal die Xanthogenierung<sup>6)</sup> und weiter die Verkupferung der Cellulose<sup>7)</sup>. Während mehrwertige Alkohole auf je 2 Hydroxylgruppen ein Cu komplex binden, vermag bei der Cellulose nur die Hälfte der Hydroxyle mit Kupfer zu reagieren. Daraus zieht der Autor den Schluß, daß nur die Hälfte der Cellulosemoleküle frei an einer Micelloberfläche liegt, die andere Hälfte dagegen im Micellinnern „geschützt“ ist. Daß in einem Grundmolekül der Cellulose nicht alle Hydroxylgruppen verkupfert werden, wie es bei den mehrwertigen Alkoholen der Fall ist, ist nicht weiter auffallend, denn Lieser weist kurze Zeit später selbst nach, daß schon Di- und Trisaccharide sich beim Verkupfern nicht völlig gleich den Monosacchariden und mehrwertigen Alkoholen verhalten. Er sagt nämlich<sup>8)</sup>:

„Es fällt auf, daß die Verkupferung der Oligosaccharide im Gegensatz zu der der Monosaccharide nicht vollkommen erfolgt. Beim Methylcellobiosid ist es ein Hydroxyl, das nicht verkupfert wird, bei den freien Disacchariden noch ein weiteres. Diese Unfähigkeit dürfte mit der isolierten Stellung der Hydroxyle, wie formuliert, oder der Art des Ringsystems im Zusammenhang stehen. . . . . Endgültiges über diese eigentümlichen Verkupferungsverhältnisse der Oligosaccharide wird erst die Anklärung der Konstitution all dieser Verbindungen erbringen. Es ist aber vielleicht nicht überflüssig, schon hier darauf hinzuweisen, daß eine Ursache für den unvollständigen Verlauf der Verkupferung ausscheidet, nämlich ein „micellarer“ Bau, wie er für die Cellulose in Kupferoxydammoniak gefordert wurde.“

<sup>1)</sup> 181. Mittel. vorstehend; zugleich 35. Mittel. über Cellulose.

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —, Verlag J. Springer, Berlin 1932; ferner H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. Th. Lieser, A. **483**, 132 [1930]; **511**, 128 [1934]; **522**, 56 [1936]; Chem.-Ztg. **60**, 387 [1936]; ferner die Vortragsberichte, Angew. Chem. **1937**, 416; Kunstseide u. Zellwolle **19**, 191 [1937].

<sup>4)</sup> Th. Lieser, Kolloid-Ztschr. **81**, 234 [1937].

<sup>5)</sup> Th. Lieser, A. **528**, 291 [1937].

<sup>6)</sup> A. **483**, 132 [1930]; **511**, 128 [1934]; **522**, 56 [1936].

<sup>7)</sup> A. **528**, 276 [1937]; **532**, 95 [1937].

<sup>8)</sup> Th. Lieser u. R. Ebert, A. **532**, 92 [1937].

Wenn schon Disaccharide und Oligosaccharide sich anders als die mehrwertigen Alkohole verhalten, so ist zu erwarten, daß auch bei der Cellulose nicht ohne weiteres alle 3 Hydroxylgruppen durch Kupfer ersetzt werden können. Es liegt also keine Veranlassung vor, aus dem pseudostöchiometrischen Verlauf der Verkupferung auf einen micellaren Bau der Cellulose in Schweizers Reagens zu schließen<sup>9)</sup>.

Lieser findet jedoch als Anhänger der Micellartheorie für die anomale Verkupferung folgende Erklärung<sup>10)</sup>:

„Das chemische Experiment sagt jedenfalls aus, daß in Kupferoxyd-ammoniak nur wenig mehr als die Hälfte aller in der Cellulose vorhandenen Hydroxyle mit Cu zu reagieren vermag. Eine andere Erklärung für diese Erscheinung als die, daß es sich hier um eine pseudostöchiometrische micellare Oberflächenreaktion handelt, gekennzeichnet durch das Verhältnis von Micelloberfläche zu Micellinhalt, konnten wir nicht finden.“

Da der makromolekulare Bau der Cellulose unter anderem durch Viscositätsmessungen an polymeranalogen Cellulosen und Celluloseacetaten gestützt wird, macht Th. Lieser die weitere Annahme, um Viscositätsbeziehungen zwischen polymeranalogen Produkten verständlich zu machen<sup>11)</sup>, „daß micellare und molekulare Cellulose-Lösungen ceteris paribus annähernd gleiche spezifische Viscosität besitzen“. Diese Hypothese, auf die Th. Lieser, wie aus dem Sperrdruck hervorgeht, besonderen Wert legt, widerspricht der wohlbekannten Tatsache, daß z. B. micellare Seifenlösungen sehr viel viscoser sind als molekulare. So ist zu erwarten, daß auch micellare Celluloselösungen, wenn sie überhaupt existierten, nicht die gleiche Viscosität aufweisen wie molekulare.

