



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

- Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;
- Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):
Herr Prof. Dr. **Bernhard Neumann**, Techn. Hochschule Breslau;
- Technik** (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):
Herr Prof. Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule Stuttgart.

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 31. Dr. Heinrich Faßbender: *Die technischen Grundlagen der Elektro-medizin*. Mit 77 Abbildungen. M. 3,60.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen*. Mit 51 Abbildungen. M. 5,40.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 2,70.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller: *Theorie der Gezeltenkräfte*. Mit 17 Abb. M. 2,70.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen*. Mit 7 Abbildungen. M. 2,25.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie*. 2. Aufl. Mit 4 Abbildungen. M. 3,15.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges*. Mit 83 Abbildungen. Vergriffen
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung*. Mit 23 Abb. M. 4,25.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe*. 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 1,80.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren*. Mit 75 Abbildungen. M. 2,70.
- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen*. Durchgesehener Abdruck der 4. Auflage. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. M. 4,50.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzgut*. Mit 43 Abb. M. 2,25.

Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Hochpolymere organische Naturstoffe

Der Feinbau pflanzlicher und tierischer
Gerüstsubstanzen und des Kautschuks

Von

Dr. Hansjürgen Saechtling



Mit 26 Abbildungen und 5 Tabellen

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

1935

**Herausgeber dieses Heftes:
Prof. Dr. Bernhard Neumann, Breslau**

ISBN 978-3-663-00657-2 ISBN 978-3-663-02570-2 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02570-2

Alle Rechte vorbehalten

Vorwort

Über hochpolymere organische Naturstoffe gibt es bereits mehrere Bücher von Autoren, die an der Erforschung dieses Gebietes maßgeblich beteiligt sind. Angesichts dessen erhebt sich die Frage nach der Berechtigung einer weiteren allgemeinen Darstellung.

Der Nutzen der vorliegenden Zusammenfassung wurde zunächst und in erster Linie in ihrem geringen Umfang gesehen. Die erwähnten Bücher sind meist ziemlich ausführlich und daher auch nach den zeitlichen Anforderungen, die sie an den Leser stellen, nicht jedem zugänglich. Die neueren Erkenntnisse über den Aufbau der Naturstoffe sind aber für verschiedene Zweige der Naturwissenschaften, von der Kristallographie und Konstitutionschemie bis zu den biologisch-morphologischen Disziplinen von beträchtlichem Interesse, desgleichen für die gesamte Technik der natürlichen und künstlichen organischen Werkstoffe. Es schien daher wünschenswert, einem breiteren Kreise die Möglichkeit zu geben, sich über die Fortschritte auf diesem Gebiete zu unterrichten.

Darüber hinaus habe ich aber versucht, dem Leser in gewisser Hinsicht mehr zu bieten, als ihm das Studium *eines* der erwähnten Werke vermitteln kann. Naturgemäß sind in diesen die Unterschiede der Anschauungen des betreffenden Autors gegen anderweitig entwickelte vielfach eingehender diskutiert als die Gemeinsamkeiten mit ihnen. Die — trotz einzelner Widersprüche und Unschärfen — bemerkenswerte Einheitlichkeit des Gesamtbildes, das die verschiedenen Forschungsrichtungen über den Aufbau der hochpolymeren Stoffe, insbesondere der organisierten Gerüstsubstanzen geliefert haben, tritt infolgedessen nicht immer scharf hervor. Dieses Gesamtbild herauszuarbeiten war ich bestrebt. Ich konnte mir dabei zunutze machen, daß in der Zeit seit dem Erscheinen der letzten der erwähnten Monographien die Forschung sich eingehend mit der Klärung der Beziehungen zwischen den verschiedenen Auffassungen beschäftigt hat.

Die Literatur wurde bis zum Dezember 1934 berücksichtigt. Da sie sehr umfangreich und auf zahlreiche Stellen verstreut ist, ist wohl kaum auszuschließen, daß Irrtümer unterlaufen und wichtige Angaben übersehen worden sind. Für Hinweise darauf, gegebenenfalls für Übersendung von Sonderdrucken, wäre ich sehr dankbar.

Die Anregung zu dieser Arbeit ergab sich aus Experimentaluntersuchungen, die im Institut für physikalische Chemie ausgeführt wurden. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. H. Zocher, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken für seine lebhafteste Anteilnahme am Entstehen des Buches. Er hatte die Liebesswürdigkeit, wesentliche Teile des Manuskriptes einer Durchsicht zu unterziehen. Herrn Prof. Trojan bin ich für wertvolle Hinweise auf tierische Biostrukturen sehr verbunden. Den größten Dank aber schulde ich meiner Frau, die mich in unermüdlicher Mitarbeit bei der mühsamen Durchsicht der Literatur, bei der Anfertigung der Register und in vieler anderer Beziehung auf das wirksamste unterstützte.

Prag, Anfang 1935, Deutsche Techn. Hochschule.

Hansjürgen Saechtling

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung. Wie sind hochmolekulare Naturstoffe gekennzeichnet?	1
§ 1. Biologische Vorkommen. — § 2. Chemische Zusammensetzung. — § 3. Allgemeine Eigenschaften. — § 4. Schwierigkeiten der Untersuchung.	
I. Kapitel. Chemische Untersuchungen über die Grundbausteine der Naturstoffe und ihr Verknüpfungsprinzip	6
§ 5. Grundbausteine der Proteine. — § 6. Grundbausteine der Kohlehydrate. — § 7. Der Grundbaustein des Kautschuks.	
II. Kapitel. Mikroskopische Untersuchungen der morphologischen Struktur der Naturstoffe im gewöhnlichen und im polarisierten Licht	16
§ 8. Pflanzliche Strukturen. — § 9. Tierische Strukturen. — § 10. Der Aufbau von Biostrukturen. — § 11. Polarisationsoptische Untersuchungen.	
III. Kapitel. Die Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen.	27
§ 12. Über Gitterordnung. — § 13. Die Interferenz von Röntgenstrahlen. — § 14. Die Gitterstruktur der Cellulose. — § 15. Die Gitterstruktur der Cellulosederivate. — § 16. Die Gitterstruktur der Gerüsteiweiße. — § 17. Die Gitterstruktur des (gedehnten) Kautschuks. — § 18. Strukturanalyse mit Elektronenstrahlen. — § 19. Die Bedeutung des kleinen Elementarkörpers der Naturstoffe.	
IV. Kapitel. Die Konstitutionsermittlung der Naturstoffe mit den Methoden der organischen Chemie	45
§ 20. Prinzipien der Konstitutionsermittlung. — § 21. Besonderheiten bei den hochmolekularen Stoffen. — § 22. Konstitutionsermittlung der Cellulose. — § 23. Konstitutionsermittlung der Proteine. — § 24. Konstitutionsermittlung des Kautschuks. — § 25. Die Hauptvalenzkette als Konstitutionsprinzip. — § 26. Räumliche Hauptvalenzverknüpfungen (Lignin).	
V. Kapitel. Die übermolekulare Struktur der Naturstoffe und ihre Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften	62
§ 27. Die Raumbeanspruchung der Atome. — § 28. Aufbau des Cellulosemicells. — § 29. Aufbau der Skleroproteinmicelle. —	

	Seite
§ 30. Aufbau des Kautschukkrystalliten. — § 31. Das Micell als Struktureinheit. — § 32. Die Festigkeit der Faserstoffe. — § 33. Die elastischen Eigenschaften der Naturstoffe: a) Tierische Haare. b) Cellulose und Seide. c) Sehenssubstanz. d) Kautschuk. — § 34. Die hochpolymeren Naturstoffe im festen Zustand.	
VI. Kapitel. Die künstlichen Hochpolymeren als Mittel zur Erforschung der Molekulargröße der gelösten Naturstoffe.	82
§ 35. Künstliche hochpolymere Stoffe mit Hauptvalenzketten. — § 36. Die Verbindungen des Kohlenstoffs. — § 37. Viskosität und Molekulargewicht: a) Staudingers Viskositätsgesetz. b) Bedenken gegen das Viskositätsgesetz. — § 38. Der Zustand der Naturstoffe in verdünnter Lösung. — § 39. Spreitungsversuche an Naturstoffen.	
VII. (Schluß-) Kapitel. Die Beschreibung natürlich gewachsener Strukturen	101
§ 40. Die physikalische Kennzeichnung des natürlichen Zustandes der Gerüststoffe. — § 41. Der Aufbau des Holzes. — § 42. Dimensionen der Strukturen zwischen Atom und Faserzelle.	
Literaturnachweis	109
Namenverzeichnis	119
Sachverzeichnis	121
Quellennachweis	125

Einleitung

Wie sind hochmolekulare Naturstoffe gekennzeichnet?

§ 1. Biologisches Vorkommen

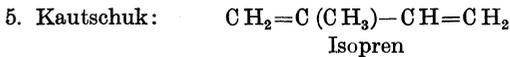
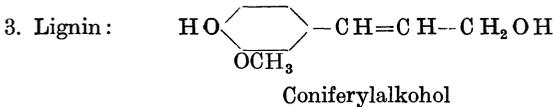
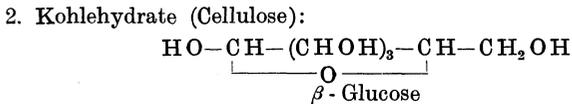
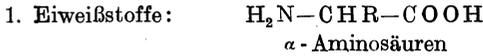
Am Aufbau aller höher differenzierten Angehörigen der belebten Welt sind zwei Arten von Elementen beteiligt: die eigentlichen Träger des Lebens und die Träger der Form. Beiden Elementen gemeinsam ist eine beträchtliche Variabilität in stofflicher, noch mehr in struktureller Hinsicht, durch die die Mannigfaltigkeit artmäßiger und individueller Ausprägung pflanzlicher und tierischer Lebewesen bedingt ist; gemeinsam sind ihnen aber auch trotz der Mannigfaltigkeit gewisse Grundprinzipien des Aufbaues, entsprechend den Bedingungen der belebten Natur.

Diese Grundprinzipien stofflicher und struktureller Art herauszuschälen, ist bei den eigentlichen *Trägern des Lebens* außerordentlich schwierig. Sie sind, meist flüssig oder kolloid gelöst, in ihren Funktionen abgestimmt auf die natürliche Temperatur und das natürliche Milieu, und jede Untersuchungsmethode physikalischer und chemischer Art birgt die Gefahr unkontrollierbarer, irreversibler Veränderungen in sich. Die *Träger der Form* dagegen, deren Aufgabe Abgrenzung und Schutz des lebendigen Milieus gegen die Umgebung ist, sind wesentlich robuster, und hier ist es gelungen, durch vor etwa einem Jahrhundert begonnene, in den letzten 15 Jahren mit besonderer Intensität durchgeführte Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden beträchtliche Einblicke in ihren Aufbau zu erlangen.

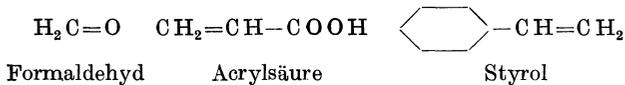
Vor allem diese Stoffe, *Gerüstbausubstanzen*, *Zellwandsubstanzen* faßt man heute unter den Begriff der *hochmolekularen* oder *hochpolymeren* organischen Naturstoffe. Ihnen schließen sich ähnliche, teilweise künstlich gewonnene Substanzen an.

§ 2. Chemische Zusammensetzung

Nach den Einteilungsprinzipien der organischen Chemie gehören die so zusammengefaßten Stoffarten verschiedenen Körperklassen an, wie die folgende Zusammenstellung der als *Grundbausteine* angesehenen Abbauprodukte der wichtigsten Gruppen zeigt:



6. Künstliche Substanzen (unter anderem):



Die **Eiweißstoffe** bilden das Gerüst der Tierleiber (Bindegewebe, Sehnen, Bänder, Knorpel, Horn, Haare).- Dabei kann R sehr verschiedene Gruppen darstellen, so daß zahlreiche Abwandlungen der Zusammensetzung möglich sind. Unter den **Gerüstkohlehydraten** der Pflanzen dagegen spielt die aus der aufgezeichneten β -Glucose aufgebaute Cellulose die überwiegende Hauptrolle, so daß der stoffliche Aufbau der Pflanzen gleichförmiger ist als der der Tiere. Daneben kommen Kohlehydrate vor, die sich von anderen Zuckern ableiten (Mannane, Xylan, Pectine, Lichenin usw.). Lösliche Substanzen beider Gruppen sind Bestandteile des Stoffwechsels, aus dem als wenig lösliche **Reservestoffe** sich die Kohlehydrate Stärke (auch Inulin) bei Pflanzen und Glykogen bei Tieren abscheiden.

Das **Lignin** ist ein Hauptbestandteil der verholzten Pflanzenzellwand. **Chitin** kommt sowohl in der Pflanzenwelt, als Gerüstsubstanz von Pilzen, wie auch bei niederen Tieren als Skelettsubstanz und formgebendes Element vor, z. B. in den Panzern der Krebse.

Der **Kautschuk** ist keine Gerüstbaustoffsubstanz wie die bisher erwähnten, sondern wird in der Form eines kolloiden Milchsafte *Latex* durch Anzapfung gewisser Bäume gewonnen. Das daraus durch Koagulation erzeugte Produkt hat Eigenschaften, die seine Zuzählung zu den hochpolymeren Substanzen rechtfertigen, sich aber in vieler Beziehung charakteristisch von denen der natürlich gewachsenen unterscheiden. Er bildet damit einen Übergang zu den künstlich erzeugten hochpolymeren Stoffen, von denen in der Aufstellung unter 6. beispielshalber drei Arten von Grundbausteinen angeführt sind.

§ 3. Allgemeine Eigenschaften

Die angeführten Grundbausteine unterscheiden sich in ihrem chemischen Charakter wesentlich. Trotzdem spielen die Gerüstbaustoffe nicht nur beim Aufbau der Organismen eine gleichartige Rolle, sondern zeigen auch in physikalisch-chemischer Hinsicht eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften: Sie sind, äußerlich gesehen, sämtlich ohne Kennzeichen kristalliner Struktur, bilden aber beim natürlichen Wachstum bevorzugt langgestreckte Gebilde von erheblicher mechanischer Festigkeit in der Längsrichtung. Sie sind weder schmelzbar, noch verdampfbar, sondern erleiden beim Erhitzen thermische Zersetzung. Ebenso sind sie nicht ohne Zersetzung löslich, es sei denn kolloid. Sie sind mehr oder weniger quellbar und im gequollenen Zustand chemischen Reaktionen der charakteristischen Gruppen ohne Aufgabe der morphologischen Struktur zugänglich. Gegen chemische Angriffe sind sie dem Ansehen nach recht beständig, wenn aber einmal ein hydrolytischer oder ähnlich gearteter Abbau einsetzt, dann sind als definierte Produkte nur solche von niedrigem Molekulargewicht faßbar.

§ 4. Schwierigkeiten der Untersuchung

Die Eigenschaften der Naturstoffe sind für die chemische Bearbeitung sehr ungünstig. Die in der organischen Chemie sonst an-

gewendeten *Methoden der Reindarstellung*, fraktionierte Destillation oder Umkristallisieren aus der Lösung, sind hier nicht anwendbar, da sich die Substanzen beim Erhitzen zersetzen und die Fällungen aus den kolloiden Lösungen keine charakteristischen Eigenschaften haben. Vor allem ist weder von diesen Produkten, noch von den Ausgangsstoffen der Schmelzpunkt oder Siedepunkt zu bestimmen, so daß also bei den Naturstoffen diese exakten Kriterien für Reinheit, Einheitlichkeit oder Identität nicht gewonnen werden können.

Auch die Ausführung von *Molekulargewichtsbestimmungen* nach den üblichen Methoden, aus der Dampfdichte auf Grund des Gesetzes von Avogadro oder durch Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung in der Lösung, ist hier kaum möglich. Die Wirkungen des osmotischen Druckes in den kolloiden Lösungen sind so gering, daß sie sich der Beobachtung durch die üblichen Meßmethoden entziehen, also müssen außerordentlich große Partikel in der Lösung vorhanden sein. Da die Herstellung normaler Lösungen dieser Substanzen nicht gelang, zog man bereits vor längerer Zeit den Schluß, daß diese großen Teilchen die chemischen Moleküle der Naturstoffe seien, ohne nähere Angaben über den Wert des Molekulargewichtes machen zu können.

Diese Schlußweise, wie überhaupt die Anwendung der physikalischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung, setzt voraus, daß die im Gas oder in der Lösung kinetisch wirksamen Teilchen, die Moleküle im Sinne Avogadros, identisch sind mit den chemischen Molekülen, d. h. den durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Atomgruppen. Im allgemeinen trifft diese Voraussetzung bei homöopolaren Verbindungen zu. Es hat sich bei diesen überdies gezeigt, daß dieselben Atomgruppen auch im festen, gittermäßig geordneten Zustand ihre Bedeutung behalten. Eine oder mehrere von ihnen bauen den Elementarkörper des Kristalls so auf, daß die den Hauptvalenzbindungen entsprechenden Entfernungen zwischen ihren Atomen geringer sind als die den van der Waalsschen Attraktionskräften zuzuordnenden Abstände von Gruppe zu Gruppe und von Elementarkörper zu Elementarkörper. Ist man also in der Lage, die Dimensionen eines Elementarkörpers zu bestimmen, so kann man nach den Erfahrungen bei anderen organischen Verbindungen daraus folgern, daß die darin enthaltene Masse die von mindestens einem

Hauptvalenzmolekül ist und so die kinetische Molekulargewichtsbestimmung ergänzen. Solche Ergänzungen können zuweilen erwünscht sein, da die kinetische Molekulargewichtsbestimmung nicht immer eindeutige Sicherheit über die Größe des chemischen Moleküls ergibt. Die Aufteilung muß nicht unter allen Lösungsbedingungen und in allen Lösungsmitteln bis zu den chemischen Molekülen gehen, sondern unter Umständen können Komplexe aus mehreren Hauptvalenzmolekülen vereinigt bleiben. Daher ist auch der Schluß aus der kolloiden Natur der Lösungen der Naturstoffe auf ihr hohes Molekulargewicht nicht ohne weiteres zwingend, sondern es bedarf gründlicher Prüfung der Verhältnisse, ehe man zu bindenden Aussagen darüber kommen kann, ob die „hochmolekularen“ Stoffe wirklich hochmolekular sind.

I. Kapitel

Chemische Untersuchungen über die Grundbausteine der Naturstoffe und ihr Verknüfungsprinzip

Die geschilderten Schwierigkeiten, die sich einer exakten Strukturermittlung der Naturstoffe mit den Methoden der organischen Chemie entgegenstellen, machen es verständlich, daß Emil Fischer durch die eingehenden Untersuchungen, denen er einen beträchtlichen Teil seiner Lebensarbeit gewidmet hat, zwar gewisse Prinzipien der Struktur wahrscheinlich machen, aber keine völlige Aufklärung darüber erreichen konnte.

