

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

## Über Art und Zahl der Isomeren bei Stoffen mit unregelmäßig gebauten Kettenmolekülen und den Begriff der Konstitution bei polymolekularen Stoffen

Von G. V. Schulz

(Eingegangen am 24. Mai 1943)

Die bei Polymerisations- und Polykondensationsprozessen entstehenden Kettenmoleküle sind im allgemeinen nicht vollständig gleichmäßig gebaut, sondern weisen eine Reihe von Unregelmäßigkeiten auf (Verzweigungen, Wechsel von gleich- und gegenläufiger Addition, unregelmäßig verteilte Stellen mit 1,2- und 1,4-Addition bei Butadien und seinen Derivaten, ungeordnete Verteilung der Komponenten in Mischpolymerisaten). Hierdurch ergeben sich viele Isomeriemöglichkeiten, deren Anzahl, wie einfache Rechnungen zeigen, weit über der Loschmidtschen Zahl liegt (Größenordnung  $10^{50}$  und mehr). Auch in erheblichen Mengen eines derartigen, in erweitertem Sinne polymolekularen Stoffes sind daher sämtliche Moleküle voneinander verschieden.

Für solche Stoffe läßt sich keine Strukturformel angeben; daher ist der in der organischen Chemie übliche Konstitutionsbegriff auf sie nicht anwendbar. Trotzdem haben polymolekulare Stoffe ein gesetzmäßiges Aufbauprinzip, und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind durch eine endliche Anzahl von Strukturelementen — den Strukturcharakteristiken — eindeutig bestimmt. Sind alle Strukturcharakteristiken eines gegebenen polymolekularen Stoffes bekannt, so ist seine Konstitution erschöpfend aufgeklärt (erweiterter Konstitutionsbegriff).

Es wird bewiesen, daß grundsätzlich auch polymolekulare Stoffe in ihren Eigenschaften streng reproduzierbar sind. Allerdings ist die Reproduktion durch eine Anzahl im einzelnen aufgeführter Gründe sehr erschwert. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, analytische Methoden auszuarbeiten, um die Strukturcharakteristika sicherer und genauer als bisher zu bestimmen.

Die Untersuchung der Isomeriefälle führt zu einigen speziellen Ergebnissen. Bei Einstoffpolymerisationen überwiegt im allgemeinen der gleichläufige Additionstypus. Bei Mischpolymerisaten ist in vielen Fällen das Auftreten der bisher übersehenen „Mosaikpolymeren“ zu erwarten. — Naturstoffe sind zwar im allgemeinen regelmäßiger gebaut als synthetische Stoffe, doch sind auch sie in vielen Fällen polymolekular.

### I. Einleitung

Ein großer Teil der in der Natur vorkommenden sowie der synthetischen makromolekularen Stoffe besteht aus kettenförmig aufgebauten Molekülen. In vielen Fällen wurde die Konstitution dieser Stoffe so weit aufgeklärt, daß man ihre Grundmoleküle und deren Verknüpfung in chemisch eindeutiger Weise angeben kann. Ist in einem solchen Stoff nur eine

Art von Grundmolekülen vorhanden, und sind diese ganz gleichartig miteinander verknüpft, so ist, wenn weiter noch sein Molekulargewicht bekannt ist, die Konstitution des Stoffes in der gleichen Weise geklärt wie bei einem niedermolekularen Stoff.

Für viele makromolekulare Verbindungen ist jedoch eine derart eindeutige Strukturformel nicht angebar, da ihre die Konstitution bedingenden Struktureigenschaften eine statistische Streuung aufweisen. Am genauesten untersucht ist diese Streuung bisher beim Molekulargewicht, welches zwar bei einigen makromolekularen Naturstoffen eine einfache und definierte Größe ist, jedoch bei anderen Naturstoffen sowie vor allem bei den makromolekularen synthetischen Stoffen über einen oft sehr breiten Bereich variiert. Derartige polymolekulare Stoffe sind außer durch ihr mittleres Molekulargewicht noch durch die Verteilung der in ihnen vorkommenden Molekulargewichte zu charakterisieren.

Ferner zeigt eine Reihe experimenteller Erfahrungen, daß besonders bei den synthetischen Stoffen auch die im engeren Sinne konstitutionellen Eigenschaften streuen, wodurch die chemische Eindeutigkeit dieser Verbindungen noch stärker in Frage gestellt zu werden scheint als durch die Streuung der Molekulargewichte. Beispielsweise besteht bei Äthylen-derivaten die Möglichkeit, daß sie in 1,2,1,2- oder 1,2,2,1-Stellung polymerisieren. Wenn auch die bisherigen Arbeiten ergeben haben, daß bei einem bestimmten Stoff meist die eine der beiden Polymerisationsarten stark überwiegt, so ist doch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in das sonst gleichmäßig gebaute Kettenmolekül Bindungen der anderen Art mehr oder weniger häufig eingebaut sind. Dadurch entstehen — außer in dem unwahrscheinlichen Falle, daß die abweichenden Bindungen regelmäßig verteilt sind — eine große Anzahl verschiedener Isomeren. Eine noch stärker einschneidende Art von Isomeriemöglichkeiten entsteht bei der Polymerisation von Stoffen mit zwei reaktionsfähigen Doppelbindungen, insbesondere dem Butadien und seinen Abkömmlingen, da diese in 1,2- und 1,4-Stellung polymerisieren können. Ähnliche Isomerieverhältnisse liegen bei Mischpolymerisaten vor. Eine andere sehr wichtige Abweichung von der regelmäßigen Kettenform entsteht durch das Auftreten von Verzweigungen, die bei einem Naturstoff, wie der Stärke, wahrscheinlich regelmäßig angeordnet sind, jedoch bei Polymerisaten und Polykondensaten unregelmäßig über das Molekül verteilt sind und dadurch weitere Isomeren ermöglichen.

Die Anzahl gleichberechtigter isomerer Formen eines derartigen Stoffes ist, wie die Rechnungen des nächsten Abschnittes zeigen, derart groß, daß auch in einer sehr erheblichen Menge eines solchen, alle Moleküle voneinander verschieden sind. Der in der organischen Chemie übliche Begriff

der Konstitution ist deshalb auf solche Stoffe nicht ohne weiteres anwendbar; daher muß für sie, wie im folgenden gezeigt wird, ein erweiterter Konstitutionsbegriff eingeführt werden. Man könnte auch daran denken, in solchen Fällen überhaupt den Begriff der Konstitution für unanwendbar zu erklären. Das wäre jedoch nicht zweckmäßig, da auch Stoffe der beschriebenen Art ein gesetzmäßiges Aufbauprinzip zeigen und — wenigstens grundsätzlich — in ihrem Aufbau und ihren Eigenschaften reproduziert werden können.

Im Abschnitt II der vorliegenden Arbeit werden die Isomeriezahlen für folgende Fälle berechnet:

- 1) 1, 2, 1, 2- und 1, 2, 2, 1-Anordnung.
- 2) 1, 2- und 1, 4-Polymerisation bei Butadien und Mischpolymerisation aus zwei Komponenten.
- 3) Molekülverzweigungen.

Es erweist sich hierfür als notwendig, zunächst auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen genauere Aufklärung über die Art der möglichen Isomeren zu erhalten, da man sonst keinen klaren Ansatzpunkt für die statistische Rechnung erhält. — Im Abschnitt III wird ein erweiterter Begriff von Polymolekularität eingeführt und die Eigenschaften herausgestellt, durch welche die Konstitution eines polymolekularen Stoffes bestimmt wird. Ferner wird die Frage der Reproduzierbarkeit untersucht. Die theoretischen Überlegungen führen zu bestimmten praktischen Konsequenzen. Im Abschnitt IV wird auf das gegenseitige Verhältnis von Naturstoffen und synthetischen Stoffen eingegangen.

