

PROTOPLASMATOLOGIA HANDBUCH DER PROTOPLASMAFORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

L. V. HEILBRUNN UND F. WEBER
PHILADELPHIA GRAZ

BAND I

1

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE
UND IHRE BEDEUTUNG
FÜR DIE PROTOPLASMAFORSCHUNG

VON

HERMANN STAUDINGER UND MAGDA STAUDINGER
FREIBURG, BREISGAU

PROTOPLASMATOLOGIA

HANDBUCH DER PROTOPLASMAFORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

L. V. HEILBRUNN UND F. WEBER

PHILADELPHIA

GRAZ

MITHERAUSGEBER

W. H. ARISZ-GRONINGEN · H. BAUER-WILHELMSHAVEN · J. BRACHET-
BRUXELLES · H. G. CALLAN-ST. ANDREWS · R. COLLANDER-HELSINKI ·
K. DAN-TOKYO · E. FAURÉ-FREMIET-PARIS · A. FREY-WYSSLING-ZÜRICH ·
L. GEITLER-WIEN · K. HÖFLER-WIEN · M. H. JACOBS-PHILADELPHIA ·
D. MAZIA-BERKELEY · A. MONROY-PALERMO · J. RUNNSTRÖM-STOCKHOLM ·
W. J. SCHMIDT-GIESSEN · S. STRUGGER-MÜNSTER

BAND I

GRUNDLAGEN

I

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE UND IHRE BEDEUTUNG
FÜR DIE PROTOPLASMAFORSCHUNG



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1954

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

OHNE AUSDRÜCKLICHE GENEHMIGUNG DES VERLAGES IST ES AUCH NICHT GESTATTET,
DIESES BUCH ODER TEILE DARAUS AUF PHOTOMECHANISCHEM WEGE (PHOTOKOPIE, MIKROKOPIE)
ZU VERVIELFÄLTIGEN.

COPYRIGHT 1954 BY SPRINGER-VERLAG IN VIENNA.

PRINTED IN AUSTRIA.

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE PROTOPLASMAFORSCHUNG

VON

PROF. DR. PHIL., DR.-ING. E. H., DR. RER. NAT. H. C., DR. [C] H. C.

HERMANN STAUDINGER

FREIBURG, BREISGAU

UND

DR. PHIL., MAG. RER. NAT.

MAGDA STAUDINGER

FREIBURG, BREISGAU

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1954

Protoplasmatologia

I. Grundlagen

1. Die makromolekulare Chemie
und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung

Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung

Von

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Dr. rer. nat. h. c., Dr. [C] h. c. HERMANN STAUDINGER
Freiburg/Br.

und

Dr. phil., Mag. rer. nat. MAGDA STAUDINGER, Freiburg/Br.

400. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹

Mit 27 Textabbildungen

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| Einleitung | 2 |
| 1. Makromoleküle | 2 |
| 2. Die makromolekularen organischen Verbindungen | 6 |
| a) Die einzelnen Gruppen der makromolekularen Stoffe | 6 |
| b) Allgemeines zur Konstitutionsaufklärung organischer Stoffe | 9 |
| c) Synthetische Produkte als Modelle der Naturstoffe | 10 |
| d) Naturprodukte | 16 |
| 3. Makromoleküle als Molekülkolloide | 20 |
| a) Kolloide Lösungen | 20 |
| b) Die Größe der Makromoleküle | 21 |
| c) Die einzelnen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts makro- molekularer Stoffe | 26 |
| d) Die Gestalt der Makromoleküle | 36 |
| 4. Makromoleküle zwischen gelöstem und festem Zustand | 39 |
| a) Unbegrenzte und begrenzte Quellung, Gellösungen, Sollösungen | 39 |
| b) Inklusion | 43 |
| 5. Makromoleküle im festen Zustand | 46 |
| a) Fester Zustand und Kristallbau | 46 |
| b) Übermolekulare Strukturen | 52 |
| 6. Makromoleküle und lebende Substanz | 61 |
| Literatur | 68 |

¹ 599. Mitt. vgl. Z. Naturforschung 1954 (im Druck).

Einleitung

Die Bedeutung der makromolekularen Chemie für die Protoplasmaforschung liegt darin, daß die Existenz des Protoplasmas durch die von Makromolekülen überhaupt erst ermöglicht ist. Mit dem Nachweis ihrer Existenz stellt sich sogleich die Frage nach ihrer chemischen Konstitution und die weitere nach ihrem Zusammenspiel mit den übrigen Bestandteilen des Protoplasmas. Will man aber Aussagen machen über die kompliziertesten chemischen Verbindungen, die in der Natur anzutreffen sind und zu denen die des Protoplasmas gehören, so wird dieses Beginnen dadurch erleichtert und auf gesicherte Grundlagen gestellt, daß man sich erst einmal darüber orientiert, was bei einfachen makromolekularen organischen Verbindungen vorgeht und wie die Eigenschaften derselben durch ihre chemische Konstitution bedingt sind. Da Proteine, Nucleinsäuren, Polysaccharide und andere Produkte der Zelle makromolekulare Stoffe sind, so erscheint es daher zweckmäßig, neben einer direkten chemischen Untersuchung dieser Stoffe auch einfache synthetische makromolekulare Verbindungen auf Eigenschaften hin zu untersuchen, die für das stoffliche Geschehen der Zelle in Frage kommen. Nach Untersuchungen, die sich jetzt über mehr als drei Jahrzehnte erstrecken, sind Quellungsfähigkeit, kolloides Verhalten, topochemische Reaktionsfähigkeit, Einfluß kleinster Substanzspuren u. a. an synthetischen makromolekularen Stoffen als Faktoren ihrer makromolekularen Konstitution erkannt worden. So hat diese Arbeitsweise an „Modellsubstanzen“ manche Aufklärung gebracht, mit deren Hilfe ähnliche Eigenschaften der Naturstoffe deutbar wurden. Dabei war die chemische Konstitution solcher Stoffe dank ihrer Zugänglichkeit durch Synthese bekannt. Hingegen ist noch bei keinem makromolekularen Naturprodukt seine Konstitution mit derselben Genauigkeit aufgeklärt, wie es heute bei niedermolekularen Naturstoffen die Regel ist und wie sie für mehr als $\frac{1}{2}$ Million niedermolekularer organischer Verbindungen mit allen Details angegeben werden kann.

