

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

238. Mitteilung¹⁾

Über niedermolekulare und makromolekulare Chemie

Von H. Staudinger

Im Jahre 1828 wurde von L. O. Erdmann in dem Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, ein „Journal für technische und ökonomische Chemie“ gegründet, von dem 18 Bände erschienen sind. Im Jahre 1834 erhielt diese Zeitschrift den heutigen Titel „Journal für praktische Chemie“. Der erste Band der neuen Serie war „dem um die Chemie und Pharmacie hochverdienten Naturforscher Dr. Joh. Barthol. Trommsdorff zur Feier seines Jubelfestes geweiht.“ L. O. Erdmann beteiligte sich an der Redaktion dieser Zeitschrift, und zwar an den ersten 108 Bänden, bis zu seinem Tode 1869; von da ab bis 1886 wurde das Journal von seinem Schüler H. Kolbe herausgegeben, der eine neue Folge eröffnete, die heute 154 Bände umfaßt.

Während der ganzen Zeit des Bestehens hat das „Journal für praktische Chemie“ in der gleichen Weise wie die 1832 begründeten „Annalen der Pharmacie“, die vom Jahre 1840 ab als „Annalen der Chemie und Pharmacie“ von Liebig und Wöhler herausgegeben wurden, wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der Chemie veröffentlicht. In einem Nachruf auf E. v. Meyer, der als Schüler von Kolbe nach

¹⁾ 237. Mitteilung: H. Staudinger, M. Staudinger u. H. Schmidt, Kunstseide und Zellwolle 45, 2 (1940).

dessen Tod während 31 Jahren das Journal herausgab, wird die Aufgabe des Journals von E. Mohr folgendermaßen charakterisiert¹⁾:

„Abgesehen davon, daß mit Kolbes Tode die scharfe Kritik selbstverständlich aus dem Journal verschwand, erhielt sich der Charakter des Journals unter E. v. Meyers Schriftleitung fast unverändert. Neben umfangreichen Arbeiten schweren Kalibers erschienen kürzere, mitunter auch vorläufige Mitteilungen, neben rein experimentellen Arbeiten auch solche von mehr theoretisierender Richtung. Organisch-chemische Arbeiten wechselten in bunter Reihenfolge ab mit anorganischen und analytischen. Nur die physikalisch-chemischen Mitteilungen wurden nach der Gründung der physikalisch-chemischen Zeitschriften im Journal für praktische Chemie seltener.“

Wenn nun jetzt vom 155. Band ab das Journal mit dem Untertitel „unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie“ erscheint, so bedeutet das keine Änderung dieses seit über 100 Jahren bewährten Programms, sondern das Journal will damit die weitere Aufgabe übernehmen, auch ein neues Gebiet der organischen Chemie, das der makromolekularen Chemie, dem wissenschaftlich und technisch gleich hohe Bedeutung zukommt, zu pflegen.

Die klassische organische Chemie hat sich bisher im wesentlichen mit der Konstitutionsaufklärung niedermolekularer einheitlicher Stoffe beschäftigt, mit organischen Verbindungen, deren Moleküle aus wenigen bis höchstens einigen 100 Atomen aufgebaut sind. Trotzdem heute etwa $\frac{1}{2}$ Million solcher Verbindungen bekannt ist, umfaßt dieses Gebiet nur einen geringen Teil der organischen Chemie, wenn man damit das Gebiet der makromolekularen Chemie vergleicht, zu welchem die wichtigsten Naturstoffe gehören, wie die Proteine, die Polysaccharide, der Kautschuk und die ganze Fülle der synthetischen makromolekularen Kunststoffe. Dieses Gebiet ist für Wirtschaft und Wissenschaft gleich wichtig. Fast alle organischen Gebrauchs-

¹⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] 95, 36 (1916).

gegenstände, wie Kleidung, Lederwaren, Papier und Holz, sind aus makromolekularen Stoffen aufgebaut, und eine technische Verbesserung dieser Materialien wird auf Grund einer genauen Kenntnis der Konstitution ihrer Bausteine ermöglicht. So lassen sich z. B. Kunstfasern erst auf wissenschaftlicher Grundlage herstellen, wenn wir den Aufbau der Makromoleküle, aus denen sie bestehen, beherrschen. Auch die gesamten Lebensprozesse werden durch die ungeheure Mannigfaltigkeit von verschiedenartig gebauten makromolekularen Proteinen bedingt.