## II. Berechnung der Isomerenzahl für verschiedene Abweichungen vom regelmäßigen Kettentypus

### A. Gleichläufige und gegenläufige Addition

#### 1. Die verschiedenen Anlagerungstypen und ihre reaktionskinetische Herleitung

Bezeichnen wir das substituierte C-Atom eines Äthylenderivates mit 1 und das andere mit 2, so haben wir folgende Möglichkeiten der Anlagerung:

1	an	2	mit	der	Geschwindigkeitskonstante	$a_1$
2	„	1	„	„	„	$a_2$
1	„	1	„	„	„	$b_1$
2	„	2	„	„	„	$b_2$

Wir bezeichnen die Anlagerungsformen  $a$  als gleichläufig (da die eingelagerten Monomeren alle in gleicher Richtung stehen), die Anlagerungsformen  $b$  als gegenläufig.

Der Aufbau der Makromoleküle hängt von dem Verhältnis der vier Geschwindigkeitskonstanten ab. Ordnet man diese nach ihrer Größe in eine Reihe, so gibt es vierundzwanzig Möglichkeiten der Anordnung. Wir

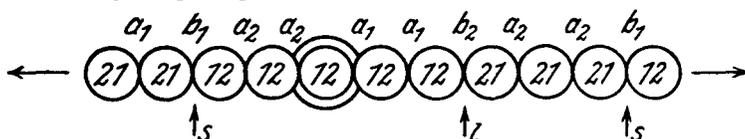
können aber die Zahl dieser Möglichkeiten reduzieren, in dem wir die Reihenfolge  $a_1, a_2$  als gleichbedeutend mit  $a_2, a_1$  rechnen, da diese beiden Anordnungen einfach durch Vertauschung der Numerierung der C-Atome auseinander hervorgehen und auch aus ihrem Einfluß auf den Bau der Kette keine grundsätzlich neuen Möglichkeiten hervorgehen.

Es bleiben dann folgende sechs Möglichkeiten:

- |                            |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. $a_1 > a_2 > b_1 > b_2$ | 3. $a_1 > b_1 > b_2 > a_2$ | 5. $b_1 > a_1 > b_2 > a_2$ |
| 2. $a_1 > b_1 > a_2 > b_2$ | 4. $b_1 > b_2 > a_1 > a_2$ | 6. $b_1 > a_1 > a_2 > b_2$ |

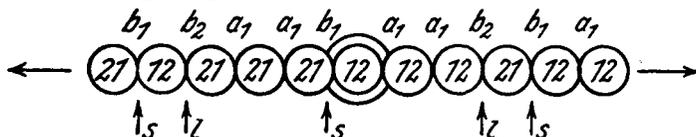
Wir wollen uns jetzt schematisch klar machen, wie die entstehenden Ketten unter den obigen sechs Annahmen aussehen, und in welcher Weise Unregelmäßigkeiten im gleichmäßiger Kettenaufbau auftreten können. Der doppelt umrandete Kreis bedeutet das Monomere, von welchem die Polymerisation ausgeht. Oberhalb der Kette ist die maßgebende Geschwindigkeitskonstante eingezeichnet. Die Stellen abweichender Addition sind durch einen Pfeil markiert.

Fall 1:  $a_1 > a_2 > b_1 > b_2$ .



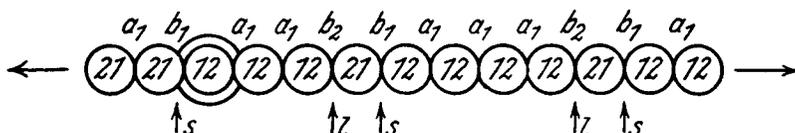
Wegen des Überwiegens der Geschwindigkeitskonstanten  $a_1$  und  $a_2$  tritt nach beiden Richtungen zunächst gleichläufige Addition ein, wenn auch wegen  $a_1 > a_2$  nach rechts schneller als nach links. Bei den Pfeilen treten einzelne gegenläufige Schritte ein, die unregelmäßig verteilt sind. Wie aus dem Schema ohne weiteres ersichtlich ist, treten 1,1-Konfigurationen mit 2,2-Konfigurationen abwechselnd auf. Der Pfeil trägt den Index  $s$ , wenn die „schnellere“ Konstante (in diesem Falle  $b_1$ ) die Anlagerung bestimmt; im anderen Falle wird der Index  $l$  verwendet. Bestimmend für die Häufigkeit der gegenläufigen Anlagerung ist offenbar das Geschwindigkeitsverhältnis  $b_2/a_1$ . Die durchschnittliche Anzahl der 1,1-Konfigurationen ist — unabhängig von der Größe der Konstanten  $b_1$  — nur um höchstens eine Einheit pro Molekül größer als die der 2,2-Konfigurationen. Wesentlich ist noch, daß keine Gruppenbildung der gegenläufigen Konfigurationen auftritt, sondern daß diese, abgesehen davon, daß sie abwechselnd vorkommen, beliebig verteilt sind.

Fall 2:  $a_1 > b_1 > a_2 > b_2$ .



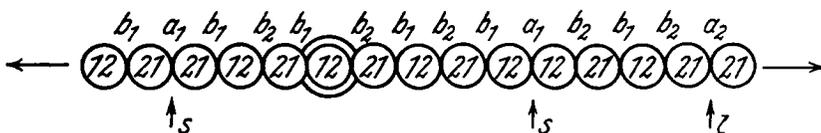
Auch in diesem Fall überwiegt die gleichläufige Addition. Betrachtet man zunächst den Verlauf nach rechts, so erkennt man, daß im Durchschnitt nach einer großen Anzahl normaler 1,2-Schritte ein gegenläufiger Schritt erfolgt, der das Kohlenstoffatom 2 nach außen bringt. Da nun  $b_1 > a_2$ , wird auf diesen in der Regel sofort ein weiterer gegenläufiger Schritt folgen. Dann ist das C-Atom 2 außen und jetzt erfolgt wieder längere Zeit hintereinander die normale 1,2-Addition. Nach links vom Ausgangsmonomeren findet beim ersten oder allenfalls zweiten Schritt auf Grund der „schnellen“ Konstante  $b_1$  eine gegenläufige Addition statt. Dadurch gerät das C-Atom 2 nach außen, woraufhin wegen der schnellsten Konstante  $a_1$  gleichläufige Addition eintritt, bis einmal die langsame Konstante  $b_2$  in Tätigkeit tritt. Dann entsteht wieder eine Gruppe. In der vorwiegend gleichläufig gebauten Kette kommen also als „Störungen“ überwiegend die Gruppierungen 1122 vor. Einzelne Nachbarstellungen 11 oder 22 sind sehr selten. Die Häufigkeit der 1122-Gruppen richtet sich nach der langsamsten Konstanten  $b_2$ . In einem Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  sind im Durchschnitt  $P \frac{b_2}{a_1}$  1122-Gruppierungen vorhanden.

Fall 3:  $a_1 > b_1 > b_2 > a_2$ .



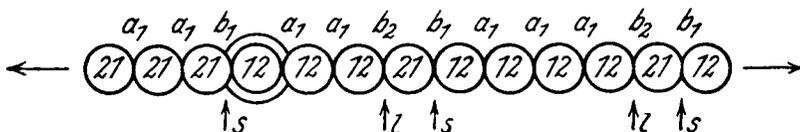
Das Ergebnis ist ähnlich wie Fall 2. Es treten Gruppen 2211 auf, deren Häufigkeit durch das Verhältnis  $b_2/a_1$  bestimmt ist. Die durchschnittliche Anzahl dieser Gruppen im Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  ist  $P \frac{b_2}{a_1}$ .

Fall 4:  $b_1 > b_2 > a_1 > a_2$ .