§ 5. Grundbausteine der Proteine

Die Methodik, die E. Fischer und seine Mitarbeiter bei der Untersuchung der Eiweißstoffe, Kohlehydrate (ebenso auch der natürlichen Gerbstoffe u. a.) anwendeten, ist überall prinzipiell die gleiche: einerseits wurden durch sorgfältig geleiteten, schonenden *hydrolytischen Abbau* mit verdünnten Säuren oder Alkalien, oder auch mit Fermenten, einfachste charakteristische Bruchstücke der Naturstoffe möglichst quantitativ ermittelt, andererseits wurde deren Konstitution und Reaktionsweise eingehend studiert. Auf Grund der dabei gewonnenen Kenntnisse wurden durch übersichtliche *Verknüpfungen* mehrere dieser Grundbausteine zu *Strukturmodellen* der Naturstoffe vereinigt. Mit diesen konnte der Verlauf der angenommenen Abbaureaktionen geprüft und die Identifizierung eventuell isolierter Zwischenprodukte des Abbaues vorgenommen werden.

Bei den Eiweißstoffen (1) führte der Abbau zu einer großen Anzahl verschiedener **Aminosäuren**. Abgesehen vom Glykokoll ist bei allen das α -Kohlenstoffatom asymmetrisch, sämtliche aus dem Abbau gewonnenen Aminosäuren sind optisch aktiv. In der nebenstehenden Tabelle (s. S. 7) ist eine Übersicht über die in den Gerüst-eiweißen (*Skleroproteinen*) vorkommenden Aminosäuren gegeben.

	Gruppe	Aminosäure	I Kollagen H. D. Dakin (2)	II Elastin E. Abderhalden (3)	III Keratin E. Abderhalden (4)	IV Fibroin E. Abderhalden (5)
1	Einbasische Monoamino- säuren	Glykokoll	26	27	+	40
		Alanin	9	7	+	25
		Valin	—	+	5	—
		Leucin	7	21	15	+
2	Einbasische Monooxy- aminosäuren	Serin	+	—	+	+
3	Zweibasische Mono- aminosäuren	Asparaginsäure	+	—	+	—
		Glutaminsäure	6	+	17	—
4	Einbasische Diamino- säuren	Lysin	6	+	+	+
		Arginin	8	+	+	+
5	Schwefelhaltige Amino- säuren	Cystin	—	—	8	—
6	Homocyclische Amino- säuren	Phenylalanin	+	4	+	+
		Tyrosin	—	+	4	11
7	Heterocyclische Amino- säuren	Prolin	10	+	4	+
		Oxyprolin	14	—	—	—
		Histidin	+	+	—	+

Die Formeln einiger charakteristischer Vertreter der in der Tabelle enthaltenen Gruppen sind im folgenden aufgeführt:

1. $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$, Alanin
 $(\text{CH}_3)_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$, Leucin
2. $\text{HO—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$, Serin
3. $\text{CH}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH} \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{array}\right.$, Glutaminsäure
4. $\begin{array}{l} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$, Arginin
5. $\begin{array}{l} \text{S—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH} \\ \vdots \\ \text{S—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH} \end{array}$, Cystin
6. $\text{HO—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$, Tyrosin
7. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C—CH}_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH—COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$, Prolin

Die Zahlen der Tabelle (entspr. Gewichtsprozenten) sind nur Näherungswerte, da die quantitative Bestimmung der Aminosäuren ziemlich unsicher ist. Soweit die gefundenen Mengen unter 4% bleiben, ist deshalb nur ein Pluszeichen gesetzt. Außer der Unsicherheit der Bestimmung wechselt aber auch die Zusammensetzung der einzelnen Proteine reell je nach der Herkunft, teilweise auch nach dem Lebensalter.

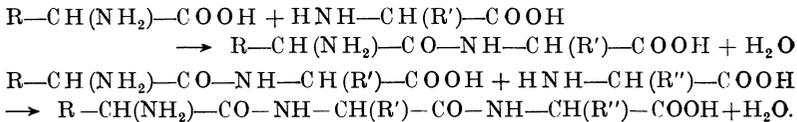
Es ist daher eine schwierige Frage, die chemische Einheitlichkeit eines Eiweißes zu beurteilen. Immerhin sieht man, daß der zunächst nach mehr biologischen Gesichtspunkten vorgenommenen Abgrenzung der Gerüsteiweiße auch charakteristische Unterschiede der Zusammensetzung entsprechen.

Das **Kollagen** der Knochen, Knorpel, Sehnen und der Fibrillen des Bindegewebes zeichnet sich aus durch hohen Gehalt an Glykokoll, Diaminosäuren und heterocyclischen Aminosäuren. Beim Kochen mit Wasser, eventuell unter Druck, wird es teilweise löslich unter Bildung von Leim oder Gelatine. In dem ähnlichen **Elastin** der elastischen Fasern des Bindegewebes ist der Gehalt an Diaminosäuren und heterocyclischen Aminosäuren geringer.

Das **Keratin** ist in allen Horngebilden, also Hörnern, Hufen, Nägeln, Haaren (darunter auch Wolle!), Federn usw. enthalten. Seine Zusammensetzung wechselt in sehr weiten Grenzen, charakteristisch ist der hohe Gehalt an Cystin.

Das **Fibroin** bildet den Hauptbestandteil der von den Raupen verschiedener Seidenspinner gebildeten Hülle (Kokon). Es ist relativ einfach zusammengesetzt, im wesentlichen aus Monoaminosäuren und Tyrosin, zweiseitige Monoaminosäuren fehlen vollständig.

Ein Blick auf die verschiedenartigen Gruppen, die außer dem α -Aminosäurerest in den Aminosäuren enthalten sind, und auf die Mannigfaltigkeit verschiedener Aminosäuren, die die einzelnen Eiweißkörper aufbauen, lehrt, daß mit einer außerordentlich großen Anzahl von Verknüpfungsmöglichkeiten zu rechnen ist. E. Fischer (6) konnte nun eine von diesen als spezifisch für alle Eiweißstoffe wahrscheinlich machen, die säureamidartige Verknüpfung der Carboxylgruppe einer Aminosäure mit der α -Aminogruppe einer anderen, die zu *Polypeptiden* führt:



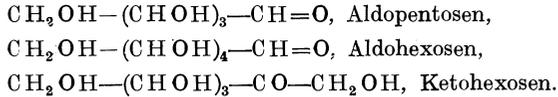
Diese Verknüpfung, für die er verschiedene Methoden entwickelte, führten er und seine Schüler an zahlreichen Aminosäuren und bis zu verschiedener Länge aus (es sind über 100 Polypeptide dargestellt worden). Es gelang E. Fischer und E. Abderhalden, verschiedene Abbauprodukte des Seidenfibroins zu identifizieren mit den künstlich dargestellten, entsprechend optisch aktiven Dipeptiden Glycyl-Alanin, Glycyl-Tyrosin, dem Tripeptid Alanyl-Glycyl-Tyrosin und einem Tetrapeptid, ebenso auch in anderen Fällen. Andererseits zeigen diese synthetisch bereiteten Ketten bei größerer Länge in bezug auf gewisse Farbreaktionen, auf ihr Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Fermente und in anderen Eigenschaften so große Verwandtschaft mit den Zwischenprodukten der Eiweißverdauung, *Peptonen* und *Albumosen*, daß es naheliegend ist, auch für deren weiteren Aufbau zu den Eiweißmolekülen die *Peptidbindung* als wesentliches Verknüpfungsprinzip anzusehen. Synthetisch mit übersichtlichen Methoden ist allerdings ein solcher Aufbau über eine gewisse Länge hinaus nicht durchzuführen. Die Grenzen dafür stellen etwa das von E. Fischer dargestellte Peptid mit 18 Aminosäureresten (Molekulargewicht 1213) und das von E. Abderhalden aus 19 Resten aufgebaute (Molekulargewicht 1237) dar. Bei dem Octodekaeptid sind

etwa 800, bei dem Nonadekapeptid bereits etwa 4000 Isomeriemöglichkeiten bei gleicher Zusammensetzung vorhanden. Diese Produkte geben kolloide Lösungen und sind nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Außerdem sind die Molekulargewichte und die prozentischen Zusammensetzungen aus den Elementen relativ so wenig verschieden, daß die exakte Verfolgung von Umsetzungen nicht mehr möglich ist. Die Möglichkeit solcher Umsetzungen ist bei natürlichen Gebilden dieser und höherer Größenordnung noch wesentlich größer als bei den nur aus den einbasischen Monoaminosäuren Glycin und Leucin bestehenden synthetisch bereiteten, da bei den komplizierter konstituierten Bausteinen weitere reaktions- und kondensationsfähige Gruppen vorhanden sind, die zu zahlreichen Querverbindungen homöopolarer und salzartiger Natur zwischen Peptidketten, Ringschließungen u. ä. Veranlassung geben können. Die nach E. Fischer namentlich von E. Abderhalden und seiner Schule fortgesetzten Versuche, derartige Verbindungen beim Abbau verschiedener Eiweißstoffe zu isolieren, zeigten, daß sicher außer der normalen Peptidbindung auch Anordnungen vorhanden sind, die zu Ringschließungen führen [E. Waldschmidt-Leitz (7)], z. B. zu den durch Anhydrierung zweier Aminosäuren gebildeten *Dioxopiperaziningen* [Abderhalden und Mitarbeiter (8); K. Shibata (9)]. Doch brachten gerade diese Studien den Beweis dafür, daß die einfache Peptidbindung das wesentliche Bauprinzip aller Eiweißkörper darstellt und daß die gelegentlich vorgeschlagenen Strukturmodelle, die kondensierte Ringe in den Mittelpunkt der Betrachtung stellen (N. Trönsegaard), nicht zutreffend sind. Diese Untersuchungen werden erschwert dadurch, daß im Laufe des Abbaues Möglichkeiten zu sekundären Kondensationen gegeben sind.

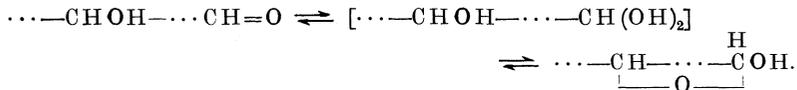
§ 6. Grundbausteine der Kohlehydrate

Bei den Kohlehydraten ist die Problemlage etwas anders als bei den Proteinen: Auch die löslichen Eiweißstoffe sind sehr komplizierte Gebilde, und die Aminosäuren beteiligen sich vorwiegend in dieser Form an den Lebensvorgängen. Die löslichen Kohlehydrate dagegen, die im Organismus vorkommen, sind einfach zusammengesetzt und stehen den Grundbausteinen sehr nahe (Zucker). Hochmolekulare Kohlehydrate treten nur als Reserve- und Gerüstsubstanzen im un-

gelösten Zustand auf. Im Gegensatz zu der Mannigfaltigkeit der verschiedenen Aminosäuren in den Eiweißstoffen bauen sich alle Kohlehydrate aus drei untereinander sehr ähnlichen Gruppen **mehrwertiger Aldehyd- bzw. Ketonalkohole** (*Monosaccharide*) auf:



Diese Verbindungen enthalten mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, die Aldohexosen z. B. vier, so daß bei ihnen 16 Stereoisomere möglich sind. Es war wiederum E. Fischer (10), dem es gelang, den größten Teil der verschieden konfigurierten optisch aktiven Hexosen und Pentosen zu synthetisieren und durch Vergleich damit die Konfiguration der entweder als solche in den Pflanzen vorkommenden oder durch Hydrolyse der höheren Kohlehydrate gewonnenen Zucker festzulegen. Eine Unsicherheit blieb dabei noch insofern, als jedes der Stereoisomeren noch in drei tautomeren Formen reagieren kann. Die Aldehydgruppe tritt (nach Tollens) außer in der angegebenen Form auch als inneres Anhydrid eines Aldehydhydrats auf, derart, daß unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms mit einer CHOH-Gruppe der Kette ein Oxydring gebildet wird:



Dabei wird auch das in der Aldehydform mit dem doppelt gebundenen Sauerstoff verknüpfte C-Atom noch asymmetrisch, so daß die Oxydringform wieder in zwei verschiedenen optisch aktiven Isomeren auftritt.

Die genaue Aufklärung der Struktur dieser Ringe und die exakte Zuteilung der — übrigens leicht ineinander überführbaren — Tautomeren zu den natürlichen Zuckern gelang, nachdem Arbeiten in dieser Richtung namentlich von C. S. Hudson, T. Purdie und von Irvine weitergeführt worden waren, erst in jüngster Zeit. Haworth (11) und Hirst konnten unter ausgiebiger Verwendung räumlicher Betrachtungen zeigen, daß alle natürlichen Zucker, auch die Pentosen, im Gleichgewicht mit der Aldehydform den **Sechsring des Pyrans** aus

fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom enthalten. Der früher angenommene furanoide Fünfring entspricht einer labilen Modifikation¹⁾.

Die Verknüpfung zweier Pentosen oder Hexosen (Monosaccharide) zu einem Disaccharid erfolgt nach E. Fischer durch eine Art Halbacetalbindung, indem unter Aufrichtung der Doppelbindung des Carbonylsauerstoffatoms an dieser Stelle zwei ätherartige Bindungen gebildet werden. Zur Acetalbildung aus Aldehyden sind zwei Moleküle Alkohol erforderlich. Bei der *glucosidischen Bindung* der Kohlehydrate verbindet sich das als Aldehyd reagierende Molekül nur durch *eine* Ätherbindung mit einem weiteren Kohlehydrat- (oder anderem Alkohol-) Molekül, während die zweite Ätherbindung zur Bildung des besprochenen inneren Ringes führt. Dadurch ist dieser Ring festgelegt und somit das Auftreten von Carbonylreaktionen, wie reduzierende Wirkung oder Weiterverknüpfung nach demselben Prinzip bei der betreffenden Monosaccharidgruppe unmöglich geworden. Reagiert als alkoholische Hydroxylgruppe des zweiten Zuckers diejenige, die bei der Oxyd-Ringbildung entsteht, so sind die Ringe in beiden Komponenten festgelegt und das Produkt ist keiner gleichartigen Weiterkondensation fähig (Saccharose). Erfolgt dagegen die Verknüpfung an anderer Stelle, so können, da hier bei der jeweils als Alkohol angelagerten Monosaccharidgruppe die Umlagerung in die Aldehydform noch möglich ist, nach dem gleichen Prinzip unbegrenzt weitere Monosaccharidgruppen angelagert werden, wobei immer die letzte angelagerte Gruppe noch die Fähigkeit zu Carbonylreaktionen zeigt.

Der synthetische Aufbau solcher kondensationsfähiger Kohlehydrate, die mehr als zwei Monosaccharide miteinander verknüpft enthalten, gelang allerdings nicht. Ebenso konnten beim Abbau der natürlichen Kohlehydrate (bis vor ganz kurzer Zeit, s. § 22) höchstens Disaccharide als definierte Spaltprodukte gewonnen werden. Trotzdem schien, zumal die beim Abbau gewonnenen Disaccharide sämtlich der Art sind, daß sie eine Weiterkondensation ermöglichen, ein ketten-

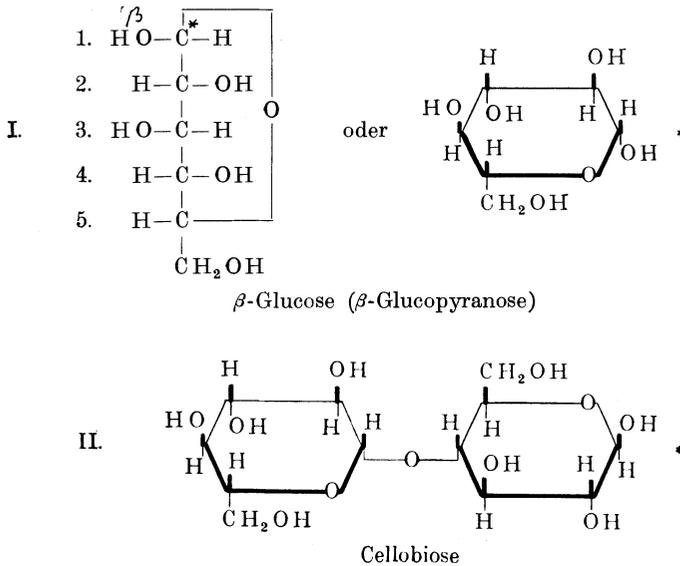
¹⁾ In der Natur kommt er nur im Fructoserest der *Saccharose* (Rohrzucker) vor, die zu den hier zu besprechenden hochpolymeren Kohlehydraten nicht in Beziehung steht.

förmiger Aufbau der Gerüstkohlehydrate nach der Analogie ihrer Verhaltensweise mit der der so gebauten Gerüsteiweiße sehr wahrscheinlich.

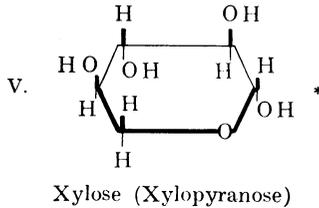
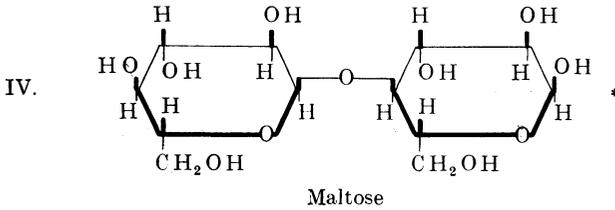
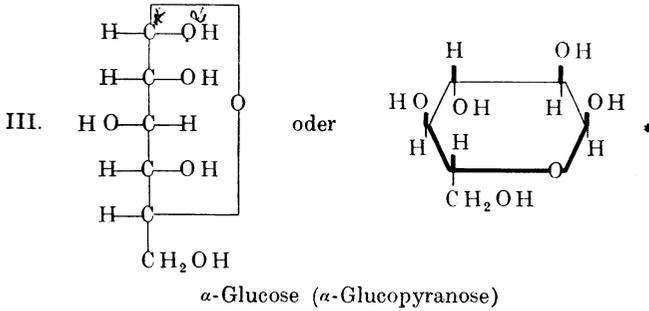
Von der **Cellulose** wurde nachgewiesen, daß sie ausschließlich aus β -Glucose aufgebaut ist, der nach Haworth die Formel (I) zukommt¹⁾. Durch geeignete Leitung des Abbaues konnten etwa 40% des Disaccharids *Cellobiose* (II) gewonnen werden.