Durch diese Kenntnis der Modellsubstanzen und an Hand der an ihnen ausgebildeten Methoden ergeben sich heute neue gangbare Wege zur Aufklärung des komplizierten Baues der makromolekularen Naturprodukte. Es ist deshalb im nachfolgenden unternommen worden, solche Erfahrungen und Methoden darzulegen, trotzdem die meisten geschilderten Stoffe nicht direkt mit dem Protoplasma zu tun haben. Diese Tatsachen sollen aufzeigen, welche Eigenschaften der makromolekularen Stoffe der lebenden Natur zur Verfügung stehen für ihr ungeheuer mannigfaltiges, chemisch und physikalisch überaus kompliziertes Lebensspiel.

1. Makromoleküle

Das Leben einer Zelle beruht letzten Endes auf chemischen Prozessen. Wachstum und Teilung, spezifische Entwicklung, Übernahme und Tragen bestimmter Funktionen — alle diese Manifestationen des Lebens sind an außerordentlich mannigfaltige chemische Vorgänge gebunden. Seit dem

Beginn organisch chemischer Arbeit hat man immer wieder versucht, den einen oder anderen dieser Prozesse in chemischer Hinsicht aufzuklären, wie z. B. Atmung und Gärung; es ist auch gelungen, eine ganze Anzahl von Vitaminen, Hormonen und anderen im lebendigen Geschehen wichtigen Stoffen zu synthetisieren. Aber das eigentliche lebendige Substrat entzog sich bisher einer genauen chemischen Konstitutionsaufklärung.

Vor allem durch die bahnbrechenden Arbeiten Emil Fischers ist bekannt, daß die Hauptbestandteile der lebendigen Substanz, die Proteine, aus Aminosäuren zusammengesetzt sind, die zu Polypeptidketten gebunden sind. Ein analoger Aufbau aus kleinen Molekülen, nämlich der Glukose, wurde für wesentliche Polysaccharide, wie Cellulose, Stärke und Glycogen, aufgefunden. Aber die damals ausgebildeten Methoden der organischen Chemie reichten nicht aus, um so sonderbare Eigenschaften dieser Stoffe zu erklären, wie die kolloide Natur ihrer Lösungen und deren Veränderlichkeit, ihre Elastizität, das Faserbildungsvermögen usw. Auf Grund der festgestellten Zusammensetzung aus zahlreichen kleinen Einzelmolekülen bezeichnete man diese Stoffe als hochmolekular oder hochpolymer, ohne etwas über ihr Molekulargewicht sagen zu können. Die Annahme Emil FISCHERS (1913), daß diese Substanzen ein Molekulargewicht von höchstens 5000 hätten, blieb lange Zeit vorherrschend. Daher glaubte man, die weitere Bearbeitung der auffallenden Eigenschaften dieser Stoffe der Kolloidik überlassen zu müssen.

Erst vor ca. 3 Jahrzehnten ergab sich — zunächst an einfachen Verbindungen, und zwar an Kohlenwasserstoffen (H. STAUDINGER u. J. FRITSCHI 1922) und dann den Polyoxymethylenen (H. STAUDINGER u. M. LÜTHY 1925), daß organische Verbindungen Molekulargewichte von weit über 5000 haben können und daß auch Moleküle von sehr hochpolymeren Produkten nach den Gesetzen der Kekulé'schen Strukturlehre aufgebaut sind (H. STAUDINGER 1920, 1926). Die besonderen Eigenschaften, durch welche sich diese Stoffe von den gewöhnlichen niedermolekularen Stoffen unterscheiden, sind bedingt durch die Größe und Gestalt ihrer Moleküle. Diese Erkenntnis führte dazu, solche Moleküle als Makromoleküle (H. STAUDINGER u. J. FRITSCHI 1922, H. STAUDINGER 1924) zu bezeichnen und nach neuen Methoden zu suchen, mit deren Hilfe ihre Konstitution ermittelt werden konnte, da dies mit den bis dahin allein bekannten nicht möglich war.