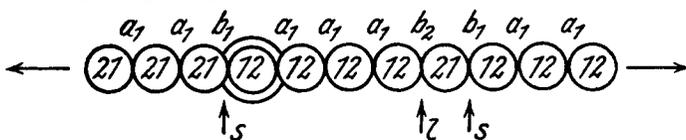
Wegen Überwiegens der beiden gegenläufigen Konstanten, ist der Gesamtcharakter der Kette gegenläufig. Es kommen einzelne gleichläufige Schritte vor, bei denen die Konfigurationen 1,2,1 und 2,1,2 entstehen. Da  $a_1 > a_2$ , ist letzterwähnte Konfiguration häufiger. Die Häufigkeit 1,2,1 ist durch das Verhältnis  $a_1/b_2$ , die von 2,1,2 durch  $a_2/b_2$  bestimmt, beide treten unabhängig voneinander auf. Ein Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  enthält  $P \frac{a_1}{b_2}$  1,2,1-Gruppen und  $P \frac{a_2}{b_1}$  2,1,2-Gruppen.

Fall 5:  $b_1 > a_1 > b_2 > a_2$ .



Trotzdem  $b_1$  die größte Konstante ist, ist der Gesamtcharakter der Kette gleichläufig, denn bei Wirksamwerden von  $b_1$  kommt das C-Atom 2 nach außen und dann überwiegt die gleichläufige Addition, die immer wieder das C-Atom 2 nach außen bringt, bis einmal die „langsamere“ Konstante  $b_2$  einen gegenläufigen Schritt verursacht. Anschließend tritt sofort die „schnellste“ Konstante  $b_1$  in Tätigkeit, so daß eine 2, 2, 1, 1-Gruppe entsteht. Die Kette ergibt also dasselbe Bild wie Fall 2.

Fall 6:  $b_1 > a_1 > a_2 > b_2$ .



Auch hier ist das Resultat, wie man unmittelbar sieht, das gleiche wie in Fall 2, 3 und 5.

Es zeigt sich also — was vielleicht überraschend ist —, daß in 5 von den 6 möglichen Fällen der gleichläufige Polymerisationstypus überwiegt. Nur wenn beide gegenläufigen Konstanten  $b_1$  und  $b_2$  an der Spitze stehen, kommt ein überwiegend gegenläufiger Kettentypus zustande<sup>1)</sup>. Das entspricht auch durchaus den bisher gemachten Erfahrungen. Nach den Arbeiten von Staudinger und Steinhofer<sup>2)</sup> sowie Marvel und Mitarbeitern<sup>3)</sup> ist bisher allein der Methacrylsäureester nach dem gegenläufigen Typus gebaut, während Polystyrol, Polyvinylacetat und Polyvinylmethylketon überwiegend gleichläufig gebaute Ketten besitzen.

Ein weiteres Ergebnis der obigen Überlegungen ist, daß die Abweichungen vom regelmäßigen Bau vorwiegend in Gruppen vorkommen. Das analytische Auffinden derartiger Unregelmäßigkeiten dürfte dadurch wesentlich erleichtert werden.

<sup>1)</sup> Eine genauere Betrachtung zeigt, daß nicht  $1/6$ , sondern  $1/4$  aller Anordnungen von Geschwindigkeitskonstanten zu gegenläufiger Addition führen. Von den oben erwähnten 24 Möglichkeiten führen außer den 4 Möglichkeiten, die durch  $b > b > a > a$  charakterisiert werden können, noch die Anordnungen  $a_2 > b_1 > a_1 > b_2$  und  $a_1 > b_2 > a_2 > b_1$  zu überwiegend gegenläufiger Addition.

<sup>2)</sup> K. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

<sup>3)</sup> C. S. Marvel u. Mitarb., J. Ann. Chem. Soc. 60, 1045 (1938); 61, 3156, 3234, 3244 (1939); 62, 45 (1940).

## 2. Berechnung der Isomerenzahlen

Wir wollen zunächst den Sonderfall betrachten, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $a_1, a_2, b_1$  und  $b_2$  untereinander gleich sind. Dann ist die Anordnung aller Monomeren in der Kette ganz beliebig. Stellen wir uns das Molekül als eine horizontale Kette vor, so ist etwa die Hälfte der Monomeren mit dem C-Atom 1 nach links, die andere Hälfte nach rechts gerichtet. In einem „durchschnittlichen“ Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  sind also  $P/2$ -Monomere nach links und  $P/2$ -Monomere nach rechts gerichtet. Die Zahl der Isomeren ist dann

$$(1) \quad Z = \frac{P!}{(P/2)!(P/2)!}.$$

Das kommt folgendermaßen zustande. Die Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten aller Grundmoleküle überhaupt ist  $P!$ . Nun ändert es aber nichts am Aufbau des Makromoleküls, wenn wir zwei gleichgerichtete Grundmoleküle vertauschen. Da von jeder Sorte  $P/2$  vorhanden sind, fallen zweimal  $(P/2)!$  Vertauschungsmöglichkeiten heraus. Dadurch kommt obige Formel zustande. Für die praktische Rechnung benutzt man zweckmäßig die Stirlingsche Formel, nach welcher

$$(2) \quad \ln(P!) = P(\ln P - 1) \quad \text{und} \quad \log(P!) = \frac{P}{2,3}(2,3 \log P - 1) \quad \text{ist.}$$

Nach (1) folgt für  $P=1000$ ,  $\log Z = 301$ ; für  $P=10000$  ist  $\log Z = 3010$ .

Die Zahl der Isomeriemöglichkeiten liegt also um Hunderte von Größenordnungen über der Loschmidtschen Zahl. In einer begrenzten Menge eines nach diesem Prinzip aufgebauten Stoffes, wird also immer nur ein sehr geringer Bruchteil dieser Möglichkeiten realisiert sein.

Im allgemeinen ist  $Z$  kleiner als nach Gleichung (1), da die Ketten nicht ganz so unregelmäßig gebaut sind, wie bei Ableitung dieser Formel angenommen wurde. Es herrscht meist ein einheitliches Verknüpfungsprinzip vor, das nur an einzelnen Stellen unterbrochen wird. Wie aus den Ausführungen des vorigen Abschnittes hervorgeht, gibt es 2 Sorten von Abweichungen; z. B. bei vorwiegend gleichläufigem Bau der Kette die Stellen, wo eine 1,1- bzw. eine 2,2-Konfiguration vorkommt.

Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß an einer bestimmten Stelle eine „abweichende“ Konfiguration vorkommt mit  $\varphi$  (bzw.  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ ). Dann sind in einem Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  durchschnittlich  $n_1 = P\varphi_1$  bzw.  $n_2 = P\varphi_2$  derartige abweichende Stellen vorhanden. Die Zahl der Isomeren eines solchen Moleküls ist

$$(3) \quad Z = \frac{P!}{n_1! n_2! (P - n_1 - n_2)!},$$

$$(4) \quad Z = \frac{P!}{(P\varphi_1)!(P\varphi_2)![P(1 - \varphi_1 - \varphi_2)]!}.$$

Von den 6 oben angeführten Fällen ist Gleichung (4) unmittelbar nur für den Fall 4 anwendbar. Bei diesem ist offenbar  $\varphi_1 = a_1/b_2$  (1, 2, 1-Konfiguration) und  $\varphi_2 = a_2/b_1$  (2, 1, 2-Konfiguration).