Stärke besteht ausschließlich aus α -Glucose (III), die vom Grundbaustein der Cellulose durch die Konfiguration am 1-Kohlenstoffatom verschieden ist, die Glucosereste sind mindestens teilweise wie in dem aus Stärke isolierten Disaccharid *Maltose* (IV) miteinander verknüpft.

Prinzipiell ähnlich ist der Aufbau und die Verknüpfung der Monosaccharide bei den anderen erwähnten, teilweise weniger gut erforschten Gerüst- und Reservekohlehydraten [P. Karrer (12); K. Hess (12a)]. Als Beispiel einer Pentose sei der Grundkörper des Xylans, die Xylose angeführt (V):



¹⁾ Die perspektivische Schreibweise von Haworth wird den räumlichen Verhältnissen besser gerecht als die bisher übliche.



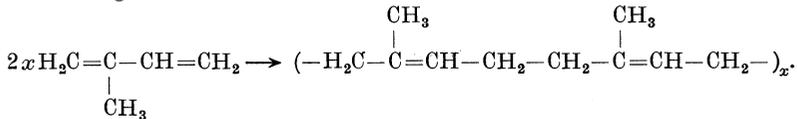
Bei den mit * bezeichneten C-Atomen sind Aldehydreaktionen bzw. Weiterverknüpfung möglich.

Auch für den Grundkörper des **Chitins** (13), das *Glucosamin*, ist eine analoge Ringformel anzunehmen, deren Einzelheiten allerdings noch nicht feststehen, wie auch die Frage des weiteren — wahrscheinlich glucosidischen — Aufbaues dieser außerordentlich widerstandsfähigen Gerüstsubstanz noch nicht ganz geklärt ist. Die Aminogruppe ist im Chitin acetyliert.

§ 7. Der Grundbaustein des Kautschuks

Wie in seinem natürlichen Vorkommen ist der Kautschuk auch in seinem chemischen Aufbau von den bisher behandelten Stoffen

beträchtlich verschieden. Abbau durch Hydrolyse ist bei ihm als Kohlenwasserstoff nicht anwendbar. Bei der vielfach durchgeführten *thermischen Zersetzung* (14) liefert er vorwiegend Isopren. In grundlegenden Untersuchungen, namentlich durch Sprengung der Doppelbindungen mit Ozon und Isolierung der Spaltprodukte, legte C. Harries (15) die Anordnung des **Isoprenrestes** im Kautschuk folgendermaßen fest:



Harries glaubte zunächst, daß der dargestellte Rest aus zwei Isoprenresten sich zu einem *Dimethyloctadienring* zusammenschließt, der durch nebenvalenzartige Polymerisation infolge seiner ungesättigten Struktur den hochmolekularen Kautschuk bildet, später nahm er als Grundmolekül einen Ring aus vier bis fünf Isoprenresten an. Doch wurde auch schon frühzeitig von C. O. Weber eine lange Kohlenstoffkette unter stetiger Wiederholung des aufgezeigten Schemas zur Diskussion gestellt.

Der in der Formel angedeutete Vorgang des Umspringens der konjugierten Doppelbindungen unter Polymerisation konnte durch Behandeln von Isopren, oder anderer, konjugierte Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffe mit geeigneten Katalysatoren verwirklicht werden und führte zu technisch verwendetem **künstlichen Kautschuk**. Auch bei diesen Substanzen war nur das Polymerisationsprinzip, nicht die Molekülgröße und exakte Struktur zu ermitteln.

Es zeigt sich, daß Atomkomplexe, die eine gewisse Größe überschreiten, der Erfassung mit den experimentellen Methoden, und vielleicht auch den begrifflichen Hilfsmitteln, der an niedermolekularen Substanzen entwickelten organischen Chemie *nicht mehr zugänglich* sind. Vor allem läßt sich aus den Ergebnissen keine Erklärung gewinnen für die besonderen anisotropen physikalischen Eigenschaften der Gerüstbaustoffe, außer der Vermutung, daß die Anisotropie des morphologischen Aufbaues und der physikalischen Eigenschaften mit der wahrscheinlich gemachten *kettenförmigen Struktur* der Moleküle zusammenhängt.

II. Kapitel

Mikroskopische Untersuchungen der morphologischen Struktur der Naturstoffe im gewöhnlichen und im polarisierten Licht

Die bereits makroskopisch sichtbare *Anisotropie des morphologischen Aufbaues* ist ein in jeder Hinsicht außerordentlich wichtiges Kennzeichen der natürlichen Gerüstbaustoffen. Sie ist typisch für die bei organischem Wachstum aufgebaute formgebende Materie, und durch sie sind die besonderen mechanischen Eigenschaften dieser Substanzen bedingt, die nicht nur für ihre natürliche Funktion, sondern auch für ihre ausgedehnte technische Verwendung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

§ 8. Pflanzliche Strukturen

Die Gestalt der aus den erwähnten Kohlehydraten aufgebauten Zellen ist außerordentlich verschieden, ebenso auch die Struktur der Zellmembranen (16). Es zeigt sich aber, daß gewisse Zellgruppen, die an Ausbildung und Verfestigung des gestaltgebenden Gerüsts maßgeblich beteiligt sind, gemeinsame Gestalt- und Strukturprinzipien erkennen lassen. Diese sogenannten *mechanischen Zellen* treten auf als verfestigende Begleiter von Gefäßbündeln; sie sind die technisch gewonnenen **Bastfasern** aus den Stengeln dikotyler Pflanzen (Flachs, Hanf, Jute, Ramie usw.) und den Blättern und anderen Teilen monokotyler Pflanzen (Manila-, Agaven-, Aloe-, Kokos- und anderen Fasern). Ähnlich strukturiert sind die **Samenhaare der Baumwollpflanze**. Bei allen diesen Faserzellen besteht die Zellwand praktisch vollkommen aus Cellulose (am reinsten bei der Baumwolle). Die Zellwände des **verholzten Stützgewebes** mehrjähriger Pflanzen (Libriform

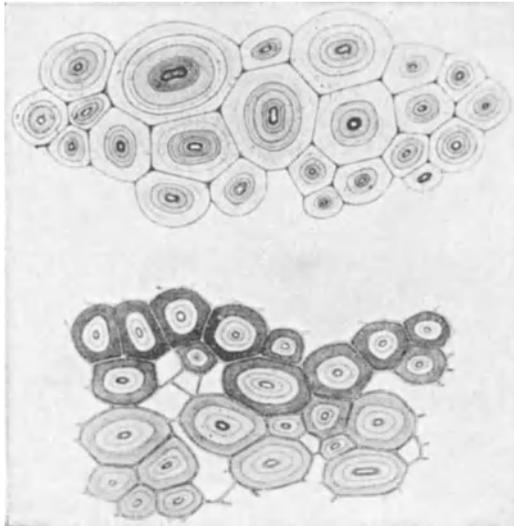


Abb. 1. Querschnitte von Flachs und von Hanf, in denen die einzelnen Lamellen durch Färbung hervorgehoben sind (nach Reimers)



Abb. 2. Wandschichtung von gequollenen Baumwollfasern. Im Inneren protoplasmatische Reste. Vergr. 100 fach (nach A. Herzog)

bei Laubhölzern, Tracheiden bei Nadelhölzern) enthalten dagegen nur etwa 40% Cellulose, die vor allem mit Lignin innig durchwachsen ist.

Alle diese Zellarten (17) zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Längserstreckung in der Wachstumsrichtung das Vielfache ihres Querdurchmessers beträgt. Bei den dikotylen Bastfasern und bei der

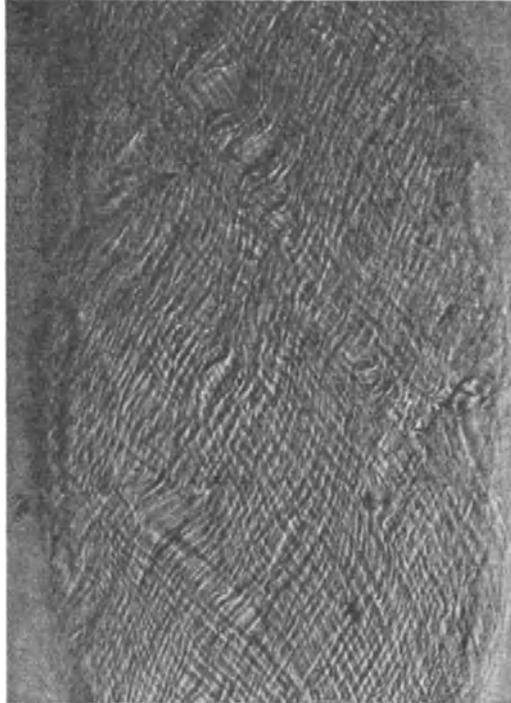
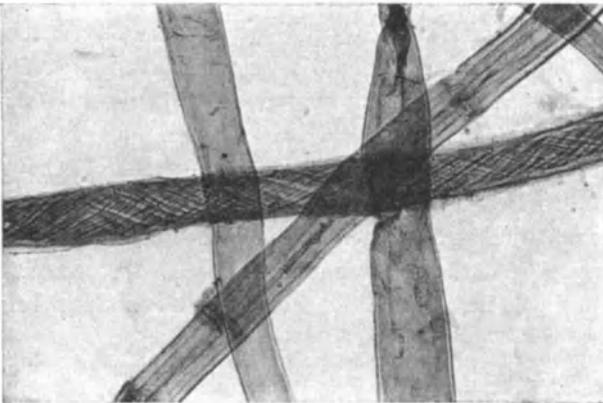


Abb. 3. Gequollene Brennesselfaser mit stark hervortretender Spiralstruktur.
Vergr. 200 fach (nach A. Herzog)

Baumwolle beträgt die Länge der Faserzelle (größenordnungsmäßig) 40 μ m, der Durchmesser 0,02 mm (d. i. $\frac{1}{2000}$ der Länge), bei dem Libriform der Laubhölzer ist die Länge etwa 1 mm, der Durchmesser 0,03 mm ($\frac{1}{30}$). Die Maße der übrigen Fasern liegen dazwischen. Das Zellumen ist überall relativ eng. Ihre Zellwände erweisen sich bei mikroskopischer Betrachtung [A. Herzog (18)], eventuell unter



* Abb. 4. Nadelholztracheiden, von denen eine stark spiralig gestreift ist. Vergr. 190 fach (nach A. Herzog)

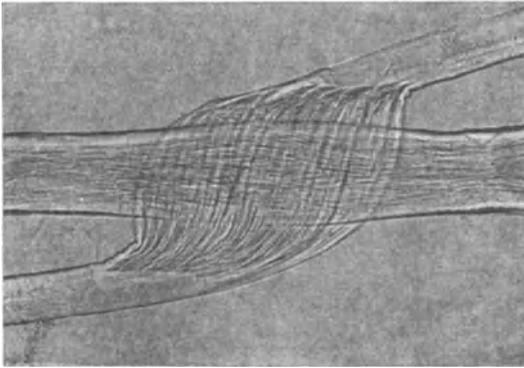


Abb. 5. Fibrilläre Aufspaltung einer Ramiefaser an einer Quetschstelle. Vergr. 200 fach (nach A. Herzog)



Abb. 6. Gequollene Bastfaser (schematisch) (nach Dippel)

Zuhilfenahme von spezifischen Färbungs- und Auflockerungsmethoden, als deutlich strukturiert¹⁾. Sie sind aus mehreren Schichtengruppen (*Lamellen*) aufgebaut, deren äußerste, die Mittellamelle (nicht bei Baumwolle, dort Cuticula als Abschluß nach außen), jeweils zwei benachbarten Zellen gemeinsam ist. Diese besteht nicht aus Cellulose, sondern aus Pektin- und Ligninstoffen. Durch geeignete chemische Behandlung kann man sie zerstören und so die einzelnen cellulosischen Faserzellen freilegen, deren Wand wiederum aus mehreren Lamellen besteht (Abb. 1, 2). Jede von diesen weist eine Längsstreifung auf, die im allgemeinen, in einem Winkel gegen die Faserachse geneigt, diese spiralig umzieht. Bei Ramie und Flachs beträgt die Abweichung von der Faserachse einige Grad, bei Baumwolle etwa 30°. In den einzelnen Schichten, aus denen jede Lamelle besteht, sind die Spiralen gegenläufig angeordnet. Der Winkel der *Spiralsysteme* in den aufeinanderfolgenden Lamellen ist vielfach verschieden (Abb. 3, 4). Bei weiterer chemischer und mechanischer Beanspruchung wird erkennbar, daß die Streifung auf einem faserigen (*fibrillären*) Bau der einzelnen Schichten beruht (Abb. 5). Bei noch kräftigerer Behandlung lösen sich Fibrillbündel, entsprechend der spiraligen Anordnung, von der Faser los (Abb. 6), die rein mechanisch zu immer feineren Elementen fibrillären Baues zerteilt werden können, bis zu ultramikroskopischen Dimensionen [A. Herzog (19)]. Man kann also keine untere Grenze der morphologischen Biostruktur festlegen.

§ 9. Tierische Strukturen

Die Struktur der tierischen Gerüstbaustoffe [vgl. dazu W. J. Schmidt (20)], die auch in biologischer Hinsicht vielfach noch nicht ganz geklärt ist, ist wesentlich komplizierter. Feste und klarstrukturierte Zellwände, wie bei den Pflanzen, treten hier nicht auf; die Zellelemente sind in den eigentlichen Stützgeweben überhaupt von untergeordneter Bedeutung gegenüber den *nur fibrillären, nicht-zelligen* Anteilen. Auch bei diesen ist vielfach das Prinzip der *spiraligen* oder, bei flächig ausgedehnten Geweben, der *gekreuzten* Anordnung zu beobachten. Gewisse einzellige Gebilde, z. B. Sperma-

¹⁾ Von der namentlich bei Holz auftretenden „Tüpfelung“ zur Kommunikation der Nachbarzellen miteinander soll hier nicht weiter gehandelt werden.

tozooenköpfe, verdanken ihre gestaltmäßige Resistenz zwei ineinander verlaufenden spiraligen Leisten, von denen die äußere sehr flach, die innere steiler ansteigt. Bei Würmern wird von den äußersten Zellschichten aus eine **Außenhaut** (Cuticula) gebildet, die aus mehreren in der Fläche sich kreuzenden Fibrillschichten besteht (Abb. 7). Vollendet durchgebildet ist dieses Prinzip in den **Chitinpanzern** von Arthropoden (Gliederfüßlern), die hier als „Hautskelett“ die wesentliche Gerüstsubstanz bilden. Dessen anscheinend polygonal waben-



Abb. 7. Flachschnitt durch die Fibrillenlagen der Cuticula eines Wurmes. Vergr. 70fach (nach W. J. Schmidt)

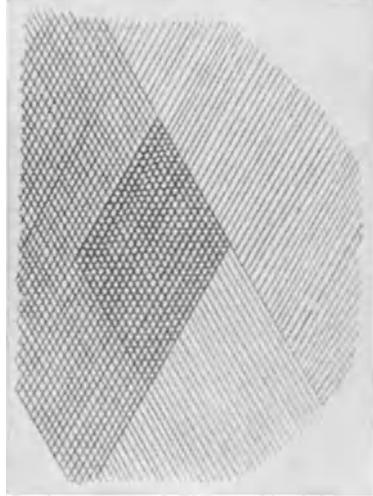


Abb. 8. Chitin-Balkenlagen (schematisch)

förmige Strukturierung wird bedingt durch die Übereinanderlagerung fibrillärer Balkenlagen unter verschiedenen Winkeln (Abb. 8).

Die **kollagenen Massen** der Wirbeltiere (Knorpel, Sehnen, Bänder) zeigen ebenfalls fibrilläre Struktur, aber keine Ausbildung von Zellen. Allgemeine Angaben über die Anordnung der Fibrillen in ihnen zu machen, ist bei der Vielgestaltigkeit und meist geringen Starrheit dieser Gebilde nicht möglich. Vielfach sind Schichten mehr oder weniger regelmäßig verfilzter Faserbündel vorhanden (Abb. 9), während z. B. bei Sehnen die Anordnung längs der größten Dimension bevorzugt ist. Für die Dimension der Einzelfibrille ist keine untere Grenze angebar. Vielmehr werden bei stärkerer Vergrößerung bis zur Grenze der Auflösbarkeit durch das Mikroskop immer feinere

Strukturen sichtbar, ohne daß der Charakter der Erscheinung verändert wird.

Eindeutige Strukturierung ist bei den durch Einlagerung von Mineralsubstanz starr gemachten **Knochen** zu erkennen. Röhrenknochen z. B. bestehen aus einer Reihe teleskopartig ineinander

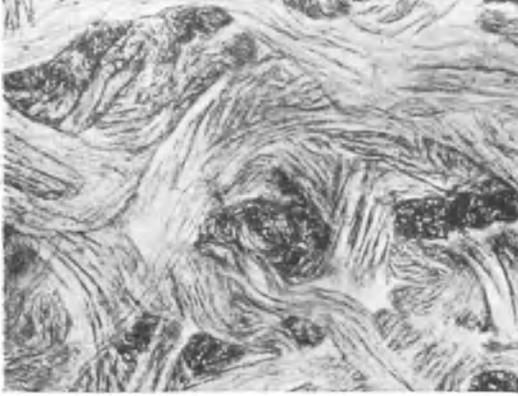


Abb. 9. Frische Rindshaut nach dem Äschern. Verflochtene Fasern. Vergr. 50fach (nach J. Lloyd)



Abb. 10. Reißstelle eines Wollhaares. Vergr. 250fach (nach A. Herzog)

geschichteten Röhren, deren jede eine von der anderen verschiedene spiralg um die Längsachse laufende Streifung aufweist.

Auch der **Seidenfaden** der tierischen Spinner ist kein zelliges Gebilde, sondern ist aus jeweils zwei vollen Fibroinfäden zusammengesetzt, die durch den Seidenleim (Sericin) miteinander verklebt sind. Außer einer leichten Längsstreifung zeigt der etwa 0,02 mm dicke Fibroinfaden keine Strukturierung.

Tierische Haare dagegen sind Horngebilde (21), die aus zahlreichen *Zellen* verschiedener Art aufgebaut sind. Die äußerste Zellschicht (*Haarcuticula*) besteht aus schuppenartigen, übereinandergreifenden Oberhautzellen, die öfters zu regelmäßigen Figuren angeordnet sind, aber keine bevorzugte Erstreckung in der Wachstumsrichtung zeigen. Dagegen besteht die nach innen darauf folgende *Rindenschicht* aus spindelförmigen, parallel zur Längsrichtung angeordneten, dichtgelagerten Zellen von (beim Schaf) etwa 0,01 mm

Länge und 0,001 bis 0,002 mm Durchmesser ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$). An Reißenden werden diese als pinselförmige Aufspaltung sichtbar (Abb. 10). Der innerste Strang von *Markzellen* ist bei den schlichten Grannenhaaren stets vorhanden, fehlt aber meistens bei den gekräuselten Wollhaaren. Die Länge eines ausgestreckten Wollhaares beträgt 100 bis 200 μ m, der Durchmesser 0,02 bis 0,06 mm (etwa $\frac{1}{5000}$).