Die Makromoleküle sind aus mindestens 10^3 Atomen aufgebaut. Die Existenz von Makromolekülen vom Molekulargewicht 1,5 Mill., die 200 000 Atome durch Hauptvalenzen zu einem Molekül gebunden enthalten, ist am Beispiel eines Glykogenacetates¹⁾ durch polymeranaloge Umsetzungen nach den Methoden der organischen Chemie erwiesen. Eine obere Grenze für die Größe der Makromoleküle ist heute nicht bekannt. Infolge dieser Größe der Makromoleküle ist die Zahl der Struktur- und Stereo-Isomeren bei diesen Stoffen weit größer als bei niedermolekularen Stoffen, so daß die Zahl der makromolekularen Stoffe praktisch unbegrenzt ist. Die makromolekularen Verbindungen besitzen dabei dasselbe Aufbauprinzip wie die niedermolekularen, und die makromolekulare Chemie ist somit eine konsequente Fortsetzung der niedermolekularen Chemie. Trotz des gleichen Aufbauprinzips der Stoffe ist die makromolekulare Chemie von der niedermolekularen abzutrennen; denn organische Stoffe mit Molekülen dieser Größe zeigen ein eigentümliches Verhalten, und deshalb sind besondere Methoden zu ihrer Gewinnung, Verarbeitung und Konstitutionsaufklärung anzuwenden.

Bei makromolekularen Stoffen kann man 2 Gruppen unterscheiden. Die eine ist aus Makromolekülen begrenzter und bestimmbarer Größe aufgebaut, und ähnlich wie bei niedermolekularen Stoffen lassen sich vielfach solche Produkte wie die Polysaccharide

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

und Kunststoffe trotz ihres hohen Molekulargewichts durch geeignete Lösungsmittel in Lösung bringen. Eine zweite Gruppe von makromolekularen Stoffen ist dagegen vollkommen unlöslich. Hierher gehört eine Reihe von Naturprodukten, wie z. B. Keratin und Kollagen, aber auch technisch wichtige Kunststoffe, wie die Phenoplaste und Aminoplaste. Bei diesen Stoffen ist anzunehmen, daß ähnlich wie beim Diamant sämtliche Atome, die die makromolekularen Stoffe aufbauen, untereinander durch Hauptvalenzen verknüpft sind. Solche makromolekularen Verbindungen können nicht in Lösung gehen, ohne daß Hauptvalenzen gesprengt werden. Sie kommen nur in festem Zustand vor, nicht aber in flüssigem oder in Lösung und stellen somit einaggregatige Stoffe dar¹⁾. Die Methoden zur Konstitutionsaufklärung dieser letzten Gruppe von makromolekularen Stoffen sind noch wenig ausgebildet²⁾, so daß sich die makromolekulare Chemie bisher im wesentlichen auf die Erforschung der ersten Gruppe, der löslichen Stoffe, beschränken mußte.

Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen stieß zunächst auf die Schwierigkeit, daß dieselben keine normalen, sondern kolloide Lösungen bilden und somit ein Verhalten zeigen, das sich bei niedermolekularen Stoffen nur in Ausnahmefällen, z. B. bei den Seifen, vorfindet. Diese kolloiden Lösungen der makromolekularen Stoffe sind vielfach sehr hoch viscos und zeigen anormale Strömungsverhältnisse. Diese Erscheinungen wie auch die Unbeständigkeit der Lösungen schienen anfangs durch die Annahme eines micellaren Baues der Kolloidteilchen, etwa dem der Seifen entsprechend, eine befriedigende Deutung zu finden. Die Konstitutionsaufklärung der Kolloidteilchen nach den Methoden der klassischen organischen Chemie führte aber zu dem Ergebnis, daß bei hochmolekularen Stoffen jedes Kolloidteilchen ein einzelnes Makromolekül ist. Diese

¹⁾ H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. **474**, 168 (1929); Röhrs, Staudinger u. Vieweg, „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe“, Verlag Lehmann 1939, S. 11.

²⁾ Über die Untersuchung von Oberflächen durch Elektronenbeugung vgl. P. A. Thiessen, Z. angew. Chem. **51**, 318 (1938).

Gruppe von Kolloiden sind die Molekülkolloide, die sich im Aufbau ihrer Kolloidteilchen grundlegend von den Micellkolloiden, den Seifen¹⁾, unterscheiden.