Im allgemeinen vereinfacht sich die Rechnung noch etwas, weil einige einschränkende Bedingungen dazutreten. Im Fall 1 ist z. B.  $n_1 \approx n_2$ . Dann wird

$$(5) \quad Z = \frac{P!}{(P\varphi_1)! [P(1-2\varphi_1)]!} .$$

In den 4 anderen Fällen tritt Gruppenbildung auf. Bezeichnen wir dann mit  $\varphi$  die Wahrscheinlichkeit dafür, an einer bestimmten Stelle des Makromoleküls eine solche Gruppe anzutreffen, so ist

$$(6) \quad Z = \frac{P!}{(P\varphi)! [P(1-\varphi)]!} .$$

Die Zahlen für  $\varphi$  ergeben sich unmittelbar aus den Geschwindigkeitskonstanten  $a_1, a_2, b_1$  und  $b_2$  in der oben angegebenen Weise. Ersetzen wir  $P!$  nach Gleichung (2), so erhalten wir nach einigen Umformungen die für die Rechnung bequemere Gleichung

$$(7) \quad \log Z = P \left( \varphi \log \frac{1}{\varphi} + (1-\varphi) \log \frac{1}{1-\varphi} \right) .$$

In Tab. 1 ist die Größenordnung von  $Z$  nach Gleichung (7) unter verschiedenen Annahmen für  $P$  und  $\varphi$  durchgerechnet. Es ist dabei immer ein „durchschnittliches“ Molekül mit dem betreffenden Wert von  $\varphi$  zugrunde gelegt, in welchem also  $n = P\varphi$  ist. Wegen der statistischen Streuung der abweichenden Konfigurationen kommen natürlich auch Moleküle mit abweichenden Zahlen  $n \geq P\varphi$  vor. Diese sind entsprechend einer Gaußschen Fehlerkurve<sup>4)</sup> weniger häufig als die „durchschnittlichen“ Moleküle.

Tabelle 1

Größenordnung der Isomerenzahl (abgerundete Werte von  $\log Z$ )  
für verschiedene Werte von  $P$  und  $\varphi$  nach Gleichung (7).

$P$	$\varphi = 0,001$	$\varphi = 0,01$	$\varphi = 0,1$	$\varphi = 0,3$	$\varphi = 0,5$
100	—	2	14	27	30
1000	3	24	141	266	301
10000	34	243	1410	2653	3010

### B. 1,2- und 1,4-Addition; Mischpolymerisate

Der Bruchteil der 1,2-Bindungen sei  $\varphi_{1,2}$ , der der 1,4-Bindungen  $\varphi_{1,4}$ . In einem Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  sind dann

$$1,2\text{-Bindungen, und} \quad n_{1,2} = P\varphi_{1,2}$$

$$n_{1,4} = P\varphi_{1,4} = P(1 - \varphi_{1,2})$$

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. E. Jenckel, Z. physik. Chem. (A) 190, 24 (1941).

1,4-Bindungen vorhanden. Für ein solches Molekül existiert dann folgende Zahl von Isomeren

$$(6a) \quad Z = \frac{P!}{(P\varphi_{1,2})! [P(1 - \varphi_{1,2})]!} .$$

Ein Vergleich zeigt, daß Gleichung (6a) mit (6) identisch ist, bis auf die etwas andere Bedeutung der Größen  $\varphi$ . Die Zahl  $Z$  kann daher aus Tab. 1 entnommen werden.

Nimmt man nun weiter an, daß sich den durch die 1,2- und 1,4-Addition bedingten Isomeriemöglichkeiten die durch die gleichläufige und gegenläufige Addition bedingten überlagern, so erhält man Isomeriezahlen, die durch Multiplikation von Gleichung (6) und (6a) erhalten werden. Schon bei bescheidenen Annahmen über die Größe von  $P$  und den Faktoren  $\varphi$  erhält man dann für  $\log Z$ -Werte in der Größenordnung von 100.

Für Mischpolymerisate aus 2 Komponenten unterscheidet man nach Jenckel<sup>5)</sup> die beiden folgenden Möglichkeiten:

1. Regelmäßiges Mischpolymerisat. In diesem sind die beiden Komponenten abwechselnd angeordnet, so daß der Kette die Strukturformel —  $ABAB$  — gegeben werden kann;

2. Unregelmäßiges Mischpolymerisat. Dieses enthält die beiden Komponenten in beliebiger Anordnung.

Vom Standpunkt der Isomeriefrage aus ist der erste Fall uninteressant. Für die unregelmäßigen Mischpolymerisate gibt es aber wieder 2 Grenzfälle, von denen der eine Jenckel entgangen ist. Wir unterscheiden mit Jenckel die 4 Geschwindigkeitskonstanten  $K_{AA}$  (Anlagerung von  $A$  an  $A$ ),  $K_{BA}$  (Anlagerung von  $B$  an  $A$ ),  $K_{AB}$  (Anlagerung von  $A$  an  $B$ ) und schließlich  $K_{BB}$ <sup>6)</sup>. Der erste Grenzfall tritt dann ein, wenn

$$K_{AA} = K_{BA} = K_{AB} = K_{BB} .$$

In diesem Fall tritt eine vollständig unregelmäßige Kette auf, und das Mengenverhältnis der in ein Molekül eingebauten Komponenten richtet sich nur nach dem vor der Polymerisation angesetzten Mischungsverhältnis der Monomeren. Für die Isomeriezahl ergibt sich dann folgendes. Ist der Anteil der Komponente  $A$  in der Mischung  $\varphi_A$ , so enthält ein durchschnittliches Makromolekül vom Polymerisationsgrad  $P$   $P\varphi_A$  Grundmoleküle  $A$  und  $P(1 - \varphi_A)$  Grundmoleküle  $B$ . Wir erhalten demnach

$$(6b) \quad Z = \frac{P!}{(P\varphi_A)! [P(1 - \varphi_A)]!} ,$$

<sup>5)</sup> E. Jenckel, a. a. O.

<sup>6)</sup> Genau genommen besteht jede dieser Konstanten aus einer Gruppe von 4 Einzelkonstanten, je nach der Richtung der Anlagerung. Die nachfolgende Betrachtung ist daher stark vereinfacht.

also wieder die gleiche Formel, wie sie früher schon für andere Fälle abgeleitet wurde; für die Zahlenwerte ist also wieder Tab. 1 maßgebend. Berücksichtigen wir ferner, daß die Grundmoleküle in 1, 2, 1, 2- und 1, 2, 2, 1-Stellung angelagert werden können, so bekommen wir sehr viel höhere Isomeriezahlen, für welche Ausdrücke gültig sind, die durch Multiplikationen der entsprechenden  $Z$ -Werte aus (6) und (6b) entstehen.

Ein interessanter anderer Grenzfall tritt ein, wenn

$$K_{AA} \approx K_{BB} > K_{AB} \approx K_{BA}$$

ist. Dann wird am Ende einer wachsenden Kette immer das gleiche Monomere angelagert, bis durch einen (seltenen) Wechsel am Kettenende das andere Monomere drankommt. Ist z. B.  $K_{AA} = K_{BB} = 5 K_{AB} = 5 K_{BA}$ , so sieht die Kette etwa folgendermaßen aus —  $AAAAA BBBBBB AAAAA$  — usw. Allerdings werden nur im Durchschnitt immer 5 Monomere der gleichen Art angelagert. Tritt statt der Zahl 5 eine größere Zahl auf, so werden die gleichartigen Kettenabschnitte entsprechend größer. Man kann solche Mischpolymerisate als Mosaikpolymerisate bezeichnen. Es ist anzunehmen, daß sie durchaus nicht selten vorkommen.

Die Zahl der Isomeriemöglichkeiten ist bei Mosaikpolymeren a priori nicht geringer als bei den gewöhnlichen unregelmäßigen Mischpolymerisaten, also durch (6b) bestimmt. Jedoch treten diejenigen Isomeren leichter und daher häufiger auf, bei welchen immer eine große Zahl gleichartiger Grundmoleküle in Nachbarschaftsstellung stehen. Es tritt also praktisch eine merkliche Verringerung der Isomerenzahl ein. Allerdings dürfte auch bei Berücksichtigung dieses Effektes  $Z$  immer noch weit über der Loschmidtschen Zahl liegen.