§ 10. Der Aufbau von Biostrukturen

Trotz der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse und der Verschiedenheit der tierischen und pflanzlichen Gerüststrukturen lassen sich doch einige allgemein gültige Grundprinzipien für deren Aufbau herauschälen [R. O. Herzog (22)].

Die kleinsten histologisch charakterisierbaren Elemente (**primitive Biostrukturen**) sind bei allen diesen Substanzen *Fibrillen*, deren Durchmesser von der Größenordnung 10^{-4} mm = 10^{-1} μ = 10^3 Å ist. Ihre Länge wechselt, ist aber jedenfalls ein Vielfaches des Durchmessers. Die angegebene Größenordnung des Durchmessers ist die der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Nur infolge des dadurch begrenzten Auflösungsvermögens des Mikroskops sind diese Dimensionen als Grenze der histologischen Charakterisierung gegeben; es ist wahrscheinlich, daß die kleinsten sichtbaren Teilchen keine herausgehobenen Einheiten, sondern ebenfalls wieder Bündel von noch kleineren Partikeln der gleichen Gestalt sind.

Die Zusammenlegung der Fibrillen zu **höheren Biostrukturen** erfolgt nach zwei einander nachgeordneten Prinzipien: 1. Die Fibrillen lagern sich längs, im Idealfall parallel nebeneinander, 2. die so entstandenen Einzelschichten lagern sich übereinander, wobei die Längsrichtungen der Fibrillen miteinander einen Winkel bilden, dessen Variation von Schicht zu Schicht einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterworfen sein kann. Die absolute Größe des Winkels kann sehr verschieden sein.

Beide Prinzipien sind in guter Annäherung bei den vorwiegend in einer Richtung sich erstreckenden *linearen* Gebilden, namentlich den Pflanzenfasern, erfüllt. Die gekreuzte Lagerung der Schichten tritt hier als spiralförmige Anordnung um die Längsachse in Erscheinung.

Auch bei starren flächigen (*laminaren*) Strukturen ist die angegebene Ordnung gut ausgebildet (Chitin). Je weniger starr die

Gewebe sind, um so geringer ist der erreichte Ordnungsgrad, so daß man z. B. bei dem aus verfilzten und verflochtenen Fibrillen bestehenden kollagenen Bindegewebe eine regelmäßige Struktur nur noch andeutungsweise in einzelnen Gruppen der sich kreuzenden Fasern erkennen kann.

§ 11. Polarisationsoptische Untersuchungen

Durch Anwendung polarisierten Lichtes konnten noch feinere Einzelheiten der morphologischen Struktur aufgedeckt werden. C. Nägeli (23) zeigte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts (ab 1858), daß Substanzen wie Stärke und Cellulose **doppeltbrechend** sind. Doppelbrechung tritt dann auf, wenn die transversalen Lichtschwingungen ein System durchlaufen, dessen Teilchen in verschiedenen Richtungen ungleichförmig (*anisotrop*) angeordnet sind, wie es bei nicht regulären Kristallen in regelmäßiger Weise der Fall ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes wird dann je nach seiner Schwingungsrichtung verschieden stark vermindert. Als innerlich anisotrop geordnete, kristallähnliche Teilchen, Micelle (Einzahl: **das Micell**), sah Nägeli die Bausteine der Zellmembran an; aus der verschieden starken Quellung dieser Membranen in verschiedener Richtung und der geringen Veränderung der Eigenschaften dabei schloß er, daß die Micelle stäbchenförmige Gebilde darstellen, zwischen die sich bei der Quellung Flüssigkeitsschichten von gleicher Dicke einlagern, in deren Inneres aber dabei kein Quellmittel eindringt. Diese Auffassung, die in der Folgezeit heftige Gegnerschaft gefunden hatte (v. Ebner, 1882, erklärte in seiner Spannungstheorie die optische Anisotropie durch Verzerrung an sich isotroper Strukturen), wurde endgültig bewiesen durch die Arbeiten Hermann Ambronns (24) und seiner Schüler, von denen namentlich A. Frey (25) und A. Möhring (26) zu nennen sind. Durch ausgedehnte Untersuchungen der Doppelbrechung, zunächst an Gelen, deren Teilchen ihrer Herkunft nach den organisierten Substanzen nahestehen, dann an gewachsenem tierischen [vgl. dazu auch W. J. Schmidt (20)] und pflanzlichen Material konnte gezeigt werden, daß sich in beiden Fällen die Gesamtdoppelbrechung aus zwei Teilen zusammensetzt: der **Formdoppelbrechung**, bedingt durch die Anordnung submikroskopischer, anisodiametrischer Teilchen, und der **Eigendoppelbrechung**, bedingt durch

deren innere Anisotropie. Die Anordnung der Teilchen wird bei den Gelen durch mechanische Behandlung künstlich erzeugt, bei dem organisierten Material ist sie natürlich gegeben. Die Gesetze der Formdoppelbrechung sehr kleiner Teilchen wurden von O. Wiener (1912) entwickelt. Danach verhält sich ein Mischkörper aus langen parallel gelagerten Kreiszyindern (Stäbchen) des einen Bestandteiles, die in den anderen Bestandteil eingebettet sind, als ein positiv einachsiger Körper, mit der Längsachse der Stäbchen als optischer Achse, vorausgesetzt, daß ihr Durchmesser und ihre Abstände klein sind gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Die Stärke der Doppelbrechung hängt ab von dem relativen Anteil der beiden Substanzen und von dem Unterschied ihrer Brechungsexponenten. Sind diese bei beiden Substanzen gleich, so verschwindet die Doppelbrechung; je kleiner oder größer als dieser Wert der Brechungsexponent des Einbettungsmediums ist, um so stärker ist die (stets positive) *Stäbchendoppelbrechung* des Gesamtkörpers. Sind die beiden Bestandteile des Mischkörpers laminar in parallelen Schichten (Plättchen) übereinander angeordnet, so ist der Körper negativ einachsiger mit der optischen Achse senkrecht zur Fläche der Schichten¹⁾, im übrigen gelten für die *Plättchendoppelbrechung* die gleichen Beziehungen. Man kann also die lineare bzw. laminare Feinstruktur eines Systems in kleineren als mikroskopischen Dimensionen dadurch beweisen, daß man die Änderungen seiner Doppelbrechung bei Einbettung in Medien mit systematisch variierten Brechungsexponenten verfolgt. Ist ein Körper aus länglichen, künstlich oder natürlich parallelgerichteten Micellen aufgebaut, so erhält man für die Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Brechungsexponenten des Mediums die Minimumkurve der Stäbchendoppelbrechung; sind die Micellen zu einander parallelen Schichten zusammengefaßt — wobei die Frage der Ordnung innerhalb der Schicht offen bleibt —, so ergibt sich die Maximumkurve der Plättchendoppelbrechung. Ist das Minimum bzw. das Maximum gleich Null, so ist die Substanz innerlich isotrop, der zu dem Extremum gehörende Wert des Brechungsexponenten ist der ihr zukommende. Sind aber die Extremwerte

¹⁾ Die stärker gebrochene Schwingungsrichtung ist also in beiden Fällen die parallel der Längserstreckung der Teilchen!

von Null verschieden, so zeigt diese *Restdoppelbrechung* an, daß die Substanz *Eigendoppelbrechung* besitzt.

Dieses Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung konnte bei zahlreichen pflanzlichen und tierischen Gerüstbaustoffen nachgewiesen und damit als allgemeines Prinzip äußerst wahrscheinlich gemacht werden. So zeigen z. B. **Bastfasern** die sehr stark positive Eigendoppelbrechung der Cellulose ($n_\alpha = 1,533$, $n_\gamma = 1,594$) und außerdem Stäbchendoppelbrechung mit der Faserachse als optische Achse.

Das **Chitin** besitzt schwache negative Eigendoppelbrechung und Stäbchendoppelbrechung in bezug auf die einzelnen Fibrillen, aus denen der Chitinpanzer aufgebaut ist; betrachtet man aber eine Platte als Ganzes, so tritt hier Plättchendoppelbrechung (mit der optischen Achse senkrecht zur Platte) und schwach positive Restdoppelbrechung auf.

Aus den Ergebnissen bei verschiedenen organisierten Gebilden folgt erstens, daß diese aus *langgestreckten*, ganz oder teilweise *parallel gelagerten* Einheiten, *Micellen*, aufgebaut sind¹⁾. Nach den Ergebnissen der morphologischen Untersuchungen ist das nicht überraschend. Die kleineren Dimensionen der Micelle müssen beträchtlich unter Lichtwellenlänge liegen, zahlenmäßige Angaben über ihre Größe läßt die Methode nicht zu.

Die zweite Folgerung, daß die Micelle einen *anisotropen, geordneten inneren Aufbau* besitzen, ist dagegen sehr merkwürdig. Seine Einzelheiten bleiben zwar unbestimmt, man kann ihn sich aber nur ähnlich dem von Kristallen vorstellen. Die hochmolekularen Naturstoffe sind aber in ihren physikalischen Eigenschaften von den kristallinen niedermolekularen Substanzen charakteristisch verschieden und zeigen auch äußerlich keinerlei Andeutungen von Kristallgestalt. Dieser Widerspruch führte dazu, daß die Ergebnisse der Ambronn'schen Untersuchungen von chemischer Seite nicht beachtet oder abgelehnt wurden, bis die Strukturanalyse dieser Stoffe mit Röntgenstrahlen zu ihrer Bestätigung und zur Überwindung des scheinbaren Widerspruches führte.

¹⁾ Dieselbe Folgerung läßt sich aus dem *Dichroismus* mit Edelmetallen oder Chlorzinkjod angefärbter Fasern ziehen [Berkmann, Böhm und Zoher (27), A. Frey (28)].

III. Kapitel

Die Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen

§ 12. Über Gitterordnung

Aus der spezifischen Eigendoppelbrechung der amikroskopischen Micelle ergab sich, daß deren innerer Aufbau gesetzmäßig anisotrop ist. Man kann sie also unterteilen in kleinere räumliche Elementarbereiche anisotroper Substanzverteilung, durch deren regelmäßige Wiederholung in den drei Raumrichtungen das Micell entsteht. Über den Aufbau eines solchen Elementarbereichs Aussagen zu machen, erlaubt die Methode der Untersuchung mit sichtbarem Licht von einer Wellenlänge von etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ mm} = 5000 \text{ \AA}$ nicht. Für eine Wellenbewegung dieser Größenordnung ist die Anisotropie des in wesentlich kleineren Dimensionen homogen diskontinuierlichen Aufbaues nur insofern von Belang, als dadurch ihre Fortpflanzung im ganzen in den verschiedenen Richtungen in verschiedenem Maße gehemmt wird. Damit *eine* Diskontinuität eine solche Störung des Verlaufs der Wellenzüge (Beugung) hervorruft, daß sie „abgebildet“ wird, ist es erforderlich, daß sie mindestens von der Größenordnung der verwendeten Lichtwellenlänge ist. Es ergab sich nun, daß bei der Durchstrahlung der Gerüstbaustoffen mit *Röntgenstrahlen* (Wellenlänge etwa 1 \AA) vielfach *Beugungserscheinungen* ähnlicher Art wie bei Kristallen (29) auftreten, daß also die geordneten Elementarbereiche, die durch Wiederholung ein regelmäßiges Raumgitter aufbauen, selbst aus Teilchen von etwa 1 \AA Durchmesser, d. h. aus *Atomen* aufgebaut sind. Die **Abgrenzung eines Elementarbereiches** wird so vorgenommen, daß man die Richtungen, in denen man die Wiederkehr räumlich gleichwertiger Atomlagen aufsucht, nach den durch die Symmetrieeigenschaften der Anordnung hervorgehobenen kristallographischen Achsen auswählt. Die Entfernungen zwischen gleichwertigen Punktlagen in diesen Richtungen sind die *Identitäts-*

perioden; kennt man daneben noch den Winkel zwischen den kristallographischen Achsen, so kann man aus diesen Angaben das Volumen von *Elementarkörper* oder *Basiszelle* berechnen. Die räumliche Anordnung der Atome in dem so bestimmten Elementarkörper ist also nicht willkürlich, sondern gemäß der Wahl der Achsen geregelt durch Symmetriebeziehungen, die im Zusammenhang stehen mit der Energieverteilung zwischen den Atomen. Sie lassen sich nach den Regeln der kristallographischen Strukturlehre durch Kombination von drei grundlegenden *Symmetrieelementen* bestimmen, die gekennzeichnet sind durch die gesetzmäßigen Umformungen der Anordnung (*Deckoperationen*), durch die man die von ihnen beherrschten Punktlagen ineinander überführen kann; das ist erstens die *Drehung* um eine Drehachse, zweitens die *Spiegelung* an einer Spiegelebene und drittens die *Translation* um bestimmte Beträge. Geometrische Gründe beschränken die Anzahl von Kombinationen der drei Elemente auf 230, jede Gitteranordnung muß sich also einer dieser 230 Raumgruppen zuteilen lassen. Die **Systematik dieser Anordnungen** ist in den letzten Jahren besonders von K. Weissenberg (30) nach dem Vorgang von A. Reis (31) ausgebaut worden. An einem Beispiel soll versucht werden, die Bedeutung derartiger Überlegungen aufzuzeigen: Sind in dem Gitter Atome in einer Richtung entsprechend der Abb. 11a angeordnet, so wird zunächst 1 und 2 in 1' und 2' usw. durch Verschiebung um ihre Entfernung in Richtung der eingezeichneten Achse übergeführt, diese Entfernung ist also die Identitätsperiode auf dieser Achse. Ferner entsteht eine mit der gezeichneten identische Figur, wenn man sie um 180° um die Achse dreht, d. h. um $\frac{1}{2}$ des Kreisumfangs; die Achse ist eine zweizählige (digonale) Drehachse. Liegen vier Punkte in einem Winkelabstand von 90° um die Achse in einer Ebene verteilt, so genügt eine Drehung um $\frac{1}{4}$ des Kreisumfangs, um eine identische Konfiguration entstehen zu lassen. Die Achse ist bei dieser Lage der Punkte eine vierzählige Drehachse.

Enthält nun ein Gitter als Symmetrieelement beispielsweise eine solche vierzählige Drehachse, so besagt das Folgendes: Erstens ist durch ein in allgemeiner Lage außerhalb der Achse vorhandenes Atom aus Symmetriegründen zwangsläufig die Existenz und Lage von drei und nur drei anderen Atomen in der gleichen Ebene senkrecht zur Achse festgelegt, zweitens aber muß die gegebene Symmetrie

auch die Energieverteilung beherrschen. Wenn also etwa zwei der vier Atome durch eine Kraft (z. B. Hauptvalenzbindung) untereinander verknüpft sind, so muß dieselbe Kraft zwischen allen vier Atomen wirksam sein. Oder: Wenn eine Bindung von einem der vier zu einem auf der Achse in singulärer Lage befindlichen Atom besteht, so folgt daraus das Bestehen derselben Bindung von jedem von ihnen zu dem auf der Achse liegenden. Dadurch entstehen *räumlich und energetisch* abgeschlossene Atomgruppierungen (*Mikrobausteine* oder *Inseln*), durch deren wiederholte Translation um die Identitätsperiode sich der Kristall aufbaut.

Außer dieser Art von Symmetrieelementen, die abgeschlossene Gruppierungen entstehen lassen (Drehachsen, Spiegelebenen), gibt

es eine zweite Art, bei denen das nicht der Fall ist. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 11 b. Diese Anordnung enthält das Symmetrieprinzip der zweizähligen Schraubenachse. Die Deckoperation besteht hier nicht allein in einer Drehung um 180° wie bei der zweizähligen Drehachse, sondern man muß außerdem noch eine Translation um die halbe Identitätsperiode vornehmen, um eine mit der gezeichneten Lage identische zu erhalten. Dabei entstehen keine abgeschlossenen Gruppen. Wirkt eine Kraft zwischen den Punkten 1 und 2, so muß, da nach einmaliger Vornahme der Deckoperation diese Punkte die Lage 2,1' einnehmen, eine identische Kraft auch zwischen diesen Punkten wirksam sein; dieselben Verhältnisse liegen in dem folgenden Elementarkörper vor; kurz, die gleiche Kraftwirkung ist in der Richtung der Schraubenachse durch den ganzen Kristall hindurch wirksam. Eine solche *unendliche*, durch *lagenmäßige und energetische* Symmetriebeziehungen verknüpfte Punktreihe nennt Weissenberg eine *Inselkette*, beim Vorhandensein von Symmetrieelementen dieser

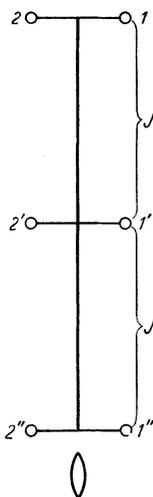


Abb. 11a. Digonale Drehachse

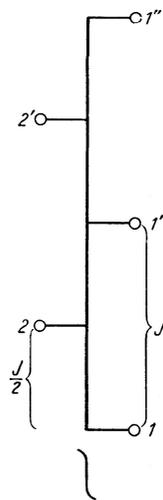


Abb. 11b. Digonale Schraubenachse

Art in zwei Raumrichtungen entsteht ein *Inselnetz*, in allen drei Richtungen ein *Inselgitter*.

Während also Symmetrieelemente der ersten Art (wie Drehachsen) die Entstehung abgeschlossener Punktgruppen fordern, das ihnen entsprechende Kraftfeld durch das Zusammentreten einer endlichen Anzahl von Atomen abgesättigt ist, entsteht beim Vorhandensein von solchen der zweiten Art (wie Schraubenachsen) bei Anlagerung jedes neuen Atoms eine der früher vorhandenen analoge Kraft, die den Weiterbau der Kette bewirkt, d. h. das *Wachstum* in bestimmter Richtung. Über Art und Größe der Kräfte kann man allerdings aus Symmetriebeziehungen allein nichts aussagen.

In dem Falle, daß ein Gitter *Kombinationen* von Symmetrieelementen derart enthält, daß Komplexe von Atomen, die durch Symmetrieelemente der ersten Art zusammengefaßt sind, weiter gruppiert werden nach Symmetrieprinzipien der zweiten Art, stehen erfahrungsgemäß die größten möglichen Mikrobausteine, die man durch Symmetrieelemente der ersten Art zusammenfassen kann, in enger Beziehung zu den kinetischen Molekülen.