Die Existenz solch großer Moleküle hängt mit der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs mit sich selbst und wenigen anderen Atomen, wie Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen, zusammen, die nach den Gesetzmäßigkeiten der Kekulé'schen Strukturlehre zu Molekülen des verschiedensten Baues und der verschiedensten Größe verbunden werden können. Im Hinblick auf die lebende Substanz ist die Existenz von Molekülen solcher Dimensionen eine unbedingte Notwendigkeit; denn die Hauptmenge der organischen Substanz setzt sich aus Verbindungen zusammen, an denen im wesentlichen die genannten vier Atomarten beteiligt sind. Um also hier zu der notwendigen Mannigfaltigkeit der Stoffe zu gelangen, müssen diese vier Atomarten sehr verschiedene Moleküle bil-

den, was wiederum nur möglich ist, wenn sehr viele Atome im Einzelfall verwandt werden. Dies erhellt aus folgendem Beispiel: während man mit 10 Backsteinen und etwas Glas, Eisen und Holz nicht viel anfangen kann, kann mit ca. 50.000 Baustücken ein Haus erstellt werden, und zwar mit derselben Menge Material ganz verschiedene Häuser, denn mit solchen Mengen von Baustücken können eben ganz verschiedene Baupläne verwirklicht werden. Welche Anzahl von Bauplänen hier in Frage kommt, zeigt folgende Betrachtung.

Eine Eigentümlichkeit der organischen Verbindungen ist ihre Fähigkeit, Isomere zu bilden, also Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Bauplans. Dies ist bereits bei den Paraffinen zu beobachten, in deren homologer Reihe die Zahl der Isomeren mit steigender Zahl der sie zusammensetzenden Grundmoleküle (CH_2) stark anwächst.

Tabelle 1. *Isomere Paraffine.*

| | Molekulargewicht | Zahl der isomeren Paraffine |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------|
| CH_4 | 16 | 1 Methan |
| C_3H_8 | 44 | 1 Propan |
| C_4H_{10} | 58 | 2 Butane |
| C_6H_{14} | 86 | 5 Hexane |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | 142 | 75 Dekane |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | 212 | 2 513 Pentadekane |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | 282 | 21 585 Eikosane |
| $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ | 1 402 | etwa 10^{10} |
| $\text{C}_{1000}\text{H}_{2002}$ | 14 002 | $> 10^{20}$ |

Diese Zahlen werden naturgemäß viel größer bei Molekülen, die aus verschiedenen Grundmolekülen zusammengesetzt sind, wie z. B. die Polypeptide: man kann aus den 20 bekannten Aminosäuren $2,4 \cdot 10^{18}$ isomere Polypeptide herstellen.

Tabelle 2. *Isomere Polypeptide.*

| | Molekulargewicht *) | Zahl der isomeren Polypeptide |
|---------------|---------------------|-----------------------------------|
| 2 Aminosäuren | ca. 240 | 2 Dipeptide |
| 5 .. | .. 360 | 6 Tripeptide |
| 4 .. | .. 480 | 24 Tetrapeptide |
| 6 .. | .. 760 | 720 Hexapeptide |
| 8 .. | .. 920 | $4,0 \cdot 10^4$ Octapeptide |
| 10 .. | .. 1200 | $3,6 \cdot 10^6$ Dekapeptide |
| 20 .. | .. 2400 | $2,4 \cdot 10^{18}$ Eikosapeptide |

*) Das mittlere Molekulargewicht eines Aminosäurerestes wird zu 120 angenommen.

Das Molekulargewicht der Polypeptide der Tab. 2 ist dabei aber noch nicht von der Größenordnung der wichtigen makromolekularen Proteine. Um diese zu erreichen, müßte man Polypeptide aus Hunderten oder Tau-

senden von Aminosäureresten aufbauen. Nimmt man dabei an, daß am Aufbau eines Proteins aus 1000 Aminosäureresten 20 verschiedene Aminosäuren beteiligt sind, so errechnet sich für diesen Fall eine Zahl der Isomeren von 10^{1278} . Ihre Größe wird dadurch veranschaulicht, daß die Zahl der Wassermoleküle in den Meeren der Erde bei einer Annahme ihres Volumens zu 1300 Millionen km^3 und auf Grund der Tatsache, daß in 18 g $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle Wasser vorliegen, nur $4 \cdot 10^{46}$ Moleküle beträgt!

So ergibt sich bereits aus dieser Zahl Isomerer, welche unbegrenzten Möglichkeiten der organischen Natur geboten sind durch die Tatsache der Existenz von Makromolekülen. Dabei ist Isomerie nur eine der verschiedenen Variationsmöglichkeiten makromolekularer Architektonik. Auf die weiteren wird noch genauer einzugehen sein (vgl. Abschnitt 5 d und 5 b).

Diese ungeheure Zahl von organischen Verbindungen ist nur in einem geringen Temperaturintervall existenzfähig, welches um so enger ist, je komplizierter die organischen Verbindungen gebaut sind. So verändern sich Proteine bei 100°C tiefgreifend; bei 500°C sind nur noch relativ einfach gebaute Verbindungen beständig. Komplizierte makromolekulare Naturstoffe sind nur in einem ganz beschränkten Temperaturgebiet anzutreffen. Ihre Beständigkeit beruht dabei auf der merkwürdig großen Reaktionsträgheit ihrer Moleküle, die bei Paraffinkohlenwasserstoffen besonders ausgeprägt ist. So sind z. B. so stark exotherme Systeme, wie Paraffinkohlenwasserstoff und Luftsauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur ganz stabil; durch Eintritt von Substituenten gewinnen Kohlenwasserstoffmoleküle die Fähigkeit, Umsetzungen an einzelnen reaktionsfähigen Stellen einzugehen. Diese Kombination von großer Stabilität des Molekülgerüsts mit Reaktionsfähigkeit an bestimmten Stellen desselben ist charakteristisch für die gesamte organische Chemie. Sie ist es, die schließlich auch die Lebensprozesse ermöglicht.