### C. Verzweigungen

In einer früheren Arbeit<sup>7)</sup> wurde ausgeführt, daß zwei Arten von Verzweigung möglich sind:

$\alpha$ -Verzweigung: Aus einer längeren Hauptachse wachsen kürzere Ketten heraus (Polystyroltypus);

$\beta$ -Verzweigung: Ketten beliebiger Länge wachsen zusammen (Kondensationstypus).

Wir wollen im folgenden hauptsächlich den Fall  $\beta$  behandeln, da er einfacher ist, und sein Ergebnis in bezug auf die Zahl  $Z$  nicht wesentlich anders sein dürfte als im  $\alpha$ -Fall. Diese Art der Verzweigung kommt wahrscheinlich bei den linear kondensierenden Produkten aus  $\omega$ -Oxysäuren, bzw. Glykolen und Dicarbonsäuren vor, die durch eine weitere Reaktion derart zusammenwachsen, daß die freie Carboxylgruppe einer Kette sich

<sup>7)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44, 227 (1939).

an eine andere Kette seitlich ankondensiert<sup>8)</sup>. Auch verzweigte Bunasorten sind wahrscheinlich dem  $\beta$ -Typus entsprechend aufgebaut.

Ein solches Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  können wir uns aus einem unverzweigten Molekül gleichen Polymerisationsgrades folgendermaßen entstanden denken. Letzteres wird erst in  $n$  Bruchstücke zerlegt, und diese dann wieder in beliebiger Anordnung aneinandergesetzt, und zwar so, daß das Ende eines solchen Bruchstückes an ein beliebiges, in die Kette eingebautes Monomeres eines anderen Bruchstückes seitlich angehängt wird. Die Rechnung zerfällt also in zwei Teile:

1. Berechnung der Zerlegungsmöglichkeiten eines Moleküls vom Polymerisationsgrad  $P$  in  $n$  Bruchstücke ( $Z_1$ ).
2. Berechnung der Zahl der Möglichkeiten, wie man diese  $n$  Bruchstücke wieder aneinandersetzen kann ( $Z_2$ ).

Die Gesamtzahl der Isomeren ist dann

$$(8) \quad Z = Z_1 \cdot Z_2$$

Die Zahl  $Z_1$  ist offenbar gleich der Zahl der Möglichkeiten,  $n$  Schnitte auf einer Kette von  $P$  Monomeren anzubringen. Diese ist bereits durch Gleichung (3) gegeben; also

$$(9) \quad Z_1 = \frac{P!}{n_Z!(P - n_Z)!},$$

wobei  $n_Z$  die Anzahl der Verzweigungsstellen in einem Molekül ist. Bezeichnen wir mit  $\varphi_Z$  den Bruchteil von Grundmolekülen, an denen ein Zweig sitzt (Verzweigungswahrscheinlichkeit), so ist bei einem „durchschnittlichen“ Molekül

$$(10) \quad n_Z = P\varphi_Z$$

und damit wegen (9)

$$(11) \quad Z_1 = \frac{P!}{(P\varphi_Z)! [P(1 - \varphi_Z)]!}.$$

$Z_2$  gewinnen wir auf folgendem Wege, wobei wir noch einige Vereinfachungen vornehmen. Enthält das 1. Zweigstück  $p_1$  Monomere, so können wir es sämtlichen anderen  $P - p_1$  Monomeren anlagern; was  $P - p_1$  Möglichkeiten ergibt. Das gleiche gilt für ein Zweigstück 2 mit der Kettengliederzahl  $p_2$  usw. Wir müssen alle diese Möglichkeiten miteinander multiplizieren. Es ist also

$$Z_2 = (P - p_1)(P - p_2) \dots (P - p_n).$$

Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß alle  $p$  gleich lang, also gleich  $P/n$  sind, so erhalten wir

$$(12) \quad \bar{Z}_2 = \left(P - \frac{P}{n}\right)^n = P^n \left(1 - \frac{1}{n}\right)^n.$$

<sup>8)</sup> H. Staudinger u. O. Nuß, J. prakt. Chem. 157, 284 (1941); Diss. F. Berndt, Freiburg/Br. 1942. D 25.

Es ist anzunehmen, daß  $\log Z_2$  nicht sehr verschieden von  $\log \bar{Z}_2$  ist. Wenn wir den sich bei wachsendem  $n$  dem Wert  $1/e$  nähernden Klammerausdruck vernachlässigen, so können wir näherungsweise setzen

$$(13) \quad Z_2 \approx P^n.$$

Aus (8), (9) und (13) folgt dann

$$(14) \quad Z \approx \frac{P! P^n}{n! (P-n)!}$$

und unter Berücksichtigung von (10)

$$(15) \quad Z \approx \frac{P! P^{P\varphi_Z}}{(P\varphi_Z)! [P(1-\varphi_Z)]!}.$$

Beispielsweise ergibt sich für ein Molekül vom Polymerisationsgrad 1000 mit 10 Verzweigungen ( $P = 1000$ ;  $n = 10$ ;  $\varphi_Z = 0,01$ ) nach Gleichung (15)  $\log Z = 54$ . Man sieht also, daß bereits mäßige Verzweigungsgrade eine außerordentlich große Anzahl von Isomeren ergeben.

### III. Begriff der Konstitution bei polymolekularen Stoffen

#### a) Die Strukturcharakteristiken

Aus den Ableitungen des vorigen Abschnittes geht hervor, daß ein Stoff der hier untersuchten Art derart viele gleichberechtigte Isomeriemöglichkeiten besitzt, daß auch in einer sehr erheblichen Menge eines solchen alle Moleküle verschieden sind. Vergleichen wir andererseits zwei Proben desselben Stoffes miteinander, so stimmt nicht ein Molekül der einen Probe mit irgendeinem Molekül der anderen überein. Es erhebt sich daher zunächst die Frage, ob man ein solches System von Molekülen überhaupt als einen Stoff bzw. eine Verbindung bezeichnen darf, ob es nicht richtiger wäre, hier von einem Gemisch zu sprechen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß es sich nicht um ein Gemisch von Stoffen, sondern um ein Gemisch von einzelnen Molekülen handelt. Ferner entsteht ein solches System durch einen einheitlichen Vorgang, besitzt einen streng gesetzmäßigen Aufbau und ist, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, genau reproduzierbar. Wir schlagen daher vor, auch diese Systeme als Stoffe bzw. Verbindungen zu bezeichnen (wie es der Sprachgebrauch bereits macht); müssen dann allerdings noch einige grundsätzliche Fragen klären.

Zur Terminologie schlage ich vor, Stoffe der beschriebenen Art im Gegensatz zu den einheitlichen, bisher meist untersuchten Verbindungen als polymolekulare Stoffe bzw. Verbindungen zu bezeichnen. Bisher wurde dieser Ausdruck für Stoffe gebraucht, deren Molekulargewichte eine Streuung aufweisen. Der Vorschlag geht also dahin, den Begriff der Polymolekularität zu erweitern.

Besonders wichtig ist die Frage, wodurch die Konstitution eines polymolekularen Stoffes bestimmt ist. Bei niedermolekularen Stoffen ist die Konstitution durch die Konstitutionsformel des für den Stoff charakteristischen Moleküls definiert, durch welche die gegenseitige Lage aller Atome und ihre Bindungsart festgelegt ist<sup>9)</sup>. Da polymolekulare Stoffe nicht durch ein bestimmtes Molekül charakterisiert werden können, ist dieser Konstitutionsbegriff nicht auf sie anwendbar. Wir erinnern uns aber, daß vor dem großen Aufschwung, den die organische Chemie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nahm, der Konstitutionsbegriff nicht an das Vorhandensein einer Strukturformel gebunden wurde. Unter Konstitution eines Stoffes verstand man damals seine chemische Zusammensetzung aus den Elementen, und die Frage, ob die Konstitution durch eine Strukturformel ausgedrückt werden könnte, blieb lange unbeantwortet. Heute können wir sagen, daß zwar die Konstitution einer sehr ausgedehnten Gruppe organischer Stoffe, nämlich der niedermolekularen Verbindungen, durch eine Konstitutionsformel erfaßt werden kann, daß dieses aber bei einer anderen, heute immer mehr an Bedeutung gewinnenden Gruppe nicht möglich ist.