§ 13. Die Interferenz von Röntgenstrahlen

Sichtbar gemacht werden die Lagebeziehungen der Atome zueinander durch die von ihnen abhängigen Überlagerungen (*Interferenzen*) der von jedem Atom beim Auftreffen eines primären Röntgenstrahles durch Beugung entstehenden sekundären Kugelwellen. Auf die Gesetze der Interferenz einer Wellenbewegung an einem räumlichen Punktgitter kann hier nicht eingegangen werden (29); es soll nur auf die Tatsachen hingewiesen werden, die für die Auswertung der bei Durchstrahlung von Gerüststrukturen entstehenden Bilder am wichtigsten sind. Die Bilder werden aufgefangen auf einer photographischen Platte, die hinter der mit einem möglichst parallelen Bündel von Röntgenstrahlen bestrahlten Substanz senkrecht zur Richtung des Strahles aufgestellt wird, oder auf einem Film, der zylindrisch um das Präparat herumgelegt wird.

Durchstrahlt man mit *monochromatischen Röntgenstrahlen*¹⁾ eine **amorphe Substanz**, eine Flüssigkeit oder ein Gas, so erhält man eine

¹⁾ D. h. also mit solchen nur einer Wellenlänge. Bei den hier behandelten Substanzen wird praktisch ausschließlich $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung von 1,5 Å Wellenlänge angewendet. — Es sei bemerkt, daß bei dem hier nicht in Betracht kommenden Laue-Verfahren weißes Röntgenlicht, d. h. ein kontinuierliches Spektrum verschiedener Wellenlängen verwendet wird.

sehr unscharfe ringförmige Interferenzerscheinung (Abb. 12), ähnlich dem Bilde, das der Mond hinter Wolken bietet, und aus demselben Grunde: infolge der statistisch homogenen Verteilung der Moleküle in der Flüssigkeit, der Wassertröpfchen in der Wolke, treten bestimmte Möglichkeiten der Interferenz der Sekundärwellen mit bevorzugter Häufigkeit auf.

Eine ebenfalls ringförmige, aber aus scharf abgegrenzten einzelnen Ringen definierten Abstands bestehende Interferenzerscheinung wird

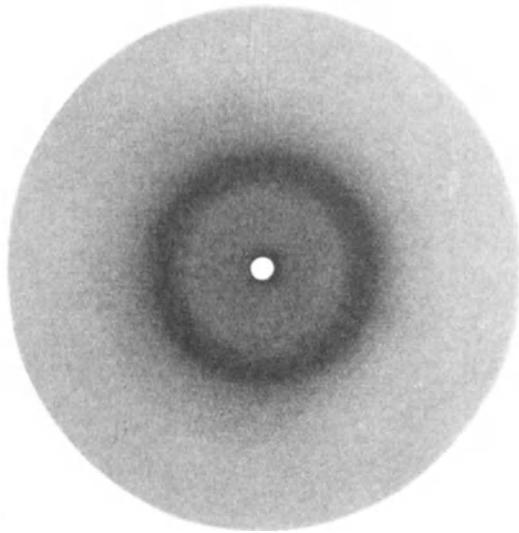


Abb. 12. Röntgendiagramm des amorphen Kautschuks
(nach W. T. Astbury¹⁾)

auf der photographischen Platte dann sichtbar, wenn man ein in geeignete Form gebrachtes **Kristallpulver** in den Gang der Strahlen bringt (*Debye-Scherrer-Verfahren*, Abb. 13). Die scharfen Maxima treten in den Richtungen auf, in denen sich die Sekundärstrahlen vieler Atome mit einem Gangunterschied von ganzen Wellenlängen überlagern. Mit Hilfe einer von W. L. Bragg aufgefundenen Beziehung (*Braggsches Reflexionsgesetz*) kann man aus dem Radius der Ringe den Abstand der verschiedenen mit Atomen belegten Ebenen (*Netzebenen*) berechnen, die man sich in das Gitter hineingelegt denken

¹⁾ Herr Prof. Astbury war so liebenswürdig, für die Herstellung der Abb. 12 und 15 bis 21 Abzüge seiner Originalaufnahmen zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte.

kann. Bei einem gegebenen Gitter ist die Anzahl der möglichen Netzebenen zwar begrenzt, aber doch sehr groß; da bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme die Kriställchen sich in allgemeinsten Lagen befinden, kann man aus den gemessenen Entfernungen der Interferenzen

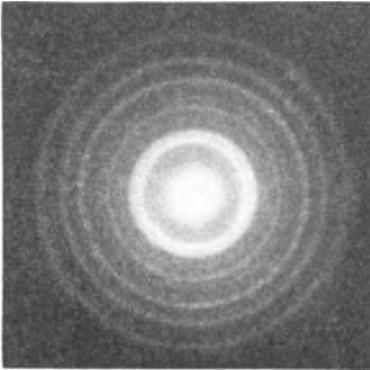


Abb. 13. Debye-Scherrer-Diagramm von Leucit, aufgenommen auf einer senkrecht zur Richtung des Primärstrahls (Cu_K -Strahlung) aufgestellten Platte

keine Aussage darüber machen, wie die Netzebenen, deren Abstände dabei gefunden werden, in bezug auf die kristallographische Achse liegen. Man kann auch nicht durch den Schnittpunkt verschiedener Netzebenen Atomlagen festlegen. Infolgedessen sind solche Bilder vieldeutig und erlauben im allgemeinen nicht, bestimmte Angaben über die Größe der Elementarzelle und die Lage der Atome in ihr zu machen.

Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man **Einkristalle** von

etwa 1 mm Länge zur Verfügung hat. Durchstrahlt man einen solchen Kristall in beliebiger Richtung mit monochromatischem Röntgenlicht, so wird im allgemeinen Falle keine Interferenzerscheinung auftreten, sondern nur in bestimmten durch die erwähnte Braggsche Beziehung definierten Lagen. In besonders vorteilhafter Weise erzielt man eine Folge solcher Lagen, wenn man den Kristall um eine seiner kristallographischen Achsen dreht, die senkrecht zur Richtung des Primärstrahls ausgerichtet wird (*Drehkristallmethode*, besonders von Polanyi und von Schiebold ausgebaut, Abb. 14). Dann werden die bei völliger Unordnung der Kristalle (entsprechend einer Drehung um alle drei Achsen gleichzeitig) erhaltenen Kreise in punktförmige Segmente aufgespalten, die sich senkrecht zu der Richtung der Achse, um die gedreht wird, gruppenweise zu Schichtlinien zusammenfassen lassen, die bei der Aufnahme auf Platten Hyperbeln, auf zylindrische Filme parallele Gerade darstellen. Diejenige Linie, die durch den in der Richtung des Primärstrahls entstehenden Durchstoßpunkt hindurchgeht, heißt Äquator, die Schichtlinien liegen symmetrisch ober-

halb und unterhalb des Äquators. M. Polanyi entwickelte die wichtige nach ihm benannte *Schichtlinienbeziehung*, nach der man mit großer Sicherheit aus dem Abstand der Schichtlinien die Identitätsperiode in der Richtung der festgehaltenen Achse berechnen kann. Macht man nacheinander Drehkristallaufnahmen in den drei Achsenrichtungen, so erhält man alle drei Identitätsperioden.

Sind Drehkristallaufnahmen nur um *eine* Achse möglich, so muß man zur Bestimmung der Identitätsperioden in den zwei anderen Richtungen die einzelnen Interferenzen auf dem Äquator heranziehen, ebenso auch zur Bestimmung der Raumgruppe, die die Anordnungsmöglichkeiten der Atome in dem Elementarkörper angibt. In diesem Falle sind die Aussagen weniger sicher; man kann nur von verschiedenen Möglichkeiten diejenigen ausschalten, bei denen experimentell Interferenzpunkte an Stellen auftreten, für die Auslöschung errechnet ist, dagegen sind Schlüsse aus dem Fehlen von Interferenzen nicht statthaft. Um auch noch von den verschiedenen mit den Symmetrie-

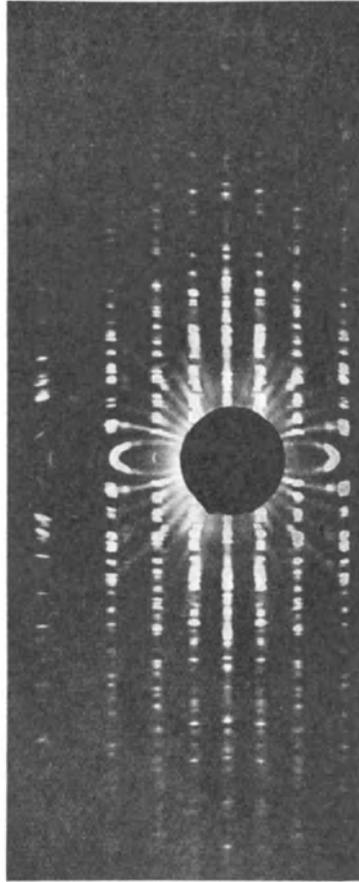


Abb. 14. Drehkristallaufnahme von Rohrzucker auf zylindrischem Film bei Drehung um die monokline Achse (Cu K -Strahlung). Infolge der außergewöhnlich dichten Belegung treten die Schichtlinien hier besonders deutlich hervor (nach Seyfarth).

eigenschaften und der Translationsperiode verträglichen Atomlagen in der Elementarzelle die vorliegenden zu bestimmen, müssen Intensitätsmessungen der Interferenzen herangezogen werden. Infolge der großen experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten dieser Aufgabe sind die allein daraus gewonnenen Behauptungen unsicher.

§ 14. Die Gitterstruktur der Cellulose

Von natürlichen Hochmolekularen wurden zuerst die Cellulosefasern mit Röntgenstrahlen untersucht. P. Scherrer (32) erhielt zunächst (1918) nur ein Debye-Scherrer-Diagramm von zerknüllten Fasern; höher orientierte Aufnahmen durch Durchstrahlung von **parallelen Faserbündeln** senkrecht zur Faserachse mit monochromati-

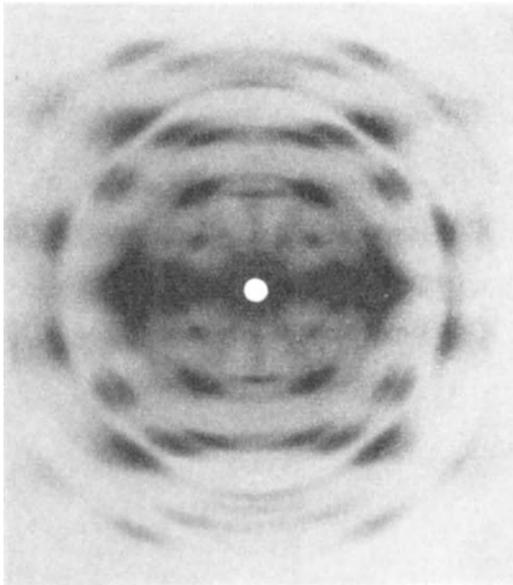


Abb. 15. Röntgendiagramm der Ramiefaser (nach W. T. Astbury)
(vgl. Abb. 12)

schem Röntgenlicht konnten 1921 R. O. Herzog und W. Jancke (33), etwa gleichzeitig auch Scherrer (34) erlangen. Die Bilder der unbewegten Faserbündel gleichen z. B. bei Ramie **Drehdiagrammen**, die allerdings nicht sehr punktreich sind und bei denen die Ordnung um die Drehachse nicht ideal verwirklicht ist (Abb. 15). Bei anderen Fasern (Baumwolle) sind die Punkte des Drehdiagramms zu Kreissegmenten ausgezogen, so daß diese Aufnahmen einen Übergang zwischen Drehkristallaufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen darstellen (Abb. 16). K. Weissenberg (35) diskutierte die Anordnungsmöglichkeiten von Kristalliten (Micellen), die sich aus solchen

Verhältnissen ergeben. Die *einfache Faserstruktur*¹⁾, die in den Fällen vorliegt, wo ein Drehkristalldiagramm entsteht, kommt offenbar dadurch zustande, daß in dem Faserbündel alle Kristallitlagen, die bei einem Einkristall nacheinander wirksam werden, in der Faser gleichzeitig vorhanden sind, d. h. daß die Kristallite in ihr zwar mit einer kristallographischen Achse (annähernd) parallel zur Faserachse gerichtet sind, um diese Achse jedoch in allen beliebigen Lagen verdreht vorkommen. Bei der *Ringfaserstruktur* liegen die Kristallite mit einer Achsenrichtung in einer zur Faserachse senkrechten Ebene, die anderen beiden sind beliebig. Die bei Baumwolle z. B. beobachtete Ausbreitung der Interferenzen entspricht einer Lage der Micelle zwischen den beiden, in einem konstanten Winkel zur Faserachse, *Spiralfaserstruktur* (oder besser Kegelstruktur). Aus der Winkelbreite der Segmente kann man diesen Winkel berechnen.

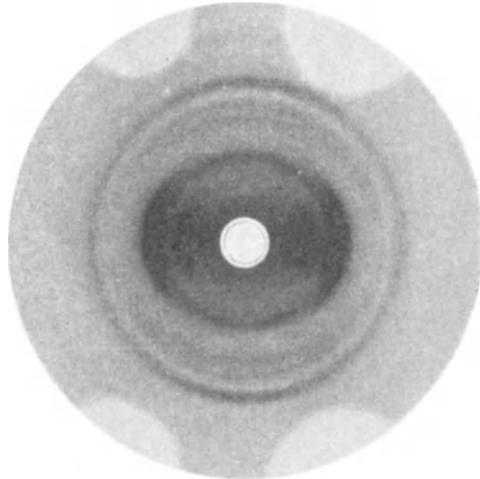


Abb. 16. Röntgendiagramm der Baumwolle (nach W. T. Astbury) (vgl. Abb. 12)

Diese Schlüsse über die Anordnung der Micelle bestätigen also die Ergebnisse der polarisationsoptischen Untersuchungen der Ambronn-Schule. Über sie hinaus führt die **quantitative Auswertung** der Interferenzen. Sie wurde erstmalig von Polanyi (36), teilweise gemeinsam mit K. Weissenberg (37) vorgenommen, weiterhin durch Verbesserung des Aufnahmeverfahrens und Verwendung höher orientierter Cellulose namentlich von G. v. Susich (38) in ihrer Genauigkeit außerordentlich gesteigert, ohne daß aber die ersten Werte grund-

¹⁾ Um die auf die Zusammenordnung von Kristalliten zu größeren Verbänden bezüglichen Angaben von denen über die innere Gitterstruktur des Einzelkristalliten zu unterscheiden, gebraucht man auch den Ausdruck Faser- usw. -*textur*.

legend verändert werden mußten. R. K. Andress (39) hat bei der ausführlichen Durchindizierung des Diagramms die berechneten und gefundenen Werte der einzelnen Interferenzen in Übereinstimmung gefunden, so daß also den Schlüssen aus dem Diagramm, das bei Cellulose verschiedenster, auch tierischer Herkunft immer das gleiche ist, große Sicherheit zukommt.

Daraus ergibt sich die *Identitätsperiode* in der Faserachse zu 10,2 bis 10,3 Å, in den beiden anderen Richtungen zu 8,3 und 7,9 Å. Die wahrscheinliche *Raumgruppe* ist eine monokline, die als einziges Symmetrieelement eine digonale Schraubenachse enthält. Zur Faserachse stehen die beiden anderen Achsen senkrecht, der Winkel zwischen ihnen beträgt 84°. Aus diesen Angaben läßt sich das Volumen des Elementarkörpers berechnen zu 670 Å³; mit der Dichte s , dem Äquivalentgewicht eines Glucoseresestes M und der Loschmidtschen Zahl L ergibt sich daraus die *Anzahl der Glucosereseste* in ihm zu

$$z = \frac{V \cdot s}{M \cdot L} = 4,0.$$

Die Diagramme zeigen einen schwachen kontinuierlichen Untergrund, aus dem man darauf schließen kann, daß etwa 20 bis 25% der Zellwandsubstanz in amorphem Zustand vorhanden sind.

Nach den theoretischen Voraussetzungen sind die einzelnen Interferenzen nur dann annähernd punktförmig, wenn alle an ihrer Entstehung beteiligten Elementarwellen von einem durchgehend zusammenhängenden, ungestörten Gitter ausgehen. Gitterstörungen bewirken eine Verbreiterung der Interferenzflecke. Nimmt man an, daß das Gesamtgitter hier durch die in einer Richtung orientierte Zusammenlagerung kleiner *Kristallite* entsteht, so kann man deren ungefähre *Größe* aus der Unschärfe der Interferenzpunkte berechnen. Für die Cellulose ergibt sich dabei nach Schätzungen von R. O. Herzog (40) und Bestimmungen von J. Hengstenberg (41) die Länge des einzelnen Kristallits (Micells) in der Faserachse zu etwa 600 Å, die Durchmesser der beiden senkrechten Richtungen zu je etwa 55 Å. Ein solches Micell enthält annähernd 7000 Glucosereseste.

Darüber, ob die Kristalle in einer Faserzelle oder in einem Teil der Zellwand eine höhere Ordnung aufweisen als die bei der Durchstrahlung eines parallelen Bündels von Fasern statistisch sich ergebende axiale Symmetrie,

können Aufnahmen von Zellwandbruchstücken Auskunft geben, die durch die Kratkysche (42) Mikrokamera möglich geworden sind. Sichere Ergebnisse liegen hier noch nicht vor.

§ 15. Die Gitterstruktur der Cellulosederivate

Die röntgenographische Methode ist dazu geeignet, die **Reaktionen** der Hydroxylgruppen, Veresterung, Verätherung, Alkoholatbildung usw., zu verfolgen, denen die Cellulose ohne Aufgabe der Faserstruktur zugänglich ist. Es liegen zwei Möglichkeiten vor; erstens die der *micellaren Oberflächenreaktion*, bei der das Reagens nur zwischen die Micelle eindringt, so daß nur die äußersten Gruppen der Micelle umgesetzt werden, zweitens die permutoiden Reaktion, bei der das Reagens das ganze Micell durchdringt und umsetzt. Häufig ist der erste Reaktionstyp die Vorstufe des zweiten. Solange die Umsetzung nur die Micelloberfläche ergriffen hat, bleibt das Röntgendiagramm der ursprünglichen Faser während und nach der Reaktion

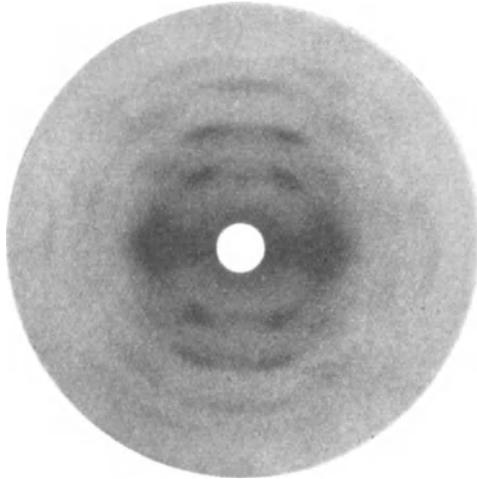


Abb. 17. Röntgendiagramm der Hydratcellulose (nach W. T. Astbury) (vgl. Abb. 12)

im allgemeinen erhalten, allerdings geht zuweilen die Orientierung der Micelle verloren. Beim permutoiden Eindringen des Reaktionspartners vermindert sich Schärfe und Intensität der Interferenzen bis zum Verschwinden. Nach der Entquellung tritt ein neues, der Verbindung entsprechendes Röntgendiagramm auf, bei unvollständigem Umsatz neben dem ursprünglichen, bei vollständigem allein. (Näheres über die Reaktionsweise im Faserverband s. § 21.)