Für das gesamte physikalische und chemische Verhalten von makromolekularen Stoffen sind die Größe und vor allem die Gestalt ihrer Moleküle von viel größerem Einfluß als bei niedermolekularen. Dies führte zu einer Einteilung der makromolekularen Stoffe in linearmakromolekulare²⁾ und sphäromakromolekulare. Da die Untersuchung dieser Gruppe von Kolloiden nach den Methoden der organischen Chemie vor sich geht, so wird sie zu einem Teilgebiet derselben. Es sind also Größe, Bau und Gestalt der Makromoleküle zu bestimmen; dann lassen sich wie bei niedermolekularen Stoffen Zusammenhänge zwischen diesen Faktoren und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte finden. Es ist ein auffallendes Ergebnis in der Entwicklung der Kolloidwissenschaft, daß, nachdem diese Stoffe, vor allem der Leim (Kollos) und seine Lösungen, zur Abtrennung dieses Gebietes von der niedermolekularen Chemie und zur Benennung „Kolloide“ geführt haben, heute eine Rückgliederung derselben in die organische Chemie erfolgt. Die Kolloidchemie entwickelt sich dagegen immer mehr zu einer allgemeinen Dispersoidlehre und beschäftigt sich weiter auch mit der Untersuchung micellar gebauter kolloider Lösungen aus niedermolekularen Stoffen.

Was die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen betrifft, so hat diese heute andere Ziele und schlägt dazu andere Wege ein wie bei niedermolekularen, einheitlichen Stoffen. Die Konstitutionsaufklärung der letzteren Produkte ist für den Chemiker erst dann erledigt, wenn er die Größe des Moleküls kennt und die Bindungsart jedes einzelnen Atomes in demselben angeben kann. Dieses Ziel kann durch schrittweisen Aufbau eines höhermolekularen Stoffes aus kleineren

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2893 (1929).

²⁾ Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1682 (1935); ferner „Organische Kolloidchemie“, in der Sammlung „Wissenschaft“, Verlag Vieweg, Braunschweig 1940.

Bausteinen bekannter Konstitution oder durch schrittweisen Abbau in solche kleineren Moleküle erreicht werden. Emil Fischer wollte bei seinen Arbeiten über die Eiweißstoffe genau denselben Weg einschlagen, um deren Konstitution zu ermitteln. Dies geht aus folgenden Ausführungen hervor¹⁾:

„Wenn es heute durch einen glücklichen Zufall mit Hilfe einer brutalen Reaktion, z. B. durch Zusammenschmelzen der Aminosäuren in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, gelingen sollte, ein echtes Protein darzustellen, und wenn es weiter möglich wäre, was noch unwahrscheinlicher ist, das künstliche Produkt mit einem natürlichen Körper zu identifizieren, so würde damit für die Chemie der Eiweißstoffe wenig und für die Biologie so gut wie gar nichts erreicht sein. Eine derartige Synthese möchte ich einem Reisenden vergleichen, der im Schnellzug ein Land durchheilt und hinterher kaum etwas darüber berichten kann. Ganz anders gestaltet sich die Lage, wenn die Synthese gezwungen ist, schrittweise vorzugehen und das Molekül Stufe für Stufe aufzubauen, wie es oben für die Polypeptide gezeigt wurde. Dann gleicht sie dem Fußgänger, der Schritt für Schritt mit gespannter Aufmerksamkeit sich den Weg sucht, der viele Wege erproben muß, bis er den rechten gefunden hat.“

Diese Methode hätte Aussicht auf Erfolg gehabt, wenn entsprechend manchen damaligen Anschauungen die hochmolekularen Stoffe ein Molekulargewicht von nicht mehr als einigen Tausend besitzen würden. Nachdem man heute weiß, daß die Polysaccharide und Proteine Molekulargewichte bis zu 10^6 und 10^7 besitzen, erscheint ein solches Verfahren zur Konstitutionsaufklärung heute nicht durchführbar; denn die Kombinationsmöglichkeiten sind bei der Synthese so großer Moleküle aus kleinen Bausteinen viel zu mannigfaltig, als daß man hoffen könnte, z. B. durch schrittweises Aneinanderreihen von tausenden von Glucosemolekülen auf einem Wege ein Cellulosemolekül, auf einem anderen ein Stärke- oder Glykogenmolekül aufbauen

¹⁾ E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 609 (1906).

zu können. Die Synthese dieser Stoffe aus Glucoseresen geht in der Natur in bisher unbekannter Weise vor sich. Im Laboratorium können wir dagegen nur durch Polymerisationsprozesse und Polykondensationsprozesse zu makromolekularen Stoffen kommen¹⁾.