Es erweist sich daher als notwendig, den Konstitutionsbegriff zu erweitern. Wir wollen als Konstitution eines polymolekularen Stoffes sein molekulares Aufbauprinzip bezeichnen. Damit diese Bezeichnung sinnvoll ist, soll zunächst gezeigt werden, daß durch eine endliche Zahl struktureller Moleküleigenschaften das Bauprinzip eines polymolekularen Stoffes vollständig bestimmbar ist. Diese Struktureigenschaften wollen wir als Strukturcharakteristiken bezeichnen, und definieren: Die Konstitution eines polymolekularen Stoffes ist durch die Angabe seiner Strukturcharakteristiken eindeutig bestimmt.

Die Strukturcharakteristiken sind folgende:

1. Das Grundmolekül des Stoffes, bzw. bei Mischpolymerisaten und Mischkondensaten die an seinem Aufbau beteiligten Grundmoleküle und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis.

2. Das Verknüpfungsprinzip der Grundmoleküle, bzw. die Verknüpfungsprinzipien und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis.

3. Der Verzweigungsgrad sowie die Angabe der Verzweigungsart ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Verzweigung). Ferner die Angabe, ob die Verzweigungen regelmäßig oder statistisch über das Molekül verteilt sind. Wenn sie statistisch verteilt sind, dann die Angabe, wie groß die Streuung ist.

4a. Das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad. Auch hier ist wieder eine Angabe nötig, ob der Polymerisationsgrad einheitlich oder

---

<sup>9)</sup> E. Hückel, Theoret. Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig (1940), Bd. I, S. 567; W. Nernst, Theoretische Chemie 8.—10. Auflage (1921), S. 320ff.

uneinheitlich ist. Im letzteren Fall muß zur vollständigen Kennzeichnung die Streuung der Molekülgrößen bzw. die Verteilungsfunktion angegeben werden.

4 b. Bei Kondensationsprozessen entstehen oft unlösliche Verbindungen unbestimmten Molekulargewichts (z. B. Bakelite, Phthalatharze). Bei diesen wäre an Stelle des Polymerisationsgrades der Kondensationsgrad anzugeben, d. h. der Bruchteil funktioneller Gruppen, welcher reagiert hat. Bezeichnen wir den Kondensationsgrad mit  $p$ , den Polymerisationsgrad mit  $P$ , so gilt für lösliche Stoffe

$$(16) \quad P = \frac{1}{1-p},$$

woraus man erkennt, daß beide Größen symbat sind.

5. Bei vielen Stoffen sind noch spezielle chemische Angaben notwendig; beispielsweise bei Polyvinylchloriden und Chlorkautschuken die Angabe des Chlorgehaltes, bei Celluloseestern der Veresterungsgrad usw. Jedoch sind das für jeden Stoff nur eine endliche meist nur sehr geringe Anzahl weiterer Strukturcharakteristiken, so daß deren Zahl immer eine endliche und gut überschaubare bleibt.

Die Strukturcharakteristiken enthalten außer einer morphologischen Angabe über Atomanordnungen, noch einen Zahlenwert, sie haben also quantitativen Charakter. Ohne Angabe der entsprechenden Mengenverhältnisse ist die Konstitution noch nicht vollständig bestimmt.

Durch die Strukturcharakteristiken ist zwar ein bestimmter Stoff festgelegt, jedoch nicht ein bestimmtes Molekül. Ein Vergleich möge das anschaulich machen: Ein Baukasten enthalte eine Anzahl von Bausteinen. Es wird nun eine Anzahl von Spielregeln gegeben, nach welchen aus diesen Bauwerke errichtet werden. Dann entspricht die Gesamtheit alles dessen was aus diesen Steinen nach den festgelegten Regeln gebaut werden kann, einem bestimmten Stoff. Durch Variationen der Regeln und der Bausteine entstehen weitere Stoffe.

Es ist wichtig, daß der vorgeschlagene neue Konstitutionsbegriff unter bestimmten Voraussetzungen zwanglos in den üblichen Konstitutionsbegriff übergeht. Das tritt dann ein, wenn die Strukturcharakteristiken spezielle Werte annehmen. Hat der Stoff z. B. nur eine Sorte von Grundmolekülen, sind diese nur in einer bestimmten Weise miteinander verbunden und haben alle Makromoleküle das gleiche Molekulargewicht, so resultiert eine bestimmte Strukturformel. Auch bei mehreren Grundmolekülen und Verknüpfungsprinzipien, sofern die Anordnung eine regelmäßige ist, ist eine Strukturformel aufstellbar. Dasselbe gilt für regelmäßig angeordnete Verzweigungen.

Bei der Konstitutionsaufklärung polymolekularer Stoffe kann aus den angeführten Gründen nicht die Aufstellung einer Strukturformel angestrebt werden. Die Konstitution ist geklärt, wenn die oben aufgeführten Strukturcharakteristiken quantitativ angegeben werden können. Dieses Ziel ist heute im allgemeinen noch nicht erreicht, und daher ergibt sich für die analytische Chemie die in theoretischer und praktischer Hinsicht sehr wichtige Aufgabe, quantitative Methoden zur Bestimmung der Strukturcharakteristiken auszuarbeiten.

Es sind bereits beträchtliche Ansätze dazu gemacht worden. Die oben unter 1. angeführten Daten sind heute besonders bei den synthetischen Stoffen bekannt. Die Aufklärung der Verknüpfungsprinzipien (Charakteristik 2) sind durch die Arbeiten Staudingers<sup>10)</sup> und Marvels<sup>11)</sup> an Vinylpolymeren und die Arbeiten Zieglers<sup>12)</sup> am Butadien weitgehend gefördert worden. Es ergab sich dabei in Übereinstimmung mit den in Abschnitt IIa gemachten Ausführungen, daß bei Vinylpolymeren im allgemeinen eine bestimmte Verknüpfungsart weitgehend überwiegt. Es wäre jedoch von großer Bedeutung, wenn auch Methoden gefunden würden, eventuelle abweichende Stellen in den Kettenmolekülen quantitativ zu bestimmen, da sie auf das physikalische und chemische Verhalten von erheblichem Einfluß sein könnten. Die erwähnten Untersuchungen Zieglers sind im Rahmen der hier besprochenen Fragen deshalb von grundsätzlicher Bedeutung, weil sie von vornherein das statistische Aufbauprinzip in Rechnung setzen, insofern, als sie das Verhältnis der 1,2- zur 1,4-Polymerisation und seine Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen erforschten.

Der besonders für die physikalischen Eigenschaften wichtige Verzweigungsgrad wurde bei synthetischen Stoffen bisher nur mit physikalischen Methoden erforscht<sup>13)</sup>. Anzustreben sind hier chemische Methoden, die die Endgruppen der Seitenketten und die Verzweigungsstellen in der Kette quantitativ zu bestimmen erlauben (wie es bisher nur bei Polysacchariden geschehen ist). Bisher können wir bei synthetischen verzweigten Stoffen auf Grund osmotischer und viscosimetrischer Messungen nur ein relatives Maß für die Verzweigung angeben. Als absolutes Maß würde sich am besten die Zahl der Verzweigungsstellen eignen, doch ist diese bisher noch nicht zugänglich (außer bei den erwähnten Polysacchariden).