Wie bei den niedermolekularen organischen Produkten, so kennt man auch bei den makromolekularen homöopolare und heteropolare Verbindungen, ferner organische Stoffe mit Hydroxyl- und Aminogruppen, nur daß die bereits bei niedermolekularen Stoffen dadurch bedingte Mannigfaltigkeit bei den makromolekularen noch sehr viel größer wird.

Dabei werden als makromolekulare organische Verbindungen solche bezeichnet, die als untere Grenze etwa 1500 Atome in ihrem Molekül gebunden enthalten; denn von dieser Größe der Moleküle an haben die Lösungen organischer Stoffe kolloide Eigenschaften: ihre Moleküle diffundieren langsam und können im Dialysator von kleinen Molekülen niedermolekularer Stoffe abgetrennt werden. Von dieser Molekülgröße an unterscheiden sich weiterhin Stoffe mit n C-Atomen von solchen mit $n + 1$ C-Atomen in ihren Molekülen praktisch nicht mehr in ihren physikalischen Eigenschaften, so daß ein Gemisch solcher Stoffe nach den in der niedermolekularen Chemie üblichen Methoden nicht mehr zu trennen ist. Solche Moleküle haben den Charakter von Kolloidteilchen; sie können sich infolge ihrer Größe überhaupt nicht anders als kolloid lösen (H. STAUDINGER 1929 a). Sie zeigen ferner auch im festen Zustand Eigenschaften, die bei niedermolekularen Produkten unbekannt sind, wie z. B. besondere Zähigkeit oder elastische Eigen-

schaften, die Fähigkeit, Fasern zu bilden und anderes mehr. Von dieser Größe an spielt auch die Gestalt der Moleküle vor allem für physikalische Eigenschaften eine große Rolle, worauf später noch eingegangen wird (vgl. Abschnitt 3 d). Daher ist eine Abtrennung dieser Stoffe von der niedermolekularen organischen Chemie notwendig, weil außer deren Methoden noch weitere, neue zu ihrer Bearbeitung notwendig sind. So ist die makromolekulare Chemie als eigener Zweig der organischen Chemie zu behandeln, obwohl die makromolekularen Stoffe systematisch aus den niedermolekularen herauswachsen und allenthalben durch Übergänge mit diesen verbunden sind. Einige charakteristische Unterschiede bei organischen Naturprodukten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Unterschiede zwischen niedermolekularen und makromolekularen Naturstoffen.

| | Niedermolekular | Makromolekular |
|--------------------------------|----------------------|---|
| Molekulargewicht | < 10.000 | > 10.000 |
| Zahl der Atome im Molekül . | < 1.500 | > 1.500 |
| Die reinen Stoffe sind | einheitlich | Einheitlichkeit unsicher, meist polymolekular |
| Lösungen | normal, dialysierbar | kolloid, nicht dialysierbar |
| Flüchtigkeit | zum Teil flüchtig | nicht flüchtig |
| Einfluß der Molekülgestalt . . | gering | groß |
| Synthese | durchführbar | bisher nicht durchgeführt |

2. Die makromolekularen organischen Verbindungen

a) Die einzelnen Gruppen der makromolekularen Stoffe

Mit fortschreitender Kenntnis des makromolekularen Aufbaues hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die makromolekularen Naturprodukte von den synthetischen makromolekularen Stoffen getrennt zu behandeln. In der niedermolekularen Chemie ist das nicht notwendig: denn sehr viele niedermolekulare Naturprodukte sind heute vollsynthetisch zugänglich und weisen in bezug auf ihren Aufbau keine Besonderheiten gegenüber den übrigen organischen Verbindungen auf. Die makromolekularen Naturprodukte sind dagegen bisher durch eine übersichtliche Synthese, wie sie Emil FISCHER (1906) vorschwebte, nicht zu erhalten gewesen. Weiter weisen sie Besonderheiten in ihrer Konstitution auf, wie z. B. bestimmte Periodizitäten im Aufbau, die bei vollsynthetischen Produkten in dieser Weise nicht anzutreffen sind.

Die vollsynthetischen makromolekularen Stoffe, die sich aus kleinen Molekülen durch Aneinanderreihung derselben aufbauen lassen, spielen heute in der Technik als Kunst- und Faserstoffe, synthetische Kautschuke

(Buna) usw. eine große Rolle. Auch makromolekulare Naturprodukte können zu technisch wertvollen Produkten umgewandelt werden, wie z. B. in Zellstoff, vulkanisiertem Kautschuk, Cellulosenitrat, Galalith u. a. Diese Produkte können als halbsynthetische makromolekulare Stoffe bezeichnet werden.

Während man von niedermolekularen Naturprodukten Vertreter des verschiedensten Baues kennt, sind von makromolekularen nur wenige Bautypen bekannt, von denen die wichtigsten in Tab. 4 genannt sind. Die für

Tabelle 4. Einteilung der makromolekularen Stoffe.