Es ist bisher nur bei einer Gruppe von Stoffen gelungen, die Konstitution von Makromolekülen zu erforschen, in denen tausende von Atomen in bestimmter Weise aneinander gebunden sind. Es sind dies die hochpolymeren Verbindungen, deren Makromoleküle aus gleichen oder wenigen verschiedenen Grundmolekülen aufgebaut sind. Diese werden durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen verschiedener Größe gebunden. Unsere heutige Kenntnis dieser Stoffe hat sich im wesentlichen durch die Untersuchung solcher polymerhomologen Reihen von hochpolymeren Stoffen herausgebildet²⁾. Zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen muß außer der gegenseitigen Bindungsart der Grundmoleküle vor allem die Größe der Makromoleküle, also der Polymerisationsgrad, ermittelt werden. Die bei niedermolekularen Verbindungen üblichen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts, wie die kryoskopische und die ebullioskopische, sind hier nicht brauchbar, sondern hier führt die osmotische oder ultrazentrifugale Methode zum Ziel. In bestimmten Fällen, und zwar bei linearmakromolekularen Stoffen, kann das Molekulargewicht auch durch Viscositätsmessungen ermittelt werden. Durch geeignete Kombination von osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsmessungen, ferner durch Ermittlung der Strömungsdoppelbrechung³⁾ lassen sich weiter Aussagen über die Gestalt der Makromoleküle in Lösung machen⁴⁾; dadurch ergeben sich

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung von G. V. Schulz, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 17, 367 (1938).

²⁾ Vgl. H. Staudinger, *Z. angew. Chem.* 42, 69 (1929); „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, Berlin 1932.

³⁾ Vgl. R. Signer, *Z. physik. Chem. Abt. A.* 150, 257 (1930); G. Boehm u. R. Signer, *Helv. chim. Acta* 14, 1370 (1931).

⁴⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940.

wertvolle Einblicke in das physikalische Verhalten der Stoffe im festen Zustand und in ihren kolloiden Lösungen.

Bei den so erhaltenen Resultaten muß allerdings berücksichtigt werden, daß es sich immer um Durchschnittswerte handelt, da praktisch sämtliche hochpolymeren Stoffe Gemische von Polymerhomologen sind. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß die Natur Stoffe mit Makromolekülen einer einheitlichen Größe und ganz bestimmter Konstitution aufbaut, denn viele Proteine sind nach The Svedberg einheitlich¹⁾. Auch das native Xylan besteht zum Unterschied von den technischen Cellulosen aus Kettenmolekülen einheitlicher Länge²⁾. Wenn aber beim Xylan ein Polymerisationsgrad von 150 gefunden wird, und es somit das Molekulargewicht von 19800 besitzt, so läßt sich auf Grund der jetzigen Messungen nicht entscheiden, ob der Polymerisationsgrad um einige Einheiten größer oder geringer ist. Denn Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht mit einer solchen Genauigkeit auszuführen, daß man zwischen einem Molekulargewicht von 19800 (Polymerisationsgrad 150) und einem von 19932 (Polymerisationsgrad 151) unterscheiden kann. Auch bei niedermolekularen Verbindungen sind die physikalischen Methoden für eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts nicht ausreichend. Bei diesen ist aber eine Ungenauigkeit belanglos, da die wirkliche Größe des Moleküls aus seinen chemischen Umsetzungen und endlich aus der schrittweisen Synthese des Stoffes hervorgeht; deshalb kann der Wert hier sehr genau angegeben werden, und die physikalischen Molekulargewichtsbestimmungen bilden nur eine Kontrolle, ob der Stoff wirklich die angenommene Zusammensetzung besitzt.

Wegen der Größe des Makromoleküls ist aber auch bei den einfach gebauten hochpolymeren Körpern die Konstitutionsaufklärung bis in alle Einzelheiten bisher in keinem Falle durchgeführt. So sind z. B. sowohl beim Kautschuk wie bei der Cellulose die Endgruppen der Fadenmoleküle noch

¹⁾ Vgl. The Svedberg, Kolloid-Z. 67, 13 (1934); 85, 119 (1938).