Die Bestimmung des Polymerisationsgrades bereitet heute, nachdem die Methoden des osmotischen Druckes<sup>14)</sup> und der Ultrazentrifuge<sup>15)</sup> weitgehend ausgearbeitet sind, keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr. Auch über die Verteilung der Molekülgrößen wissen wir heute in einer Reihe von Fällen gut Bescheid<sup>16)</sup>. Schwieriger ist

<sup>10)</sup> W. Staudinger u. A. Steinhöfer, Lieb. Ann. Chem. 517, 35 (1938).

<sup>11)</sup> C. S. Marvel u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 60, 1045 (1938); 61, 3156, 3234, 3244 (1939); 62, 45 (1940).

<sup>12)</sup> K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer, Lieb. Ann. Chem. 542, 90 (1939).

<sup>13)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44, 227 (1939).

<sup>14)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936); Fortschr. d. Chem., Phys. u. Techn. d. makromol. Stoffe 2, 49 (1942).

<sup>15)</sup> Vgl. The Svedberg, Die Ultrazentrifuge, Leipzig 1941.

<sup>16)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); 32, 27 (1936); 47, 155 (1940); G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda 52, 23 (1942).

bei Kondensaten vom Bakelitcharakter die Bestimmung des Kondensationsgrades. Hier, wie auch in anderen Fällen, ist von der Ausarbeitung physikalischer (insbesondere optischer) Methoden viel zu erwarten.

Die Bestimmung der unter (5) angeführten speziellen Strukturcharakteristiken stellen meist einfache Aufgaben der analytischen Chemie dar.

### b) Reproduzierbarkeit polymolekularer Stoffe

Auf Grund dessen, daß in zwei Proben des gleichen polymolekularen Stoffes oft sämtliche Moleküle verschieden sind, könnte man vermuten, daß derartige Stoffe hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften grundsätzlich nicht reproduzierbar seien. Die praktischen Erfahrungen zeigen nun, daß die Reproduzierbarkeit dieser Stoffe tatsächlich sehr viel schwieriger ist, als man es im niedermolekularen Bereich gewohnt ist, daß aber andererseits unter sehr sorgfältiger Einhaltung der Herstellungsbedingungen (besonders der Reinheit der Ausgangsprodukte) eine vollständige Reproduzierbarkeit nicht unmöglich zu sein scheint. Im folgenden soll zunächst gezeigt werden, daß theoretisch trotz der oben erwähnten Bedenken eine vollständige Reproduzierbarkeit möglich ist. Anschließend werden dann die Gründe besprochen, die praktisch die Reproduzierbarkeit erschweren.

Um den Beweis der Reproduzierbarkeit zu erbringen, wollen wir von einem der in Tab. 1 erwähnten Fälle ausgehen, daß ein Stoff etwa  $10^{100}$  gleichberechtigte Isomeriemöglichkeiten besitzt. Ein Gramm eines solchen Stoffes vom Molekulargewicht 100000 enthält dann etwa  $10^{19}$  einzelne Moleküle. Von den im ganzen vorhandenen Möglichkeiten ist also nur etwa der  $10^{80}$ ste Teil realisiert. Die Frage ist nun die: Wenn nur der Zufall die Auswahl dafür trifft, welche Möglichkeiten realisiert werden, werden dann verschiedene Proben desselben Stoffes auf Grund der verschiedenen Auswahl in ihren Eigenschaften voneinander abweichen?

Zur Klärung dieser Frage führen wir für jede Eigenschaft (z. B. Dichte, Härte, Elastizität, Lichtberechnung usw.) eine Koordinate ein, erhalten also, wenn wir 3 Eigenschaften berücksichtigen wollen, ein dreidimensionales cartesisches Koordinatensystem. Jedes mögliche Isomere erhält auf Grund seiner speziellen Eigenschaften in diesem Koordinatensystem einen bestimmten Punkt. Tragen wir alle möglichen  $10^{100}$  Isomeren ein, so erfüllen die Punkte einen begrenzten Raum, denn für jede Eigenschaft wird ein bestimmtes Isomeres einen Minimumwert und irgendein anderes einen Maximumwert haben, während die zu allen übrigen Isomeren gehörenden Punkte dazwischen liegen. Die gesamte Punktmanigfaltigkeit stellt also einen Körper von bestimmten Abmessungen dar, den wir als „Eigenschaftskörper“ bezeichnen wollen. (Dieser hat selbstverständlich bei Berücksichtigung aller Eigenschaften mehr als 3 Dimensionen.) Die

Eigenschaften einer Mischung aller Isomeren sind durch die Koordinaten des Schwerpunktes dieses Eigenschaftskörpers gegeben<sup>17)</sup>.

Wenn nun in einem konkreten Fall nur ein Teil aller möglichen Isomeren realisiert wird, so wird die Anzahl der Punkte vermindert, also die Dichte des Eigenschaftskörpers herabgesetzt. (Die mittlere Dichte des Eigenschaftskörpers ist proportional der Menge des Stoffes.) Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Dichteverminderung allein durch Wirkung des Zufalls in verschiedenen Bereichen des Eigenschaftskörpers in anderer Weise eintreten kann, so daß sein Schwerpunkt verschoben wird. Wegen der großen Anzahl der immer noch vorhandenen Punkte ( $10^{19}$  im Beispiel) ist dieses nun keineswegs anzunehmen, also muß eine strenge Reproduzierbarkeit möglich sein. Umgekehrt können wir in der Praxis immer folgenden Schluß ziehen. Wenn 2 Proben eines nach einem bestimmten Verfahren hergestellten Stoffes in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht übereinstimmen, so kann nicht der Zufall die Auswahl der Isomeren beeinflußt und damit den Schwerpunkt des Eigenschaftskörpers verschoben haben, sondern dieses muß durch eine bisher übersehene physikalische oder chemische Einwirkung geschehen sein. Solche Einwirkungen sind aber wenn sie erst einmal aufgeklärt sind, auch reproduzierbar.

Bei sehr kleinen Mengen eines polymolekularen Stoffes, in welchen nur eine geringe Anzahl von Molekülen vorhanden sind, wird eine gewisse Streuung der Eigenschaften eintreten, die etwa mit den gleichen Methoden erfaßt werden kann, wie die energetischen Schwankungserscheinungen an kleinen Teilchen. Jedoch müßten Mengen von etwa 1 mg noch streng reproduzierbar sein, da in diesen  $10^{15}$ — $10^{16}$  Makromoleküle enthalten sind. Dagegen könnten bei den Teilchen eines feinteiligen Latex Schwankungen der Eigenschaftswerte auftreten.

Die praktische Erfahrung, daß es Schwierigkeiten macht, makromolekulare Stoffe genau zu reproduzieren, hat ihren eigentlichen Grund darin, daß die Strukturcharakteristiken stetig veränderliche Größen sind, so daß von vornherein mehr Möglichkeiten des chemischen Aufbaus vorhanden sind als bei niedermolekularen Stoffen. Im einzelnen ergeben sich daraus folgende, die Reproduzierbarkeit erschwerende Einflüsse:

1. Verunreinigungen und durch Nebenreaktionen entstehende Strukturen werden in die Makromoleküle eingebaut. Bei niedermolekularen Stoffen wird durch die Nebenreaktionen nur die Ausbeute verschlechtert,

---

<sup>17)</sup> Wenn die Eigenschaften des Gemisches nicht einer einfachen Additivitätsregel gehorchen, so ist für sie nicht der Schwerpunkt, sondern ein mit Hilfe einer anderen Rechnung zu erhaltender Punkt maßgebend. Für diesen gelten jedoch die gleichen Betrachtungen wie für den Schwerpunkt.

bei makromolekularen Stoffen werden aber hierdurch die Strukturcharakteristiken quantitativ und unter Umständen auch qualitativ verändert, so daß eine andere Konstitution entsteht<sup>18)</sup>.