I. Naturstoffe:

1. Kohlenwasserstoffe: Kautschuk, Guttapercha, Balata
2. Polysaccharide: Cellulosen, Stärken, Glycogene, Inuline, Xylane, Mannane, Pektine, Polyuronsäuren, Algin säuren, Chitine etc.
3. Polynucleotide (Nucleinsäuren)
4. Proteine und Enzyme
5. Lignine und Gerbstoffe (bilden einen Übergang von den niedermolekularen zu den makromolekularen Stoffen)

II. Umwandlungsprodukte von Naturstoffen (halbsynthetische Stoffe): vulkanisierter Kautschuk, Zellwolle, Cellophan, Cellulosenitrat, Leder, Lanital, Galalith etc.

III. Synthetische Stoffe:

Kunststoffe (Polyplaste) entstanden durch:

Polymerisation: Buna, Polystyrol, Polymethacrylester (Plexiglas) etc.

Polykondensation: Bakelit, Perlon, Nylon, Terylen etc.

Polyaddition: Polyurethan etc.

das lebendige Geschehen notwendigen chemischen Reaktionen lassen sich offenbar mit Verbindungen dieser wenigen Bautypen erreichen. Die Mannigfaltigkeit, die vom Leben benötigt wird, wird anscheinend durch Variation innerhalb der Makromoleküle, vor allem bei den Proteinen erreicht. Was hierbei allein schon an Isomerie möglich ist, ist in Tab. 2 dargestellt.

Niedermolekulare Bestandteile der Pflanzen- und Tierstoffe, wie z. B. Farbstoffe, Zucker usw., lassen sich in der Regel durch Extraktion mit Lösungsmitteln oder durch Destillation, wie z. B. ätherische Öle, gewinnen. Die von der Natur erzeugten Moleküle können auf diese Art unverändert im Laboratorium erhalten werden. Bei der Isolierung makromolekularer Naturprodukte läßt es sich dagegen nicht ohne weiteres sagen, ob man schließlich den unveränderten Stoff isoliert hat; denn diese Stoffe liegen in der Natur in keinem Fall rein vor, sondern stets vermischt oder verbunden, wie z. B. Naturstoffe der Gruppen 1, 2 und 3 der Tab. 4 mit Proteinen. Bei der Abtrennung und Isolierung ist es schwer zu beurteilen, z. B. in vielen Fällen bei Proteinen, inwiefern man den gewünschten Stoff unverändert erhält. Es ist bekannt, daß z. B. die Cellulose des Holzes bei ihrer Isolierung in der Technik stets abgebaut wird und man immer nur Gemische von Polymerhomologen erhält. Als solche werden Substanzen gleichen Baues, aber verschiedenen Polymerisationsgrades bezeichnet (H. STAUDINGER 1929 b). Die Anzahl der Grundmoleküle im Makromolekül wird als Poly-

merisationsgrad desselben bezeichnet, und zwar als Durchschnittspolymerisationsgrad DP oder mittlerer Polymerisationsgrad \bar{P} (G. V. SCHULZ 1935; vgl. Zusammenfassung bei H. STAUDINGER 1950, S. 58).

Dagegen hat die Untersuchung von Proteinen, besonders einer Anzahl von Sphäroproteinen in der Ultrazentrifuge durch The SVEDBERG und Mitarbeiter (1926) ergeben, daß dies monodisperse Stoffe sind. Viele derselben können auch kristallisiert erhalten werden, woraus in Analogie zu niedermolekularen Verbindungen geschlossen wurde, daß sie einheitliche Stoffe sind. Möglicherweise hat eine Reihe weiterer makromolekularer Naturstoffe, wie z. B. native Cellulose oder Guttapercha, ebenfalls eine einheitliche Molekülgröße, da solche Stoffe, unter sehr vorsichtigen Bedingungen isoliert, nur eine geringe Polymolekularität aufweisen. Es kann allerdings aus der Tatsache der Gleichheit oder annähernden Gleichheit der Größe derartiger Makromoleküle noch nicht auf eine genau gleiche Konstitution derselben geschlossen werden: denn Erfahrungen in der niedermolekularen Chemie zeigen, daß z. B. Fette, Öle, Terpene oder Alkaloide in der Natur als Gemische ähnlich gebauter, annähernd gleich großer Moleküle vorkommen. Das gut kristallisierte Carotin, ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}$, ist in der Regel ein Gemisch von Isomeren. So muß immer wieder in jedem einzelnen Fall untersucht werden, ob und was für Makromoleküle vorliegen. Ist es dann gelungen, das Molekulargewicht und den Grad etwaiger Polymolekularität festzustellen, so ist damit die genaue Konstitutionsaufklärung noch nicht beendet, da hierzu die Kenntnis aller im Makromolekül vereinigten Gruppierungen und ihrer Bindungsverhältnisse erforderlich ist.

Die synthetischen makromolekularen Stoffe sind heute in großer Anzahl durch Polymerisation (H. STAUDINGER 1920), Polykondensation (W. H. CAROTHERS 1929) und Polyaddition (O. BAYER 1947) aus ein und demselben oder mehreren verschiedenen Grundmolekülen zugänglich. Da diese Prozesse sich in der mannigfaltigsten Weise variieren lassen, erhält man so die verschiedensten Kunst- und Faserstoffe. Einige davon sind in Tab. 4 genannt. So kennt man hier von vornherein sehr viel mehr verschiedene Verbindungstypen als bei den makromolekularen Naturprodukten, und es steht im Prinzip nichts dagegen, daß nicht auch makromolekulare Nitrokörper, Azo- und Diazoverbindungen usw., die in der Natur nicht vorkommen, sich gewinnen lassen werden wie in der niedermolekularen Chemie.