Die Deutung der den Cellulosederivaten zukommenden Diagramme wird allerdings erschwert durch zahlreiche Polymorphieerscheinungen und dadurch, daß sie selten so gut ausgebildet und punktreich erhalten werden können wie das der Cellulose selbst.

Am besten vermeßbar ist das der *Hydratcellulose*, die dieselbe Zusammensetzung hat wie die Cellulose (Abb. 17). Sie entsteht als eine etwas stabilere Modifikation als die native Cellulose bei der Regenerierung aus den Derivaten (Kunstseide); auch die mercerisierte Cellulose zeigt dieses Gitter, das von Herzog und Jancke (44) beschrieben und von Andress (45) einerseits, von Burgeni und Kratky (46) andererseits mit den gleichen Ergebnissen ausgewertet wurde. Die Micelle sind nach der Regenerierung meist etwas kleiner als bei der nativen Cellulose. Bei den Cellulosederivaten, die röntgenographisch u. a. von G. v. Susich (47), J. R. Katz (48) und in den letzten Jahren sehr intensiv von K. Hess (49) und C. Trogus untersucht wurden, reichen die Angaben im allgemeinen zu einer eindeutigen Gitterbestimmung nicht aus.

Die Angaben über **andere Gerüstkohlehydrate** außer der Cellulose sind spärlich. Über Stärke liegen namentlich von J. R. Katz (50) Untersuchungen vor.

§ 16. Die Gitterstruktur der Gerüsteiweiße

Von tierischen Stoffen ist das **Seidenfibroin** am besten der Untersuchung zugänglich. Von ihm haben R. O. Herzog und Jancke (51) ein Faserdiagramm erhalten, das von Brill und Polanyi (52) ausgewertet wurde (Abb. 18). Kratky und Kuryama (53) gewannen durch Auspressen des Spinndrüsensekrets höher orientierte Präparate, so daß das Ergebnis der Bestimmung der *Identitätsperiode* ziemlich gesichert ist (in der Faserachse etwa 7 Å). Der mindestens monokline Elementarkörper hat ein *Gewicht*, das dem von vier Alanyl-Glycyl-Resten entspricht. Die Bestimmungen werden dadurch erschwert, daß ein kräftiger kontinuierlicher Untergrund vorhanden ist, der einem Anteil von etwa 50% *amorpher Substanz* entspricht.

Von **Kollagen**, und zwar in Form der natürlichen *Sehne*, wurden erstmalig von R. O. Herzog, H. W. Gonell und W. Jancke (54), weiter von G. v. Susich (55) Diagramme erhalten, aus denen hervorgeht, daß in ihr die Kristallite in der Längsrichtung geordnet sind. Die *Identitätsperiode* in dieser Richtung beträgt 8,4 Å. Allerdings sind die Bilder sehr unscharf, was auf beträchtliche Gitterstörungen hinweist.

Eine Überlagerung zweier Diagramme sieht man bei den *Röhrenknochen* der Säugetiere. Erstens treten Debye-Scherrer-Ringe auf,

die von der anorganischen Substanz herrühren, und zweitens diesen überlagert ein Spiralfaserdiagramm der organischen Substanz. Das Debye-Scherrer-Diagramm ist mit dem des Minerals Apatit identisch. [Henschen, Straumann und Bucher, vgl. dazu und über Studien an anderen Körpergeweben E. Saupé (55a).]

Bei der Umwandlung von Kollagen in *Gelatine* bleibt die Kristallitstruktur nach neueren Untersuchungen von Katz und Derksen (58),

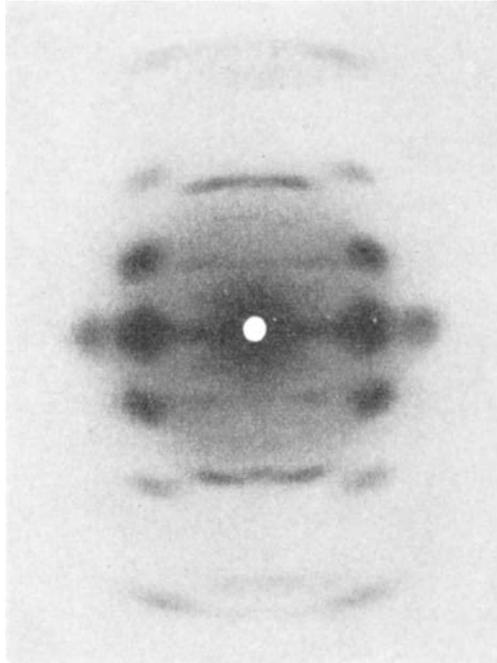


Abb. 18. Röntgendiagramm von Seidenfibroin (nach W. T. Astbury)
(vgl. Abb. 12)

Gerngross, Abitz und Hermann (59), sowie von K. Hess und C. Trogus (60) z. T. erhalten, durch mechanische Beanspruchung kann auch die Lage der Micelle zueinander geordnet werden. Elastin und Kollagen konnten röntgenographisch nicht unterschieden werden.

Ganz besonders interessante Erscheinungen zeigen sich bei **tierischen Haaren**. W. T. Astbury (62) zeigte, z. T. in Gemeinschaft

mit Woods, daß sich ihr Diagramm *bei der Dehnung ändert*. Dehnt man zunächst innerhalb des Gebietes, in dem das Hookesche Elastizitäts-

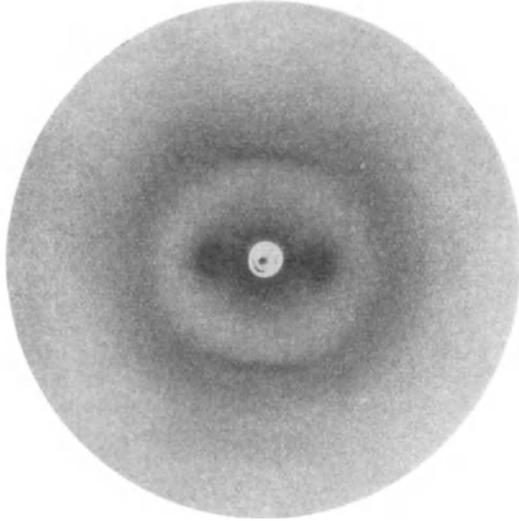


Abb. 19. Röntgendiagramm ungedehnter Wolle (α -Keratin)
nach W. T. Astbury (vgl. Abb. 12)

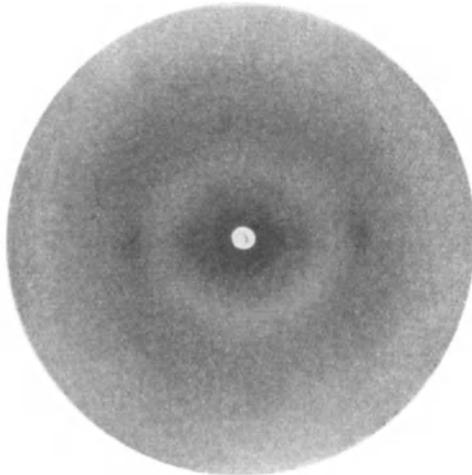


Abb. 20. Röntgendiagramm von gedehnter Wolle (β -Keratin)
(nach W. T. Astbury) (vgl. Abb. 12)

gesetz gültig ist, d. h. bis etwa 2%, so tritt eine Vergrößerung der Identitätsperiode in der Faserachse um etwa denselben Betrag auf. Bei weiterer Dehnung, die nur unter bestimmten Verhältnissen rückgängig gemacht werden kann, überlagert sich dem Diagramm des nativen α -Keratins (Abb. 19) allmählich ein anderes, das schließlich rein zum Ausdruck kommt; bei diesem β -Keratindiagramm (Abb. 20) ist die Identitätsperiode in der Faserachse gleich der des Seidenfibroids, überhaupt sind die Diagramme im wesentlichen identisch. Bei der Kontraktion kann dieses Diagramm unter Umständen wieder in das ursprüngliche des α -Keratins übergehen.

Die Diagramme aller *Keratingebilde von Säugetieren* (Haare, Horn, Klauen) sind untereinander bis auf die Orientierung der Kristallite identisch [R. O. Herzog und W. Gonell (61)], aber verschieden von dem des *Federkeratins* der Vögel. Hingegen stimmt dessen Diagramm mit dem des *Schildpatts* überein, ein Hinweis auf die entwicklungsgeschichtlichen Beziehungen zwischen Vögeln und Reptilien [W. T. Astbury und T. C. Marwick (62a)].

Auch der **Muskel** liefert im gestreckten Zustand ein Faserdiagramm, das aber bei der Kontraktion verschwindet [R. O. Herzog (56), K. H. Meyer (57)]. Aus dem 70% der Muskelsubstanz bildenden *Myosin* können unter Zug Fäden und Filme gewonnen werden, die ein identisches Diagramm zeigen [G. Böhm und H. H. Weber (57a), W. T. Astbury und S. Dickinson (57b)].

§ 17. Die Gitterstruktur des (gedehnten) Kautschuks

Der durch Koagulation gewonnene, unbearbeitete Kautschuk ist *amorph*. Man kann ihn aber zur *Kristallisation* bringen, in unregelter Anordnung durch Lagern bei tiefen Temperaturen (63), in geregelter *durch Dehnung* um mindestens 80% [J. R. Katz (64)] (Abb. 21). Bei der Dehnung tritt Wärmeentwicklung, der Gough-Joule-Effekt, auf, die man sehr wohl als Kristallisationswärme deuten kann [L. Hock (65)]. Oberhalb von etwa 90° erhält man auch bei stärkster Dehnung keine Interferenzen mehr [G. v. Susich (66)]. Die von E. A. Hauser und H. Mark (67), sowie H. Mark und G. v. Susich (68) durchgeführte *Ermittlung des Gitters* führt zu einem rhombischen Elementarkörper mit sieben Isoprenresten, der vermutlich eine Schraubenachse enthält. Mit der rhombischen Symmetrie ist die

Zahl sieben nicht vereinbar, unter Berücksichtigung von Verunreinigungen und Fehlern der Dichtebestimmung scheint die Zahl acht wahrscheinlich. Die *Dimensionen der Kristallite* sind nach Hengstenberg und Mark (69) in der Dehnungsrichtung über 600 Å, in den beiden dazu senkrechten 500 und 150 Å. Auch vom synthetischen Kautschuk sind Interferenzen erhalten worden [J. R. Katz (70)].

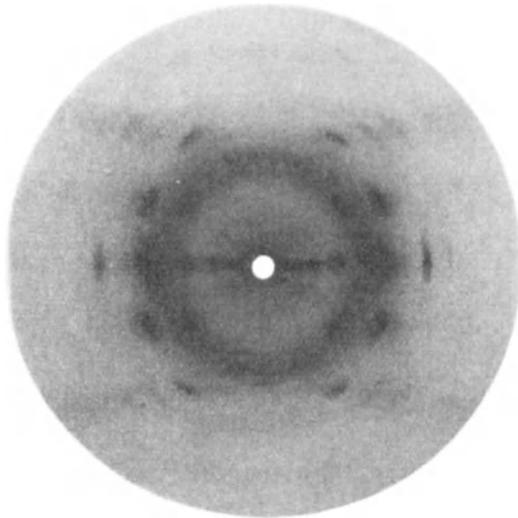


Abb. 21. Röntgendiagramm desselben Kautschukbandes wie in Abb. 12, aber nach Dehnung auf die siebenfache Länge (nach W. T. Astbury) (vgl. Abb. 12)

§ 18. Strukturanalyse mit Elektronenstrahlen

In allerjüngster Zeit sind auch Versuche zur Strukturaufklärung mit schnellbewegten Elektronenstrahlen gemacht worden. Prinzipiell gelten dabei die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die Beugung von Röntgenstrahlen.

In den zur Durchstrahlung benötigten sehr dünnen Filmen konnten kleine Bereiche mit Einkristallstruktur nachgewiesen werden. In den Einzelheiten ist die Deutung der (sehr scharfen) Diagramme vielfach noch unklar. Namentlich bei Cellulosederivaten treten Interferenzen auf, die mit den röntgenographisch ermittelten Gitterdimensionen nicht in Einklang zu bringen sind. Hier kann nur auf einige zur Einführung in die Grundlagen und Ergebnisse der Methode geeignete Arbeiten hingewiesen werden: G. J. Davison und L. H. Germer (71), F. Kirchner (72), E. Schiebold (29), J. J. Trillat (73), C. R. Dauvillier (74), E. T. Jones (75).

§ 19. Die Bedeutung des kleinen Elementarkörpers der Naturstoffe

Soweit die Deutung der Röntgendiagramme der verschiedenen „hochmolekularen“ Substanzen quantitativ möglich ist, hat sie ergeben, daß die *Gitter von niedriger Symmetrie* sind und vielfach eine Schraubenachse als Symmetrieelement enthalten, die in der Faser- oder Dehnungsrichtung verläuft. Der *Elementarkörper* bzw. die fast immer zu bestimmende Identitätsperiode in der Faserachse ist überall *sehr klein*; ein Elementarkörper enthält in allen Fällen nur wenige der niedrigsten Grundbausteine dieser Stoffe. Dieses Ergebnis war sehr überraschend. Nach den von E. Fischer und seiner Schule entwickelten, experimentell gut gestützten Anschauungen galt als feststehend, daß die unlöslichen oder nur kolloidal löslichen Naturstoffe ein sehr großes Molekül besitzen, dessen Gewicht ein großes Vielfaches des Gewichtes eines Elementarkörpers sein mußte. Andererseits war bei den bis dahin bekannten Molekülgittern organischer Substanzen das Gewicht des Elementarkörpers größer oder mindestens ebenso groß gefunden worden wie das mit kinetischen Methoden ermittelte Gewicht eines Hauptvalenzmoleküls. Das legte den Gedanken nahe, ob nicht vielleicht doch die sogenannten „hochmolekularen“ Stoffe aus *kleinen Hauptvalenzkomplexen* bestehen könnten. Es ergab sich daraus als Aufgabe, nach den wirklichen Ursachen der Unlöslichkeit und der anderen spezifischen Eigenschaften zu forschen. Für eine derartige Auffassung sprach, daß die Molekulargewichte aller bei der Hydrolyse von Naturstoffen isolierten definierten Spaltprodukte kleiner waren als das Gewicht des Elementarkörpers des entsprechenden Naturstoffes. Andererseits begegnete sie schärfstem *Widerspruch*, der durch gewichtige chemische und physikalische Argumente begründet werden konnte.

Der Streit darf heute im wesentlichen als zugunsten der Realität des hochmolekularen Charakters abgeschlossen gelten. Die Auseinandersetzungen über diese Frage, die mit einer großen Fülle von experimentellen und theoretischen Argumenten auf beiden Seiten geführt wurden, haben wertvolle Erweiterungen der Begriffsbildung über Atomanordnungen gebracht. Im nächsten Kapitel soll daher kurz auf die Beweise eingegangen werden, die für kleine Molekulargewichte herangezogen wurden.

Es darf nicht übersehen werden, daß die *Ergebnisse der Röntgenforschung allein in keiner der beiden Richtungen beweisend* sind. Aus den Symmetrieeigenschaften kann man zwar Schlüsse über die Energieverteilung, aber nicht über die Art der Kräfte ziehen. So enthalten z. B. auch die Gitter niedermolekularer Substanzen (Oxalsäure) Schraubenachsen, die das unendliche Weiterwirken irgendeiner Kraft in ihrer Richtung fordern, die aber in dem genannten Beispiel keineswegs eine Hauptvalenz ist. Polanyi hat bereits in seiner ersten Interpretation des Cellulosedigramms darauf hingewiesen, daß die Alternative zwischen einem kleinen Hauptvalenzkomplex, der innerhalb des Elementarkörpers abgesättigt ist, und einer in der Faserrichtung unendlich langen Hauptvalenzkette offen bleibt.

IV. Kapitel

Die Konstitutionsermittlung der Naturstoffe mit den Methoden der organischen Chemie

§ 20. Prinzipien der Konstitutionsermittlung

Die Ermittlung der chemischen Konstitution einer normalen organischen, in allen Aggregatzuständen beständigen Verbindung wird in etwa folgenden drei Schritten durchgeführt:

Erstens wird durch *Elementaranalyse* die quantitative Zusammensetzung des vorliegenden Stoffes aus den Elementen festgestellt und daraus das stöchiometrische Verhältnis der vorkommenden Atomarten im Molekül, die Bruttoformel, berechnet. Vorausgesetzt wird dabei, daß die Substanz rein und einheitlich ist, was dadurch nachgewiesen wird, daß bei fraktionierter Kristallisation oder Destillation die einzelnen Fraktionen die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigen. Zweitens wird die Masse der in Lösung oder Dampf vorhandenen, kinetisch selbständigen Teilchen, das *Molekulargewicht*, bestimmt. Die zur Dispergierung zugeführte Energie reicht erfahrungsgemäß nicht dazu aus, Hauptvalenzbindungen zu sprengen. Die Größe eines Teilchens gibt also Aufschluß darüber, wieviel Atome höchstens durch Hauptvalenzen vereinigt sein können. Sollte etwa bei der Dispergierung doch eine Sprengung oder Umlagerung von Hauptvalenzbindungen eintreten, so zeigt sich das an charakteristischen Änderungen scharf definierbarer physikalischer Eigenschaften der Substanz. Zuweilen bleiben mehrere Hauptvalenzmoleküle in der Lösung oder im Dampf durch sekundäre Kräfte aggregiert; das kann durch Wechsel des Lösungsmittels oder der Temperatur, am sichersten durch den Einfluß chemischer Umsetzungen auf die

Teilchengröße erkannt werden. Die *Untersuchung des chemischen Verhaltens* ist der im allgemeinen notwendige dritte Schritt. Durch zweckmäßig gewählte Reaktionen wird die Größe der Hauptvalenzmoleküle mit der der kinetisch wirksamen Teilchen verglichen, und von den Atomanordnungen, die nach der Elementarzusammensetzung möglich sind, eine bestimmte festgelegt.