Wenn weiter in der Schweizer-Lösung nach der Annahme von Lieser Micellen, die durch Bündelung von etwa 50 Fadenmolekülen<sup>12)</sup> entstanden sind, vorliegen würden, so müßten die Gewichte dieser Micellen 50-mal größer als die der Moleküle sein. Die Bestimmung des Molekulargewichts der Cellulose in Schweizers Reagens durch E. O. Kraemer u. W. D. Lansing<sup>13)</sup> mittels der Ultrazentrifuge liefert aber Werte, die mit dem durch Viscositätsmessungen erhaltenen übereinstimmen<sup>14)</sup>. Zudem ist bei Stärke, für die Lieser ebenfalls einen micellaren Bau fordert<sup>15)</sup>, der makromolekulare Bau der freien Stärke wie ihrer Acetate und anderer Derivate nicht nur durch viscosimetrische, sondern auch durch osmotische Messungen bewiesen<sup>16)</sup>. Die Lieserschen Micellvorstellungen sind also auf Grund dieser naheliegenden Überlegungen als abwegig zu bezeichnen.

Da sich aber auch heute noch die Micellartheorie, die in einem früheren Stadium der Celluloseforschung Berechtigung hatte, einer gewissen Beliebtheit zu erfreuen scheint, so können vielleicht folgende Ausführungen zur weiteren Klärung dienen.

<sup>9)</sup> Gleiches gilt auch für die Unterschiede bei der Xanthogenierung, die Th. Lieser festgestellt hat. <sup>10)</sup> Th. Lieser u. R. Ebert, l. c., S. 98.

<sup>11)</sup> Th. Lieser u. R. Ebert, l. c., S. 100. Im Original gesperrt gedruckt.

<sup>12)</sup> Th. Lieser u. R. Ebert, l. c., S. 101.

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 [1935].

<sup>14)</sup> auf diese Übereinstimmung wurde schon früher hingewiesen; vergl. H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937]. <sup>15)</sup> A. **511**, 128 [1934].

<sup>16)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, A. **527**, 195 [1937].

Die Micellartheorie der Cellulose ist im Jahre 1921 von P. Karrer<sup>17)</sup> begründet worden; er nahm damals an, daß Cellulose und Stärke Bioseanhydride seien und daß die Kolloidteilchen in den Lösungen dieser Polysaccharide Micellen darstellen, so wie es C. von Nägeli<sup>18)</sup> in den Jahren 1860—1870, also zu einer Zeit, in der der Bau der Hochmolekularen gänzlich unbekannt war, angenommen hatte. Diese Micellartheorie schien damals durch chemische und röntgenographische Untersuchungen gestützt; sie schien weiter durch Molekulargewichtsbestimmungen z. B. von Celluloseacetaten in Eisessig gesichert<sup>19)</sup> und paßte sich auf das beste den Auffassungen der Kolloidchemiker über die Natur dieser kolloiden Lösungen an<sup>20)</sup>. Die Micelle schien eine für die Natur der hochmolekularen Stoffe wesentliche Zwischengröße zu sein<sup>21)</sup>. Die Micellartheorie erfuhr eine weitere Unterstützung durch Arbeiten von R. O. Herzog<sup>22)</sup>, als er scheinbar nachweisen konnte, daß die Kolloidteilchen in Celluloselösungen, also die Micellen, die gleiche Größenordnung wie die Krystallite der Cellulose besitzen.

Als dann die Kettenstruktur von einfachen hochmolekularen Stoffen bewiesen war<sup>23)</sup>, und als weiter O. L. Sponsler und W. H. Dore<sup>24)</sup> eine Hauptvalenzkettenformel der Cellulose aufgestellt hatten, kamen K. H. Meyer und H. Mark zu der „auf eine bewundernswerte Intuition gegründeten“ Vorstellung<sup>24a)</sup>, daß diese Cellulosemicellen aus Hauptvalenzketten gebildet seien und durch besondere „Micellarkräfte“ zusammengehalten würden<sup>25)</sup>. Die Abbild. 1 gibt die damaligen Anschauungen dieser Autoren über den Bau der Cellulose sehr gut wieder.