Die Kenntnis der Konstitution solcher synthetischer Produkte wird dadurch wesentlich erleichtert, daß man ihre Grundmoleküle kennt. Man hat deren Bindungsart in den Makromolekülen zu bestimmen und weiter ihren mittleren Polymerisationsgrad. In günstigen Fällen, bei nicht zu hohem Polymerisationsgrad, lassen sich die Endgruppen von solchen synthetischen Makromolekülen ermitteln, wie z. B. bei den Polyamiden oder Polyestern.

Die kolloiden Lösungen der synthetischen makromolekularen Stoffe sind sämtlich polydispers, d. h. in diesem Fall polymolekular. Diese Polymolekularität (G. V. SCHULZ 1938) beruht darauf, daß es bei all diesen synthetischen Prozessen unmöglich ist, Makromoleküle einer einheitlichen Größe

herzustellen; es entstehen vielmehr dabei immer Gemische von Molekülen gleichen Baues, aber verschiedener Größe (H. STAUDINGER 1926). Haben die so erhaltenen Makromoleküle ein einheitliches Bauprinzip, so handelt es sich um polymereinheitliche Stoffe. Verläuft die Polymerisation aber verschiedenartig, so erhält man polymerisomere Gemische. Über den Anteil größerer und kleinerer Moleküle in diesen Gemischen erhält man durch Fraktionierung derselben ein Urteil (G. V. SCHULZ 1935; G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN 1937). Wenn man dann auf Grund der letzteren die Verteilungsfunktion von Polymerhomologen (G. V. SCHULZ 1936) in dem Gemisch bestimmt, so läßt sich ein solches makromolekulares Produkt mit annähernd der gleichen Genauigkeit beschreiben wie ein einheitlicher niedermolekularer Stoff.

b) Allgemeines zur Konstitutionsaufklärung organischer Stoffe

Zur Konstitutionsaufklärung eines niedermolekularen organischen Stoffes wird so vorgegangen, daß derselbe nach seiner Gewinnung in reiner Form der Elementaranalyse unterworfen wird. Auf Grund dieser und ferner der Molekulargewichtsbestimmung wird die Bruttoformel der Verbindung ermittelt; dann wird durch chemische Reaktionen die Bindungsart der Atome im Molekül aufgeklärt und so seine Strukturformel festgestellt. Den Abschluß bildet in vielen Fällen eine übersichtliche Synthese des betreffenden Naturstoffes aus kleinen Molekülen bekannter Konstitution.

Das wesentliche Vorgehen bei dieser Konstitutionsaufklärung besteht also darin, daß man niedermolekulare organische Stoffe entweder durch Verdampfen oder in der Regel durch Lösen in kleinste Teilchen zerlegt und dann nach den bekannten Methoden die Größe dieser Teilchen im Gaszustand oder in Lösung ermittelt. Diese Teilchen sind in der niedermolekularen Chemie in der Regel mit Molekülen identisch, aber in gewissen Fällen können sie auch Doppelmoleküle sein, wie z. B. im Dampf der Essigsäure nahe dem Siedepunkt oder in Lösungen der Fettsäuren, wie der Palmitinsäure in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. In diesen Fällen ist es in der Regel leicht, durch Überführung in Derivate zu entscheiden, ob die Teilchen Moleküle oder solche Assoziationen sind.

Bei der Konstitutionsaufklärung makromolekularer Verbindungen ist im Prinzip derselbe Weg einzuschlagen; es ist also die Größe und der Aufbau der kleinsten Teilchen zu bestimmen. Bei makromolekularen Verbindungen kommen dabei nur Lösungen in Betracht, denn Makromoleküle im gasförmigen Zustand sind nicht bekannt. Nun können aber makromolekulare Stoffe infolge ihrer Molekülgröße nur kolloide Lösungen liefern. So handelt es sich bei ihnen um die Bestimmung des Aufbaus von Kolloidteilchen. Diese Frage wurde lange Zeit stark diskutiert und verschieden beantwortet.

Als um die Jahrhundertwende durch die Arbeiten von F. KRAFFT (1894) bekannt wurde, daß niedermolekulare Stoffe bekannten Baues, wie die Seifen, in Wasser kolloide Lösungen liefern, nahm man an, daß auch bei anderen organischen Stoffen gleiche Verhältnisse eintreten können und daß

beim Kautschuk (C. HARRIES 1919, R. PUMMERER 1927) oder den Polysacchariden (P. KARRER 1920, 1921, 1925, M. BERGMANN 1925/26) kleine Moleküle sich zu größeren, kolloidlöslichen Aggregaten zusammenlagern. In Anlehnung an frühere Vorstellungen des Züricher Botanikers G. NÄGELI (1877) wurden solche Kolloidteilchen als Micellen bezeichnet (P. KARRER 1925). Es war dies im Grunde ein Versuch, die Wernersche Koordinationslehre auch auf dieses noch undurchsichtige Gebiet der organischen Chemie zu übertragen.