Die Umsetzungen werden im allgemeinen in Lösung vorgenommen, zum Vergleich des entstehenden Stoffes mit bereits bekannten werden seine physikalischen Eigenschaften in Lösung oder im flüssigen Zustand bzw. Schmelzpunkt und Siedepunkt herangezogen. Erst in neuerer Zeit sind die Eigenschaften des festen Zustandes so exakt zugänglich geworden, daß auch sie mit zur Identifizierung benutzt werden können.

§ 21. Besonderheiten bei den hochmolekularen Stoffen

Bei den hochmolekularen Naturstoffen sind die Möglichkeiten für eine exakte Konstitutionsermittlung dadurch beschränkt, daß sie sich beim Schmelzen und Verdampfen zersetzen, so daß die darauf beruhenden Methoden zur Prüfung von Einheitlichkeit und Identität nicht anwendbar sind. Infolgedessen ist schon der erste Schritt, die *Elementaranalyse*, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, am meisten bei den Proteinen, am wenigsten bei dem Kautschuk. Außerdem sagt die *Zusammensetzung*, da es sich um vielleicht sehr große Moleküle handelt, nicht sehr viel aus. Eine zweckmäßige Ergänzung ist daher die quantitative Ermittlung kleiner Bruchstücke durch eine möglichst schonende Abbaumethode.

Der zweite Schritt, die Bestimmung der *Größe* der in Lösung *kinetisch wirksamen Teilchen*, hat hier zu beträchtlichen Meinungsverschiedenheiten Anlaß gegeben. Der Mangel exakter physikalischer Kriterien, die Umwandlungen während der Lösung anzeigen, macht sich dabei besonders bemerkbar. An Präparaten des gleichen Naturstoffes sind nach osmotischen Methoden Molekulargewichte ermittelt worden, die um mehrere Zehnerpotenzen schwanken, ohne daß die physikalischen Eigenschaften der Substanzen eine Entscheidung darüber ermöglichen, ob sie untereinander und mit den wieder

ausgefällten Produkten identisch sind oder nicht¹⁾. Wieweit das Röntgendiagramm dazu geeignet ist, bleibt nach den Erörterungen des vorigen Kapitels zunächst offen, da es nur über die Wiederholung einer relativ kleinen Gruppierung, nicht aber über die Größe von Hauptvalenzkomplexen Auskunft gibt.

Infolgedessen ist bei den Naturstoffen der dritte Schritt, das Aufsuchen und Festlegen *spezifischer Gruppierungen*, von besonderer Wichtigkeit. Dazu dienende Umsetzungen können hier nicht nur in Lösung vorgenommen werden, sondern die hochmolekularen Naturstoffe sind dank ihrer **Quellbarkeit** Umsetzungen unter Erhaltung des Faserverbandes zugänglich [*topochemische Reaktionen* nach V. Kohlschütter (76)]. Dringt der Reaktionspartner zunächst nur zwischen die Micelle — *intermicellare Quellung* [J. R. Katz (43)] —, so tritt micellare Oberflächenreaktion ein (vgl. § 15). Auf dieser Reaktionsstufe ist die Zusammensetzung inhomogen, doch können naheliegende stöchiometrische Verhältnisse vorgetäuscht werden, da die spezifische Micelloberfläche konstant und so groß ist, daß die insgesamt vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen nur ein kleines Vielfaches der an der Oberfläche der Micelle zugänglichen darstellen [K. H. Meyer (77)]. Das Gitter der Ausgangssubstanz wird aber dabei nicht verändert. Wenn im weiteren Verlauf der Umsetzung die Micelle echt stöchiometrisch zu einem Derivat mit anderem Gitter durchreagieren, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Wenn unbegrenzte Mischkristallbildung zwischen Ausgangs- und Umsetzungsprodukt möglich ist, geht die Reaktion *micellarhomogen* unter kontinuierlicher Gitteränderung vor sich. Ist Mischkristallbildung nicht möglich, so tritt diskontinuierlich das neue Gitter neben dem alten auf, wenn ein genügender Teil der Micelle sich in *micellarheterogener* Reaktion zum Endprodukt umgesetzt hat (78). Nach den Untersuchungen von K. Hess und C. Trogus (49, 106) verläuft die Bildung von Cellulosederivaten stets nach dem micellarheterogenen Reaktionstypus. Auch die Quellung von Cellulose in konz. Elektrolytlösungen und von Celluloseestern in ihren Lösungsmitteln ist von

¹⁾ Über die neuerdings von H. Staudinger speziell zur Untersuchung der Lösungen hochmolekularer Substanzen entwickelten Methoden wird im VI. Kapitel im Zusammenhang berichtet werden.

einer diskontinuierlichen Gitteränderung infolge der Bildung von Anlagerungsverbindungen begleitet (*permutoid*e Quellung nach Katz). Eine kontinuierliche Gitteränderung ist an Hochmolekularen nur bei der Einlagerung von Wasser in Gelatine beobachtet worden [*intramicellare Quellung*¹⁾].

§ 22. Konstitutionsermittlung der Cellulose

Am eingehendsten und erfolgreichsten hat sich die Konstitutionsforschung mit der Cellulose beschäftigt. Diese besitzt einerseits einen relativ übersichtlichen Bau insofern, als nur ein Grundbaustein — β -Glucose — vorliegt, andererseits ist sie infolge des Charakters der Glucose als mehrwertigen Alkohols zu Reaktionen der Hydroxylgruppen befähigt, teilweise unter Beibehaltung des Faserverbandes [vgl. K. Hess (79)]. Die maximal dreimal pro Glucoserest veresterten oder ähnlich veränderten Derivate sind in dem entsprechenden organischen Mittel löslich und stellen vermutlich wenig angegriffene, reversible Umsetzungsprodukte dar. Als Material für Kunstseide, Filme und andere Kunstprodukte sind sie von außerordentlicher technischer Bedeutung.

Die Ergebnisse der **Elementaranalyse** verschiedener nativer und umgefällter Cellulosepräparate stimmen innerhalb einiger Zehntelprozent untereinander und mit der Bruttoformel $C_6H_{10}O_5$ überein. Daß die Abweichungen vom theoretischen Wert größer sind als sonst bei der Elementaranalyse, ist eben durch die Unmöglichkeit, sich von der völligen Reinheit der Präparate zu überzeugen, bedingt. Ferner ergibt sich bei der quantitativen Durchführung des hydrolytischen Abbaues, daß mindestens 98% der Cellulose aus Glucoseresten aufgebaut sind.

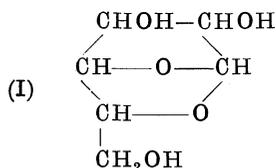
Wieviel solcher Reste im Molekül vorhanden sind, geht aus den **Bestimmungen des Teilchengewichtes** in der Lösung nicht eindeutig hervor. In der Tabelle (S. 49) sind die Ergebnisse einiger Messungen mit verschiedenen Methoden zusammengestellt.

¹⁾ Da die Unterscheidung „permutoid“ und „intramicellar“ nicht zweckmäßig gewählt scheint, schlägt Wo. Ostwald vor, die drei Typen der Quellung als *gitterindifferent* (= intermicellar), *gitterändernd* (= permutoid) und *gittererweiternd* (= intramicellar) zu bezeichnen.

Nr.	Substanz	Lösungsmittel	Molekulargewicht	Methode	Autor
1	Cellulose	Kupferamin- lösung	$5 \cdot 10^5$	Diffusion; berechnet mit für Kugeln gültigen Formeln (trifft aber nicht zu!)	R. O. Herzog und D. Krüger (80)
2	Verschiedene Cellulose- derivate	verschiedene	$10^4 - 10^5$	Diffusion, berechnet mit für dünne Stäbchen gültigen Formeln (vgl. VI. Kap.)	R. O. Herzog, H. Kudar u. F. Illig (81)
3	Baumwolle, Holzcellulose	Kupferamin- lösung	$4 \cdot 10^4$ $2 - 4 \cdot 10^4$	Sedimentationsgleichgewicht in der Svedbergschen Ultra- zentrifuge	A. J. Stamm (82)
4	Dasselbe Material wie 3	Kupferamin- lösung	10^5	Dasselbe	E. O. Kraemer u. Lansing (83)
5	Nitrocellulose	Aceton	$3 \cdot 5 - 4 \cdot 10^4$	Osmotische Messungen	W. Haller (84)
6	Acetylcellulose	verschiedene	$3 \cdot 5 - 4 \cdot 10^4$	„	Büchner u. Sam- wel (85)
7	Einzelne Fraktionen von Acetylcellulose	„	$2 \cdot 3 - 3 \cdot 9 \cdot 10^4$ $5 \cdot 5 - 6 \cdot 10^4$ $7 - 8 \cdot 10^4$	„ „ „	Herzog und Deri- pasko (86), Lie- patoff u. Preo- bragenskaja (87)
8	Nitrocellulose	„	$1,1 \cdot 10^5$	„	A. Dobry (88)

Bei den osmotischen Messungen ist berücksichtigt worden, daß die van 't Hoff'sche Gleichung streng nur für ideal verdünnte Lösungen gilt, als die man die Lösungen der Cellulosederivate auch bei geringer Konzentration nicht ansehen kann [vgl. Wo. Ostwald und Haller (84), H. Fikentscher (89) und A. Dobry (88)]. Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte stimmen größenordnungsmäßig annähernd überein, jedenfalls sind sie alle **sehr groß**.

In überraschendem Gegensatz dazu ergab sich bei kryoskopischen Messungen an extrem verdünnten Lösungen verschiedener „hochmolekularer“ Kohlehydrate ihre **Aufteilung bis zu Glucoseresten** oder kleinen Vielfachen davon. Daraus wurde geschlossen, daß das Hauptvalenzmolekül der Cellulose von dieser Größe sei, etwa ein *Glucosan* [Formel (I)]. Die anhydridische Formulierung wurde durch die Brutto-



formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ und das Fehlen von Aldehydreaktionen nahegelegt. Auf dem Anhydridcharakter sollten spezifische übermolekulare Assoziationskräfte beruhen, die die Unlösbarkeit der Cellulose in Wasser und die Bildung großer Komplexe in der Lösung bewirken, etwa in der Weise, wie in einer wässrigen hochviskosen Seifenlösung sich aus Molekülen und Ionen der fettsauren Salze „Micellen“ zusammensetzen [P. Karrer (90), H. Pringsheim (91)].

Es sei bemerkt, daß der Gebrauch des Wortes **Micelle** in der Folgezeit mehrfach Verwirrung angerichtet hat, da der Begriff für verschiedene Dinge angewendet wird: *Erstens* ist *das Micell* nach Nägeli und Ambronn die Bezeichnung für das Teilchen (Kristallit), der festen Substanz, durch dessen regelmäßige Wiederholung Formdoppelbrechung entsteht und dessen Größe sich aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen abschätzen läßt. Dieser Begriff sagt nichts aus über den molekularen Aufbau des Teilchens. *Zweitens* ist der Name *la micelle* von Cotton und Mouton (92) für die geladenen Teilchen samt dem, was die Ladung ausgleicht, in den Dispersionen hydrophober Kolloide angewendet worden. *Drittens* schließlich verwendet MacBain (93) die Bezeichnung *micelle* für die übermolekularen Komplexe in wässrigen Seifenlösungen, die sich aus Seifenmolekülen, Fettsäureanionen und den entsprechenden Kationen in komplizierter Weise zusammensetzen. Wenn eine Substanz Micellarstruktur im morphologischen Sinne besitzt, so wird dadurch nichts darüber ausgesagt, ob ihre Teilchen bei der Lösung solche

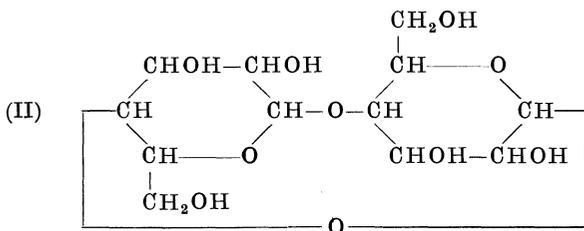
Aggregationen geben, wie sie in den Dispersionen hydrophober Kolloide oder in wässrigen Seifenlösungen vorhanden sind. In der vorliegenden Darstellung wird der Begriff ausschließlich im ursprünglichen Nägeli-Ambronnischen Sinn angewendet.

M. Bergmann (94) nahm auf Grund von Modellversuchen an, daß die natürlichen hochmolekularen Stoffe aus kleinen *Individualgruppen* aufgebaut sind, die sich von den niedermolekularen Bruchstücken im inneren Aufbau derart unterscheiden, daß sie nicht als selbständige Moleküle existenzfähig sind, sondern nur durch *aggregierende Bindungen* untereinander zum festen Kristalliten vereinigt. Lösungsmittel können zufolge ihrer Solvatationsenergie die aggregierenden Bindungen reversibel aufspalten, und so die Individualgruppen in der Lösung isolieren. Die aggregierenden Bindungen sind analog den „Bindungen in zweiter Sphäre“ bei den Verbindungen höherer Ordnung nach A. Werner.

Die bisher erwähnten *experimentellen Grundlagen* derartiger Anschauungen wurden später dadurch *zweifelhaft*, daß zahlreiche Fehlerquellen für die Gefrierpunktserniedrigung nachgewiesen wurden. Einerseits ist die Einheitlichkeit der verwendeten Präparate und die Reversibilität der Lösungen durch eingehende Untersuchungen sehr fraglich geworden. Andererseits wurden infolge der geringen absoluten Größe der Depressionseffekte bei den sehr verdünnten Lösungen methodische Fehlerquellen wirksam, die bei normalen Bestimmungen nicht stören.

Indessen wurden von K. Hess (95), der mit zahlreichen Mitarbeitern das Gebiet der Cellulosederivate eingehend bearbeitet hat, bis in die letzte Zeit immer wieder *Argumente zugunsten eines kleinen Hauptvalenzkomplexes* in der Cellulose vorgebracht. Löst man Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung auf, so entsteht eine das polarisierende Licht stark drehende Cellulose-Kupfer-Komplexverbindung. Hess und Messmer (96) maßen quantitativ die Drehung und damit die Konzentration des Komplexes in Abhängigkeit von der angewandten Cellulose- und Kupferkonzentration. Die Auswertung ergab, daß die einzelnen $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen chemisch voneinander unabhängig reagieren, und zwar bei Cellulosepräparaten verschiedener Herkunft in beträchtlichem Bereich ohne Rücksicht auf die anderweitig bestimmte Teilchengröße. Das wurde zunächst so gedeutet, daß

die Glucosanreste als in jeder Beziehung unabhängige Hauptvalenzmoleküle aufzufassen seien, doch hat eine folgende Diskussion (97) mit E. Valkó (98), Mc Gillavry (99) und H. Dohse (100) ergeben, daß solche Schlüsse aus dem Äquivalenzverhältnis nicht zwingend sind. Neuerdings wurde dann von K. Hess das Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig für kleine Konzentrationen verfeinert (101) und von M. Ulmann eine Präzisionsmethode zur Messung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation des Lösungsmittels über eine poröse Platte zur Lösung ausgearbeitet (102). Auf verschiedene, teilweise makrokristalline Cellulosederivate¹⁾ (103) angewendet, zeigen beide Verfahren in sehr verdünnten Lösungen das Vorhandensein von Teilchen von der Größe *zweier Glucoseresste* an. Bei Erhöhung der Konzentration steigt die Teilchengröße sprunghaft (104). Die wieder ausgefällten Substanzen zeigen das Röntgendiagramm der entsprechenden Cellulosederivate [vgl. die Arbeiten von Hess und Trogus (49)]. Hess folgert daraus, daß das Hauptvalenzmolekül der Cellulose ein Anhydrid aus zwei Glucoseresten, eine *Cellobiosan* (II) sein kann. Daß unzweifelhaft die von



ihm verwendeten und andere Cellulosederivate eine ununterbrochene Reihe von Produkten verschieden „hochmolekularer“ Natur bilden, führt er darauf zurück, daß infolge des natürlichen Wachstumsprozesses Aggregate von Cellobiosanmolekülen in einem feinen System von Häutchen aus *Fremdstanz* eingeschlossen sind. Der Abbau der Cellulose beruht nach Hess größtenteils auf der allmählichen Zerstörung des Fremdhautsystems, ist also morphologisch bedingt. Die Hautsubstanz, die etwa zu 1% vorhanden sein müßte, ist chemisch

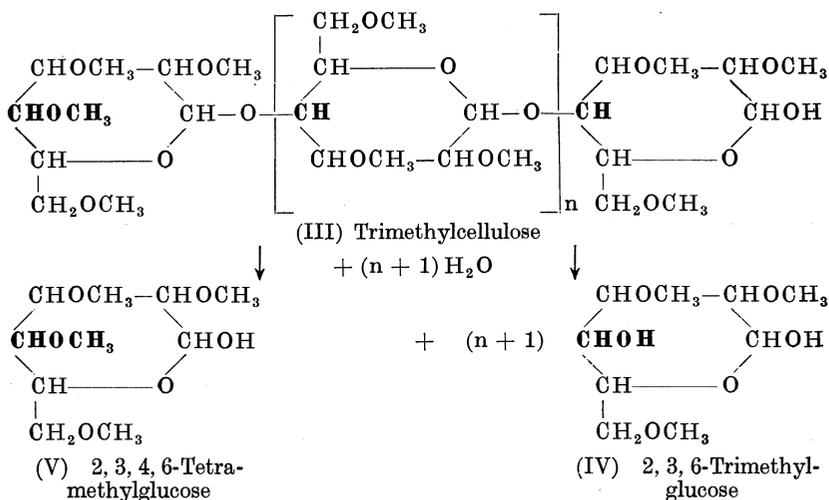
¹⁾ Nach der Ansicht anderer Autoren sind diese mehr oder weniger abgebaut.

noch *nicht* isoliert worden (105). Auf die morphologisch-chemischen Untersuchungen wird später zurückgekommen werden (s. § 40). Hess steht mit der Deutung, die er ihnen in Verbindung mit den Ergebnissen der osmotischen Bestimmungen gibt, allein. Die Tragfähigkeit der **chemischen Argumente** die für ein *großes Hauptvalenzmolekül* sprechen, wird von anderer Seite wesentlich höher eingeschätzt als die der außergewöhnlich konzentrationsabhängigen osmotischen Ergebnisse.