Durch weitere Untersuchungen haben sich alle Beweise, die für diese Micellartheorie angeführt wurden, als unrichtig herausgestellt. So führte z. B. die Bestimmung der „Micellgröße“ durch Diffusionsmessungen<sup>26)</sup> zu falschen Ergebnissen<sup>27)</sup>. Ebenso kann man nicht die „Micellarkräfte“ für die Existenz von Micellen in Lösungen verantwortlich machen, da das Gesetz der Additivität der Molkohäsion von W. Dunkel<sup>28)</sup> für den Übergang vom festen Zustand in den gelösten nicht gültig ist<sup>29)</sup>. Endlich ergibt sich aus röntgeno-

<sup>17)</sup> P. Karrer u. Fr. Widmann, *Helv. chim. Acta* **4**, 174 [1921]; P. Karrer, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 85 [1922]; ferner: *Polymere Kohlehydrate*, Leipzig 1925.

<sup>18)</sup> Die Stärkekörner, 1858; die Kolloidlösungen sind nach Nägeli Micellarlösungen.

<sup>19)</sup> K. Hess u. G. Schultze, *A.* **448**, 99 [1926]; K. Hess u. H. Pichlmayr, *A.* **450**, 29 [1926]; K. Hess u. H. Friese, *A.* **450**, 40 [1926].

<sup>20)</sup> J. W. McBain, *Kolloid-Ztschr.* **40**, 1 [1926].

<sup>21)</sup> vergl. Vorträge auf dem Hamburger Naturforschertag, z. B. H. Mark, *Naturwiss.* **16**, 892 [1928]. <sup>22)</sup> *B.* **58**, 1264 [1925].

<sup>23)</sup> H. Staudinger, *B.* **59**, 3019 [1926].

<sup>24)</sup> *Colloid Symposium Monogr.* **1926**, 174.

<sup>24a)</sup> Während der Drucklegung zitiert nach Th. Lieser, *Kolloid-Ztschr.* **81**, 237 [1937].

<sup>25)</sup> vergl. K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928]; K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 607 [1928].

<sup>26)</sup> R. O. Herzog u. D. Krüger, *Kolloid-Ztschr.* **39**, 250 [1926]; *Journ. physik. Chem.* **33**, 179 [1929].

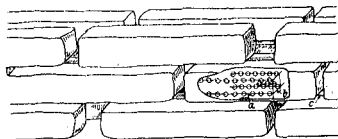
<sup>27)</sup> R. O. Herzog u. H. Kudar, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **167**, 343 [1933]; D. Krüger u. H. Grunski, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **150**, 115 [1930].

<sup>28)</sup> *Ztschr. physik. Chem. (A)* **138**, 42 [1928].

<sup>29)</sup> Buch, S. 34.

graphischen Untersuchungen die Unhaltbarkeit des Modells 1 der krystallisierten Cellulose, das durch Modell 2<sup>30)</sup> bzw. Modell 3<sup>31)</sup> ersetzt werden muß; denn in der festen Cellulose ziehen sich die langen Fadenmoleküle durch mehrere Krystallitbereiche hindurch. So ist die Micellartheorie der Cellulose,

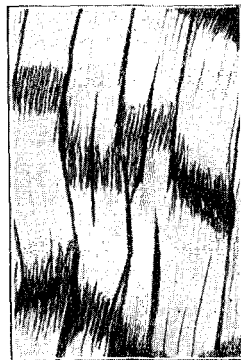
#### Submikroskopischer Aufbau der Cellulosefasern.



Abbild. 1.  
Nach K. H. Meyer und H. Mark.



Abbild. 2.  
Nach Frey-Wissling.



Abbild. 3. Nach E. Sauter.

die von P. Karrer aufgebaut und von K. H. Meyer und H. Mark weitergeführt wurde, in keinem Punkt mehr haltbar. Um weitere Verwirrung zu vermeiden, ist es auf Grund des heutigen Standes der Celluloseforschung angebracht, den Micellbegriff auf dem Gebiet der Cellulose<sup>32)</sup> auf den festen Zustand zu beschränken; denn die Kolloidteilchen in verdünnten Lösungen der Cellulose und ihrer Derivate sind Makromoleküle; die krystallisierten Anteile der festen Cellulose sind Krystallite, die ein Makromolekülgitter besitzen<sup>33)</sup>; einen solchen Krystallit kann man im Sinne Nägels als Micell bezeichnen.

<sup>30)</sup> A. Frey-Wissling, *Protoplasma* **25**, 261 [1936].

<sup>31)</sup> E. Sauter, *Ztschr. physik. Chem. (B)* **35**, 125 [1937].

<sup>32)</sup> über den Micellbegriff in der Kolloidchemie vergl. z. B. R. Zsigmondy: *Kolloidchemie*, I. Bd., S. 169, Leipzig 1925; über Micell- und Molekülkolloide vergl. H. Staudinger, *B.* **62**, 2893 [1929]; **68**, 1682 [1935].

<sup>33)</sup> H. Staudinger u. R. Signer, *Ztschr. Kristallogr.* **70**, 193 [1929]; H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 67 [1929].