Diese erste Micellartheorie wurde später von K. H. MEYER und H. MARK (1928) abgeändert, nachdem hauptsächlich an synthetischen Produkten die Existenz von langen Fadenmolekülen nachgewiesen war. Sie nahmen an, daß die Micellen z. B. der Cellulose aus Bündeln von 40 bis 60 Hauptvalenzketten aufgebaut seien, deren jede 30 bis 50 Glukosereste enthält, die durch starke Micellarkräfte zusammengehalten würden. Ähnliche Vorstellungen wurden für Proteine entwickelt. Tatsächlich ergab sich aber durch Methoden, die später geschildert werden, daß die Kolloidteilchen in vielen dieser Lösungen die Makromoleküle selbst sind.

Bei einer ganzen Reihe von Stoffen, die heute als makromolekular angesprochen werden, so z. B. beim Keratin des Horns oder der Haare, besteht bisher keine Möglichkeit, dieselben ohne chemischen Abbau in Lösung zu bringen. Auf Grund ihrer Eigenschaften nimmt man bei diesen nur im festen Zustand bekannten Stoffen einen Aufbau aus Makromolekülen an; aber das Molekulargewicht derselben läßt sich nicht bestimmen. Dies gilt für alle Fälle, in denen solche „einaggregatige“ Stoffe (H. STAUDINGER, R. SIGNER und Mitarbeiter 1929) vorliegen, denen man in der makromolekularen Chemie häufiger begegnet. Allerdings dürfen nicht alle unlöslichen Stoffe ohne weiteres als makromolekular bezeichnet werden; denn es gibt auch relativ niedermolekulare Stoffe, für die noch kein Lösungsmittel gefunden worden ist, in deren Konstitution man aber durch Überführung in lösliche Derivate eindringen konnte, wie z. B. bei den Aminoplasten (H. STAUDINGER und Mitarbeiter 1953).

c) Synthetische Produkte als Modelle der Naturstoffe

Bei Beginn der Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Naturstoffe, die auf dem Wege der schrittweisen Synthese nicht erhältlich sind, war es von Bedeutung, daß makromolekulare Verbindungen synthetisch zugänglich waren, welche ähnliche Eigenschaften wie die Naturprodukte aufwiesen. Bei der Untersuchung solcher Modellsubstanzen (vgl. die Zusammenfassung bei H. STAUDINGER 1932) konnten Zusammenhänge zwischen Molekülgröße und chemischen Eigenschaften aufgeklärt werden dadurch, daß man polymerhomologe Reihen herstellte, innerhalb welcher der Übergang von „niedermolekularen“ zu „makromolekularen“ Eigenschaften verfolgt werden konnte.

Als eines der ersten Beispiele wurden die Polyoxymethylene untersucht. Als es bei diesen 1924 gelang (H. STAUDINGER und M. LÜTHY 1925), durch schrittweisen Abbau mit Essigsäureanhydrid eine polymerhomologe Reihe von Polyoxymethylendiacetaten oder durch Einwirkung

von Methylalkohol und Schwefelsäure eine solche von Dimethyläthern herzustellen, war zum erstenmal nachgewiesen, daß in den höchstmolekularen Vertretern dieser polymerhomologen Reihe mindestens 100 Grundmoleküle zu langen Fadenmolekülen verbunden sind. Ein solcher Molekülbau ist ganz analog dem der Cellulose. Hier wie dort liegen lange kettenförmige Makromoleküle vor; daher auch die große Ähnlichkeit der Eigenschaften beider Produkte, besonders im festen Zustand. Dies führte dazu, die Polyoxymethylene als Modell der Cellulose zu bezeichnen und zu benutzen (H. STAUDINGER, H. JOHNER und R. SIGNER, G. MIE und J. HENGSTENBERG 1927).

Diese höhermolekularen Polyoxymethylenacetate und Polyoxymethylen-dimethyläther ebenso wie die Polyoxymethylen-dihydrate bestehen aus einem untrennbaren Gemisch von Polymerhomologen, kristallisieren aber trotzdem (vgl. S. 47).

Die kettenförmigen Makromoleküle der Polyoxymethylene tragen Endgruppen, die man bestimmen kann. Bei den in Natronlauge löslichen Polyoxymethylen-dihydraten sind es freie Hydroxylgruppen, nach Behandeln mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid Acetylgruppen, nach dem Veräthern mit Methylalkohol Methoxylgruppen. Letztere Polyoxymethylen-dimethyläther unterscheiden sich sehr auffallend von den Dihydraten durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge. Dieser Unterschied beruht darauf, daß die endständige Methoxylgruppe den Abbau der Fadenmoleküle und somit die Löslichkeit in Natronlauge verhindert, während letztere die Polyoxymethylen-dihydrate an deren freien Hydroxyl-Endgruppen angreifen und unter Abbau lösen kann. Dies gilt für die gesamte polymerhomologe Reihe, obwohl solche Endgruppen mit zunehmender Größe der Moleküle bei den höheren Gliedern der polymerhomologen Reihen nur einen sehr kleinen Teil der Masse des Makromoleküls ausmachen (Formel 1).