²⁾ Vgl. nachstehende Arbeit von E. Husemann.

unbekannt; es ist weiter fraglich, ob z. B. das Cellulosemolekül den einfachen Bau besitzt, den man nach den Haworthschen Arbeiten annimmt. Bei den technischen Cellulosen sind in die Kette andere Gruppen mehr oder weniger zahlreich eingesprengt, die das chemische Verhalten, z. B. die Beständigkeit der Moleküle, erheblich beeinflussen¹⁾. Mit der Aufstellung der bekannten Formel und mit der Bestimmung ihres Polymerisationsgrades ist die Chemie der Cellulose nicht etwa zu einem Abschluß gekommen, sondern sie steht noch vor großen Aufgaben, deren Lösung für die Technik und auch für die Biologie von Bedeutung ist. Vor allem wird man bei den Proteinen in gleicher Weise wie bei jedem niedermolekularen Stoff, z. B. einem Vitamin, die Konstitution bis in alle Einzelheiten aufklären müssen, um ein Verständnis für ihr biologisches Verhalten zu gewinnen. Hier werden enzymatische Methoden zu weiteren Fortschritten führen²⁾.

Beim Arbeiten mit makromolekularen Stoffen stößt man weiter auf die Eigentümlichkeit, daß es praktisch unmöglich ist, einen makromolekularen Stoff mit einem anderen zu identifizieren.

In der niedermolekularen Chemie existiert nur eine begrenzte Anzahl von Stoffen, die sich in ihren Eigenschaften charakteristisch voneinander unterscheiden; denn die Kombinationsmöglichkeiten von wenigen Atomen zu kleineren Molekülen sind nur beschränkt. Um einen niedermolekularen organischen Stoff zu identifizieren, ist es deshalb lediglich notwendig, einige wenige Eigenschaften desselben festzustellen, z. B. den Schmelzpunkt einer organischen Verbindung verbunden mit Mischprobe. Dieses Vorgehen des Analytikers charakterisiert Wilhelm Ostwald in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie“ folgendermaßen³⁾:

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1709 (1939).

²⁾ E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb., Z. physiol. Chem. **197**, 219 (1931); **236**, 181 (1935).

³⁾ W. Ostwald, „Wissenschaftliche Grundlagen der Analytischen Chemie“, Verlag W. Engelmann, Leipzig 1897, S. 1.

„Zunächst ist die Anzahl der verschiedenartigen Eigenschaften, die einem gegebenen Stoffe zukommen, unbestimmbar groß; es ist daher von vornherein nicht möglich, von zwei Objekten festzustellen, daß sie wirklich in allen Eigenschaften übereinstimmen. Wir halten aber auch infolge einer unausgesprochenen Induktion von sehr großer Allgemeinheit einen derartigen Nachweis für überflüssig, denn wir wissen: stimmen zwei Stoffe in einigen Eigenschaften völlig überein, so tun sie dies in Bezug auf alle anderen Eigenschaften gleichfalls.

Dieser empirische Satz ist nichts als ein Ausdruck der entsprechenden Tatsache, daß die Anzahl der vorhandenen verschiedenen Stoffe eine begrenzte und endliche ist. Da die Verschiedenheit der Stoffe in nichts anderem besteht, als in der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, so können offenbar die verschiedenen Eigenschaften und ihre Werte nicht unbeschränkt kombinierbar sein, da es eben sonst unendlich viele Stoffe geben müßte.

Durch diesen Satz besitzt nun die analytische Chemie eine sehr wertvolle Freiheit in der Wahl der Eigenschaften, deren sie sich zur Erkennung der Stoffe bedient; es ist zunächst fast jede für den Zweck prinzipiell gleich gut, und die Wahl braucht nur gemäß der Leichtigkeit und Sicherheit zu erfolgen mit welcher die fragliche Eigenschaft beobachtet und gemessen werden kann. In manchen Fällen genügt die Ermittlung einer einzigen Eigenschaft zur Erkennung des Stoffes; meist wird man jedoch mehrere derartige Bestimmungen verbinden, um die immerhin bei der beschränkten Genauigkeit der Methoden in der Bestimmung und Messung der Eigenschaften möglichen Verwechslungen nach Tunlichkeit auszuschließen. Die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers nimmt sehr schnell mit der Vermehrung der Anzahl unabhängiger Prüfungen ab.“