2. Bei Polymerisations- und wahrscheinlich auch Polykondensationsreaktionen sind oft äußerst empfindliche Spurenreaktionen für den Gesamtverlauf von ausschlaggebender Bedeutung<sup>19)</sup>. Diese sind nur unter größten und oft nur schwer erfüllbaren Reinheitsbedingungen sicher zu steuern. In diese Kategorie von Störungen gehört auch der Einfluß von spurenweise vorhandenen Beimengungen im Ausgangsprodukt, die eine Vernetzung der Makromoleküle und dadurch eine vollständige Veränderung der Löslichkeitseigenschaften des Reaktionsproduktes herbeiführen<sup>20)</sup>. Es müssen also ganz besondere Reinheitsanforderungen an das Ausgangsprodukt gestellt werden.

3. Bei im Block durchgeführten Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen ist vielfach die Beherrschung der physikalischen Bedingungen des Gesamtsystems sehr schwierig. Bei exothermen Reaktionen ist wegen der Unmöglichkeit zu rühren, die Temperatur im Innern des Reaktionsgemisches oft wesentlich höher als an den Wänden<sup>21)</sup>. Bei Kondensationsreaktionen sind Diffusionsvorgänge von großer Bedeutung (z. B. Ableitung des Reaktionswassers).

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung makromolekularer Stoffe sehr viel exakter eingehalten werden müssen, als man es von der niedermolekularen Chemie her gewohnt ist. Es ist zu erwarten, daß man durch wachsende Experimentierkunst und bessere Beherrschung der technischen Vorgänge allmählich dem Ideal vollkommener Reproduzierbarkeit näher kommen wird. Hierbei würde eine stärkere Ausarbeitung der analytischen Methoden zur Bestimmung der Strukturcharakteristiken sehr wichtige Dienste leisten können, denn die Reaktionsbedingungen beeinflussen unmittelbar den chemischen Bau des Reaktionsproduktes und dadurch erst mittelbar dessen physikalische Eigenschaften.

Wichtige Ansätze liegen in der Richtung vor, daß man durch osmotische und viscosimetrische Messungen Molekulargewicht und Verzweigungsgrad in Abhängig-

<sup>18)</sup> Vgl. H. Staudinger u. O. Nuss, a. a. O. S. 329.

<sup>19)</sup> Vgl. G. V. Schulz, *Kunststoffe* **33** (1943) im Druck.

<sup>20)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda **68**, 1618 (1935); W. Kern, *Kunststoffe* **28**, 257 (1938); Über den Unterschied von Verzweigung und Vernetzung vgl. G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. (B)* **44**, 227 (1939).

<sup>21)</sup> G. V. Schulz u. F. Blaschke, *Z. Elektrochem.* **47**, 749 (1941).

keit von den Reaktionsbedingungen untersucht<sup>23</sup>). Die Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrades gehorcht meist der einfachen, aus der Arrheniusschen Gleichung abgeleiteten Beziehung<sup>23</sup>)

$$(17) \quad \log P = A - \frac{Q}{RT},$$

in welcher  $A$  und  $Q$  Konstanten,  $T$  die Polymerisationstemperatur (im absol. Maß) bedeuten.

Einen sehr aussichtsreichen Versuch in der Richtung, die Abhängigkeit der Verknüpfungsart der Grundmoleküle von der Temperatur zu erforschen, erzielten Ziegler und Mitarbeiter<sup>13</sup>), indem sie das Mengenverhältnis der 1,2- zur 1,4-Addition des Butadiens bei zwei Temperaturen ermittelten. Bezeichnet man den Anteil der 1,2-Bindungen mit  $a_{1,2}$ , den der 1,4-Bindungen mit  $a_{1,4}$ , so gilt für deren Mengenverhältnis, wie ich zeigen konnte<sup>24</sup>)

$$(18) \quad \log \frac{a_{1,2}}{a_{1,4}} = \log \alpha - \frac{\varepsilon}{RT},$$

wobei  $\alpha$  und  $\varepsilon$  Konstanten sind. Für die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses beliebiger Strukturcharakteristiken von der Temperatur sind allgemein Beziehungen der Art, wie die Gleichungen (17) und (18) zu erwarten.

Die verhältnismäßig wenigen Ansätze, welche bisher in dieser Richtung gemacht worden sind, zeigen, daß noch eine sehr große Arbeit zu leisten ist, bis wir die Abhängigkeit der Konstitution von den Reaktionsbedingungen theoretisch und praktisch beherrschen. Der Fortschritt wird zu einem sehr erheblichen Teil von der Ausarbeitung verbesserter analytischer Methoden abhängen.

#### IV. Synthetische Stoffe und Naturstoffe

Zwischen den vorangehend beschriebenen synthetischen Stoffen und den makromolekularen Stoffen, die in der Natur vorkommen, scheinen sehr große Unterschiede zu bestehen. Die löslichen Eiweißstoffe<sup>25</sup>) und ein Teil der nativ vorkommenden Polysaccharide<sup>26</sup>), auch Guttapercha aus *Evonymus*<sup>27</sup>), haben ein einheitliches Molekulargewicht. Ferner zeigen die Proteine nach den bekannten Untersuchungen von Kossel, Waldschmidt-Leitz sowie Bergmann eine regelmäßige Anordnung der Aminosäurereste, die sich auch röntgenographisch im Auftreten langer

<sup>23</sup>) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39**, 246 (1938); G. V. Schulz, ebenda **44**, 227 (1939); H. Staudinger u. H. J. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] **162**, 148 (1943). — Vgl. auch K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, Lieb. Ann. Chem. **511**, 13 (1934).

<sup>24</sup>) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34**, 187 (1936); G. V. Schulz, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **17**, 367 (1938).

<sup>25</sup>) G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1766 (1941).

<sup>26</sup>) Vgl. The Svedberg, Die Ultrazentrifuge, Leipzig 1941.

<sup>27</sup>) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 13 (1940).

<sup>28</sup>) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157** 19 (1940).

Perioden äußert. Auch das Cellulosemolekül hat einen derart langperiodischen Aufbau<sup>28)</sup>.

Indessen zeigen andere Naturstoffe eine deutliche Streuung in ihren charakteristischen Eigenschaften. Von den Reservopolysacchariden ist nach Fraktionierversuchen das Mannan im Molekulargewicht etwa so einheitlich wie ein synthetischer Stoff<sup>29)</sup>. Bei der Stärke scheint nach Versuchen mit der Ultrazentrifuge das gleiche der Fall zu sein. Praktisch von großer Bedeutung ist es, daß abgebaute und chemisch behandelte Naturstoffe meist hinsichtlich des Polymerisationsgrades<sup>30)</sup> und anderer Strukturcharakteristiken polymolekular sind. Hierzu gehört z. B. die Cellulose mit ihren Derivaten und die Gelatine. Somit ist auch auf viele Naturstoffe und von ihnen abgeleitete Verbindungen der erweiterte Konstitutionsbegriff anzuwenden.

In der niedermolekularen Chemie war es von großer Bedeutung für die Aufklärung der Naturstoffe, daß man zunächst die Konstitutionsbestimmung und die Darstellung vieler synthetischer Stoffe zu beherrschen lernte. Auch für die Erkenntnis der makromolekularen Naturstoffe wird die immer bessere Beherrschung der synthetischen Stoffe eine wichtige und unentbehrliche Grundlage abgeben. Ob allerdings die Beziehungen zwischen Naturstoffen und Kunststoffen im makromolekularen Bereich so eng wie im mikromolekularen sind, wird erst die Zukunft lehren. Die große Regelmäßigkeit im Aufbau der Proteine und anderer nativer Stoffe weist vielleicht darauf hin, daß in der Natur beim Aufbau der makromolekularen Stoffe Vorgänge und Gesetzmäßigkeiten im Spiel sind<sup>28)</sup>, deren Kenntnis uns zur Zeit noch verschlossen ist.

---

<sup>28)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 52, 23 (1942).

<sup>29)</sup> E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 155, 241 (1940).

<sup>30)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932.