Formel 1:



Polyoxymethylen-dihydrat; leicht durch Alkali abbaubar



Polyoxymethylen-dimethyläther; durch Alkali nicht abbaubar

$$x = 10 - 150$$

Das Beispiel der verschiedenen Polyoxymethylene zeigt damit, daß eine kleine Endgruppe, die weniger als 1% des Gesamtmoleküls betragen kann, das chemische Verhalten dieses Makromoleküls sehr wesentlich beeinflusst und es dem Abbau preisgeben oder es davor schützen kann. Dieses Ergebnis ist für die lebende Substanz von Interesse, weil es zeigt, daß z. B. auch bei Proteinen solche Veränderungen am Molekülende oder einer seitenständigen Gruppe ihr Verhalten modifizieren können.

Eine solche, mengenmäßig sehr geringfügige Ursache kann also sehr entscheidende chemische Reaktionen einleiten, für die man früher vor allem

die Katalyse verantwortlich machte. Neben den mannigfaltigen, rein katalytischen Prozessen (A. MITTASCH 1936) ist aber in der makromolekularen Chemie auch der Einfluß derartiger kleinster Mengen ein wesentlicher Faktor im chemischen Geschehen.

Während Untersuchungen der Polyoxymethylene Aufschluß über kristallisierte makromolekulare Verbindungen ergaben, führte die Untersuchung einer polymerhomologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, nämlich der Polystyrole, zu grundlegenden Erkenntnissen über die Natur der kolloiden Lösungen und speziell über den Aufbau des Kautschuks, so daß die Polystyrole als Modell des Kautschuks bezeichnet wurden. (Vgl. die Zusammenfassung bei H. STAUDINGER 1932, 1933). Beide Kohlenwasserstoffe weisen die gleichen charakteristischen Eigenschaften auf wie die Bildung kolloider, hochviskoser Lösungen und Elastizität in bestimmten Temperaturgrenzen, nur ist das Polystyrol im Gegensatz zu dem stark autoxydablen Kautschuk sehr beständig. Da es ferner synthetisch zugänglich ist und dadurch im Gegensatz zum Kautschuk frei von Beimengungen erhalten werden kann, so konnte die kolloide Beschaffenheit seiner Lösungen als abhängig von seinem makromolekularen Aufbau festgestellt werden; denn die Beständigkeit dieses Produktes erlaubte Untersuchungen an solchen Lösungen bei verschiedener Temperatur und in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Aufklärung der Natur der kolloiden Lösungen makromolekularer Stoffe erfolgte so erstmalig am Beispiel des Polystyrols (H. STAUDINGER und Mitarbeiter 1929).

Das Polystyrol entsteht so wie viele Polymerisate durch eine Kettenreaktion aus dem Monomeren (Formel 2) (H. STAUDINGER und W. FROST 1935, H. DOSTAL und H. MARK 1935, G. V. SCHULZ 1935, 1937, 1939).

Formel 2:

Polymerisation von Styrol

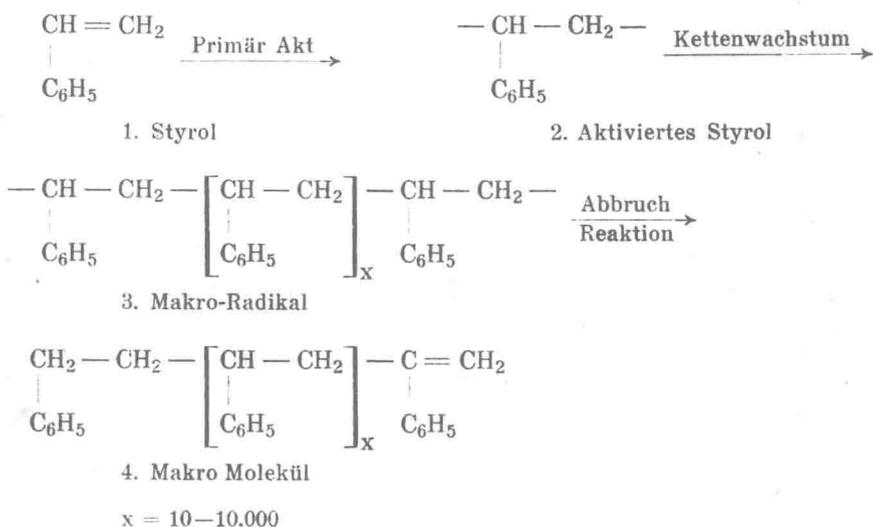


Tabelle 5.
Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Durchschnittspolymerisationsgrad von polymer-homologen Polystyrolen.

| | DP | Aussehen nach dem Umfällen | Aussehen im festen Zustand | Löslichkeit und Quellbarkeit in Benzol | Viskosität 1%iger Lösungen in Benzol | Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz | Technische Verwendung |
|----------------------------|------------|----------------------------|--|--|--------------------------------------|---|--|
| Nieder-molekulare Produkte | 2—10 | flüssig oder fest | z. T. kristallisiert, spröde, brüchig | rasch löslich ohne Quellung | niederviskose Sollösungen | keine | |
| Höher-molekulare Produkte | 10—100 | pulverig | weniger brüchig, fester | löslich ohne Quellung | niederviskose Sollösungen | keine | für Lacke |
| | 100—500 | etwas faserig | zäh, glasig | löslich unter schwacher Quellung | viskose Gellösungen | geringe | für thermoplastische Zwecke, Spritzguß |
| Makro-molekulare Produkte | 500—15.000 | langfaserig | sehr zähe Gläser, in der Wärme elastisch | langsam löslich unter starker Quellung | hochviskose Gellösungen | starke | für Folien, Bänder und Fäden |