Dieses bei niedermolekularen Stoffen brauchbare methodische Vorgehen läßt sich auf makromolekulare Stoffe nicht anwenden; denn es gibt eine unbegrenzte Zahl derselben, und sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften z. T. sehr wenig voneinander; so sind z. B. zwei höhermolekulare benachbarte

Glieder in einer polymerhomologen Reihe einander außerordentlich ähnlich. Deshalb sind sie sehr schwer zu trennen. Weiter sind die technischen makromolekularen Stoffe alle polymolekular, also Gemische Polymerhomologer von stets wechselnder Zusammensetzung, die sich aber aus ihrem Entstehungsmechanismus gesetzmäßig erfassen läßt¹⁾. Wenn man bei einem solchen polymolekularen Stoff wenige physikalische Eigenschaften festgestellt hat, so ist dieser Stoff nicht etwa mit einem anderen, der die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt, identisch; denn beide Stoffe können sich in anderen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheiden. Wenn z. B. zwei Cellulosen in 1%-iger Lösung die gleiche Viscosität aufweisen, so sind sie nicht etwa identisch, sondern können infolge ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung aus hoch- und niedermolekularen Anteilen Unterschiede in anderen Eigenschaften, z. B. ihrer Löslichkeit besitzen, die für ihre technische Verarbeitung von erheblicher Bedeutung sein können. Bei der großen Variationsmöglichkeit in der Zusammensetzung solcher Gemische ist es praktisch unmöglich, z. B. 2 Zellstoffe völlig gleicher Zusammensetzung mit völlig gleichen Eigenschaften zu erhalten, während die Cellobiose stets konstante Eigenschaften besitzt.

Diese Unterschiede zwischen makromolekularen und niedermolekularen Stoffen sind nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur und lassen sich aus dem Verhalten von niedermolekularen Stoffen mehr oder weniger voraussehen. Entscheidend für eine Trennung der makromolekularen von der niedermolekularen Chemie ist die Tatsache, daß makromolekulare Stoffe Eigenschaften aufweisen, die man auf Grund der Kenntnis von niedermolekularen Stoffen nicht ableiten kann. Mit zunehmender Größe der Makromoleküle beeinflußt die Gestalt derselben ihr Verhalten immer stärker, und gibt zu völlig neuartigen Reaktionen Anlaß. Es sei hier daran erinnert, daß Emil Fischer durch das Beispiel von Schlüssel und Schloß die spezifische Wirkung von Enzymen veranschaulichte. Vergleicht man die Mole-

¹⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

küle mit Bauwerken aus einzelnen Bausteinen, so kann aus der Kombinationsfähigkeit von wenigen Bausteinen noch nicht ersehen werden, welche Konstruktionsmöglichkeiten vorhanden sind, wenn 10000—100000 Bausteine zur Errichtung eines Bauwerkes zur Verfügung stehen. Analog werden auch Makromoleküle aus 10^3 — 10^6 Atomen neue, ganz unerwartete Eigenschaften besitzen. Erste Beobachtungen in dieser Richtung liegen schon vor. Zum Beispiel läßt sich der leichte Übergang eines unbegrenzt quellbaren Kolloids in ein begrenzt quellbares, der bei makromolekularen Stoffen durch minimale Mengen anderer Substanzen hervorgerufen werden kann, bei niedermolekularen Stoffen nicht beobachten. Diese auch für die Biologie wichtige Veränderung von makromolekularen Substanzen ist nur bei linearmakromolekularen Stoffen mit sehr langen Fadenmolekülen möglich. Deshalb kann man erwarten, daß auf die weitere Untersuchung der makromolekularen Stoffe zu Resultaten führt, welche in die uns jetzt unbegreiflichen Erscheinungen des Werdens, Wachsens und Vergehens in der organischen Natur Einblicke eröffnet.

So hat das „Journal für praktische Chemie“, wenn es sich der Sammlung von neuen Beobachtungen auf diesem Gebiet widmen will, eine dankbare neue Aufgabe zu erfüllen. Es ist auf das wärmste zu begrüßen, daß der Verlag Johann Ambrosius Barth der alten deutschen Zeitschrift heute diese Aufgabe erteilt.