Systematische Beweise für den kettenförmigen Aufbau des Cellulosemoleküls sind vor allem von K. Freudenberg (107) und seinen Mitarbeitern erbracht worden. Zunächst stand an definierten Abbauprodukten einer solchen Kette außer dem Grundbaustein, der Glucose, nur die Cellobiose zur Verfügung, von der bei der Durchführung des hydrolytischen Abbaues mit Eisessig und H_2SO_4 (*Acetolyse*) maximal 40% der theoretischen Menge in Form der ausgezeichnet kristallisierenden *Octacetylcellobiose* gewonnen werden können. Diese relativ geringe Ausbeute gab zu Zweifeln Anlaß, ob man nicht noch eine andere Bindungsart außer der Glucosidbindung in Betracht ziehen müßte und ob nicht etwa die Cellobiose überhaupt ein Produkt sekundärer Umsetzungen sei. Freudenberg zeigte 1921 (108), daß nach statistischen Betrachtungen über die Reaktionskinetik die *Ausbeute* durchaus mit der *Vorstellung langer Ketten* aus ausschließlich glucosidisch verknüpften Glucoseresten *vereinbar* ist.

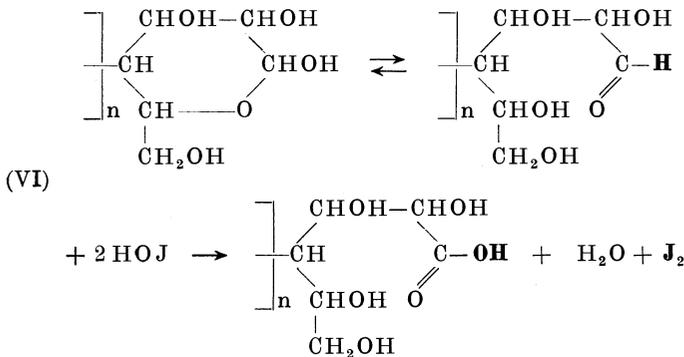
Später wurden von L. Zechmeister und G. Toth (109) sowie von denselben mit H. Mark (110) aus dem Hydrolysegemisch auch *Cellotriöse*, *-tetraose* und *-hexaose* isoliert, die nach dem Prinzip der Cellobiose weitergebaut sind [vgl. auch Willstätter und Zechmeister (111)]. Wieviel länger die intakte Cellulosekette ist, darüber ermöglichen diese Ergebnisse wie auch die Ausbeute an Cellobiose [Karrer (112)] keine Aussage. Auch schließen sie das Vorhandensein anderer als β -glucosidischer Bindungen nicht mit Sicherheit aus. Ein aus reinen Glucoseketten bestehendes Cellulosemolekül muß *jedenfalls sehr lang* sein, da die Abweichungen des Ergebnisses der Elementaranalyse von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ nicht so groß sind, daß man daraus auf Endgruppen mit höherem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt schließen könnte. Zur Aufklärung dieser Fragen trugen die folgenden Untersuchungen bei.

Die von I. C. Irvine und E. L. Hirst (113) erstmalig durchgeführte, von K. Freudenberg und E. Braun (114) mit einer größeren Menge **Trimethylcellulose** [in der also die drei freien Hydroxylgruppen jedes Glucoserestes (III) methoxyliert sind] wiederholte Hydrolyse ergab, daß als Abbauprodukt neben geringen Mengen Dimethylglucose nur **2, 3, 6-Trimethylglucose** (IV) erhalten wird. Es müssen also sehr viele Glucosereste — wahrscheinlich über 1, 4-Sauerstoffbrücken — zusammengeschaltet sein. Endständige Glucosereste, in denen eine Hydroxylgruppe mehr unbesetzt ist, lassen eine **Tetramethylglucose** (V) als Abbauprodukt erwarten. Von dieser wurden geringe Mengen von W. N. Haworth und H. Machemer (115) beim Abbau entdeckt, die berechnen lassen, daß die Hauptvalenzkette der Cellulose aus *mindestens 100 bis 200 Glucoseresten* bestehen muß. Das entspricht einem Molekulargewicht von etwa $3 \cdot 10^4$.



Versuche, die Kettenlänge aus den Reaktionen der *aldehydischen Endgruppen* zu berechnen, führen zu ähnlichen Ergebnissen. Am sichersten sind die Werte nach M. Bergmann und H. Machemer (116) durch Bestimmung der aus Hypojodidlösung reduzierten Jodmenge (VI) [vgl. dazu K. Hess (117), H. Staudinger (118)]. Sie führen auf eine *Gliederzahl* der Kette von *150 bis 200*, d. h. auf ein Molekulargewicht der Cellulose von *2,5 bis $3 \cdot 10^4$* . Für ihre kristallisierten Ester und Äther ergibt die Methode eine wesentlich kürzere

Hauptvalenzkette [vgl. z. B. M. Bergmann und H. Machemer (116), K. Freudenberg und Mitarbeiter (119), G. v. Frank und H. Mendrzyk (120)].



Der kettenförmige Aufbau der Cellulose ist durch diese Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht worden; nicht in demselben Grade sichergestellt ist aber, ob die *Bindung* durchwegs die gleiche ist wie in der Cellobiose nach Haworth. Nach den von W. Kuhn (121) entwickelten Gleichungen für die *Kinetik des Kettenabbaues* muß sich eine Verschiedenheit der Bindungen an dessen Verlauf bemerkbar machen. Die Anwendung dieser Formeln durch Freudenberg und Mitarbeiter (122) auf die jodometrisch verfolgte hydrolytische Spaltung der Cellulose schließt die Anwesenheit anderer als β -Glucosidbindungen streng aus [vgl. auch die Einwände von F. Klages (125) und dazu K. Freudenberg (126)]. Der Verlauf würde zwar auch durch eine für Biosanstruktur abgeleitete Formel darstellbar sein, doch wird diese durch die Ausbeute an Cellobiose ausgeschlossen. Die Ergebnisse wurden erhärtet durch die Untersuchung (123) der *Drehung des polarisierten Lichtes* durch Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln von Cellulose und methylierter Cellulose einerseits, der freien oder methylierten Oligosaccharide von der Biose bis zur Hexaose andererseits. Nach den von K. Freudenberg und W. Kuhn (124) bearbeiteten Gesetzen der optischen Superposition läßt sich der Anteil der verschiedenen gebundenen Glucosegruppen an der Gesamtdrehung berechnen. Bei allen den angegebenen Variationen ergab sich, daß die Cellulose praktisch ausschließlich aus so gebundenen

und konfigurierten Gruppen besteht, wie sie in den Oligosacchariden als mittelständige Glucosereste enthalten sind.

Ähnliche Untersuchungen wie die hier am Beispiel der Cellulose ausführlich dargestellten sind zum Teil auch an **anderen Gerüst- und Reservekohlehydraten** durchgeführt worden, meist von denselben Forschern. Es sei hier nur erwähnt, daß die *Stärke* nach Freudenberg (127) ebenfalls aus gleichförmig verknüpften Glucoseketten, aber hier ausschließlich mit α -glucosidischen Bindungen, wie in der Maltose, besteht, daß aber die Länge dieser Ketten nach dem Gehalt an Endstücken [W. N. Haworth (128), E. L. Hirst und Mitarbeiter (129)] wesentlich geringer ist als in der Cellulose.

§ 23. Konstitutionsermittlung der Proteine

Infolge der komplizierten Zusammensetzung der Gerüsteiweiße sagt die **Elementaranalyse** bei ihnen wenig aus. Auch die Erfassung der zahlreichen Hydrolysenprodukte ist quantitativ sehr unsicher.

Für die **Molekulargewichtsbestimmung** besteht die Schwierigkeit, daß es bisher nicht gelungen ist, lösliche Derivate der Skleroproteine, wie etwa die Ester der Cellulose, herzustellen. Über ihre Dispergierung in Phenolen zu Teilchen mit kleinem Molekulargewicht haben R. O. Herzog und seine Schüler (130) gearbeitet, mit dem Endergebnis, daß dabei chemischer Abbau stattfindet. In wässrigen Gelatinelösungen bestimmen S. M. Liepatoff und J. Putilowa (131) neuerdings osmotisch in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit anderen Autoren *Teilchengewichte von $1,5 \cdot 10^5$ bis zu $1,8 \cdot 10^4$ herab*. Der niedrigste Wert wurde in allen Lösungen bei höherer Temperatur erreicht. Genuin wasserlösliche Eiweißkörper zeigen nach den Untersuchungen The Svedbergs (132) mit der Ultrazentrifuge ein sehr interessantes Verhalten insofern, als sie in monodisperser Form erhalten werden können und nach dem Sedimentationsgleichgewicht sich die Teilchengewichte der verschiedenen Eiweißstoffe als *kleine ganzzahlige Vielfache von 34500* darstellen lassen. Osmotische Messungen ergeben übereinstimmende Resultate. S. P. L. Sörensen (133) versucht den Bau dieser Aggregate begrifflich zu erfassen mit den auf S. 51 erwähnten Vorstellungen von M. Bergmann, wobei er 34500 als das Gewicht der Individualgruppen ansieht.

Die **chemischen Untersuchungen** ermöglichen, wie bereits in § 5 erwähnt, keine bindenden Aussagen, wenn sie auch das Vorliegen einer *längeren Polypeptidkette* sehr wahrscheinlich machen. Nimmt man die „Eiweißkörper“ als einheitliche Hauptvalenzkomplexe an, so kann man auf ihr Molekulargewicht daraus Schlüsse ziehen, daß die unter den Bruchstücken in geringster Menge aufgefundene Aminosäure mindestens einmal in jedem Molekül vorkommen muß, und kommt so [z. B. E. J. Cohn (134)] zu der Größenordnung 10^4 bis 10^5 . *Endgruppen* (Aminstickstoff und Hydroxyl) treten in den Skleroproteinen in Spuren auf, Aussagen über die Kettenlänge sind aber daraus infolge der Verzweigung der Aminosäuren nicht möglich.

§ 24. Konstitutionsermittlung des Kautschuks

Beim Kautschuk ist die Zusammensetzung des in der Hüllsubstanz und dem Inhalt der Latextröpfchen enthaltenen Kohlenwasserstoffs als polymeres Isopren C_5H_8 durch **Elementaranalyse** von gereinigten Präparaten sehr genau bekannt [R. Pummerer und A. Koch (135)].

Zu **Molekulargewichtsbestimmungen** nach osmotischen Methoden scheint Kautschuk besonders geeignet, da er als Kohlenwasserstoff in entsprechenden organischen Mitteln unverändert löslich ist. Sie führen aber auch hier zu wechselnden Werten:

Lösungsmittel	Molekulargew.	Methode	Autor
C_6H_6	$10^4 - 10^5$	Diffusion; berechnet mit Formeln für kuglige Teilchen	D. Krüger (137)
C_6H_6, C_6H_5Cl C_6H_6, C_6H_5Cl	10^5 $4 - 20 \cdot 10^4$	Osmotischer Druck „ „	Fikentscher (138) Kroepelin (139)
Campher, Menthol	$1,2 - 1,6 \cdot 10^3$	Kryoskopie	Pummerer und Nielsen (140)

Bei den direkten Messungen des osmotischen Druckes ist die Anwendbarkeit auch der modifizierten van 't Hoff'schen Gleichung (84), bei der Kryoskopie die Reversibilität fraglich [Staudinger (141), dagegen R. Pummerer (142)].

Bereits durch die von Harries durchgeführten **chemischen Untersuchungen** ist die Art der Verknüpfung der Isoprenreste durch Umspringen der konjugierten Doppelbindungen ermittelt und seither

immer wieder bestätigt worden (136). Derivate des Kautschuks, in denen die Doppelbindungen, z. B. durch *Hydrierung* in einfache Bindungen umgewandelt worden sind [H. Staudinger und Mitarbeiter (143), R. Pummerer und Mitarbeiter (144)], zeigen im allgemeinen keinen so hochmolekularen Charakter mehr wie das Ausgangsprodukt. Die daraus zeitweilig gezogenen Schlüsse, daß dieser durch eine Nebenvalenzzusammenlagerung kleiner Moleküle infolge der ungesättigten Natur der Doppelbindungen vorgetäuscht werde, ist dadurch hinfällig geworden, daß es Staudinger und Leopold (145) neuerdings gelungen ist, durch sehr vorsichtige Hydrierung unter Luftausschluß einen Hydrokautschuk zu erhalten, der ebenso hochmolekulare Eigenschaften wie der Kautschuk selbst zeigt.

Endgruppen haben beim Kautschuk nicht gefunden werden können. Der thermische Abbau ist ein wesentlich robusterer Eingriff als die Hydrolyse und verläuft nicht eindeutig genug, um in geringer Menge vorhandene Gruppierungen aufzuzeigen [R. Pummerer (146)]. In den Endgruppen müßten konjugierte Doppelbindungen oder dreiwertige Kohlenstoffatome auftreten, die sich durch ein scharfes *Absorptionsmaximum* im ultravioletten Licht erkennen lassen. Nach derartigen Untersuchungen von G. Scheibe und R. Pummerer (147) entfällt auf 500 Isoprenreste keine solche Endgruppe. Die Hauptvalenzgruppierungen des Kautschuks müssen demnach entweder *Ketten mit einem Molekulargewicht von $> 3,5 \cdot 10^4$ oder aber Ringe* sein, über deren Gliederzahl die Spektralanalyse nichts aussagen kann.

§ 25. Die Hauptvalenzkette als Konstitutionsprinzip

So verschieden auch im einzelnen die Reaktionsweise der besprochenen Substanzen ist, zeichnet sich doch in deutlichen Umrissen, bei Cellulose sogar mit scharfen Einzelheiten, ein Bild ihrer Konstitution ab, das wesentliche gemeinsame Züge aufweist.

Bei *osmotischen Bestimmungen der Teilchengröße* sind fast durchwegs Werte zwischen 10^4 und 10^5 gefunden worden; die Messungen nach verschiedenen Methoden stimmen größenordnungsmäßig überein. Einige Autoren haben aber im Gegensatz dazu sehr kleine Teilchen gefunden. Ohne weiteres ist diese Diskrepanz nicht zu entscheiden, da mangels exakter Kriterien die Identität der aus der

Lösung abgeschiedenen Stoffe mit den ursprünglichen aus physikalischen Konstanten weder nachgewiesen noch bestritten werden kann.

Durch Verfolgung der *chemischen Reaktionen* konnte aber sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß *normale Hauptvalenzen*, die bei den sonst von der organischen Chemie bearbeiteten Stoffen Aggregate vom Molekulargewicht 10^1 bis 10^3 zusammenfügen, hier innerhalb von *Komplexen von der Größe 10^4 bis 10^5* wirksam sind. Die gelösten Teilchen dieser Größe sind demnach mit Hauptvalenzkomplexen identisch und ihre Verkleinerung bedeutet einen chemischen Abbau. Sie haben nach den Ergebnissen der Konstitutionsermittlung die Form *langer Ketten* aus unter sich gleichartigen und gleichartig miteinander verknüpften Baugruppen von der Größenordnung 10^2 . Die nur einseitig gebundenen Endgruppen der Kette zeigen eine andere Reaktionsweise als alle anderen, beiderseitig gebundenen Baugruppen. Dieses Verhalten gibt ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Kettenlänge. Dabei bleibt aber fraglich, ob nicht die zur Charakterisierung der Endgruppen vorgenommenen chemischen Einwirkungen so kräftig sind, daß dabei unter Sprengung von Hauptvalenzbindungen neue Endgruppen herausgebildet werden. Die *aus dem Gehalt an Endgruppen berechneten Werte für die Kettenlänge sind daher Minimalwerte*. (Vgl. dazu die Untersuchungen Staudingers, VI. Kapitel.)

Weder die osmotischen, noch die chemischen Methoden erlauben bei der Größe der Komplexe Aussagen darüber, ob diese Teilchen in bezug auf ihre Größe und ihre Konstitution bei einer Substanz untereinander exakt identisch sind. Aber auch innerhalb der Meßgenauigkeit besteht ein beträchtlicher Schwankungsbereich der Teilchengröße und eventuell auch der Konstitution (Proteine), innerhalb dessen es nach der Gesamtheit der Eigenschaften unzweckmäßig wäre, die einzelnen Fraktionen des *Gemisches sehr ähnlicher Stoffe* (*polymereinheitlich* nach Staudinger) durch eigene Namen begrifflich abzusondern. Eine hochmolekulare Substanz ist also nicht mit der Schärfe definierbar wie eine niedermolekulare, und die dort entwickelten Begriffe über Reinheit und Einheitlichkeit sind auf sie nicht anzuwenden.

Der *kontinuierliche Übergang* der Verhaltensweise innerhalb weiter Grenzen der Größe der Hauptvalenzgruppen, ohne daß chemische

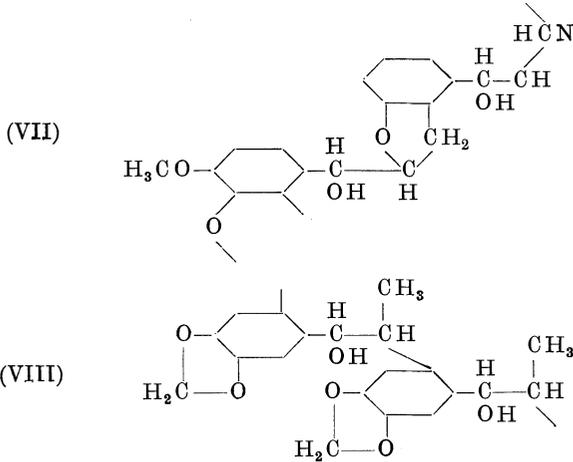
Individuen mit scharf unterschiedenen Eigenschaften abgesondert werden können, ist einer der Gründe, die zu der Annahme eines *kleinen Hauptvalenzkomplexes* geführt haben. Kennzeichnend für die Naturstoffe sind bei dieser Auffassung die *besonderen Aggregationsprinzipien*, nach denen sich Gebilde „hochmolekularer“ Eigenschaften zusammenlagern. K. Hess deutet so die Aggregation bei der Cellulose morphologisch aus den Wachstumsverhältnissen.

§ 26. Räumliche Hauptvalenzverknüpfungen (Lignin)

Die lineare Verknüpfung kleiner Baugruppen zu sehr langen Hauptvalenzketten ist nicht die einzige Möglichkeit für die Bildung großer Hauptvalenzkomplexe. Durch Verzweigung von Ketten und gegenseitige Verknüpfung der Seitenketten können Brücken zwischen ihnen entstehen, die bei häufiger Wiederholung zu zwei- oder dreidimensionalen *Netzen* regelmäßiger oder unregelmäßiger Anordnung führen. Solche Brücken sind z. B. bei Proteinen wahrscheinlich, die Aminosäuren mit reaktionsfähigen Seitenketten enthalten (Wolle). Zwischen den Isoprenketten des Kautschuks bilden sich unter Aufrichtung der Doppelbindung bei der Vulkanisation mit Schwefelverbindungen Schwefelbrücken heraus. Substanzen mit zahlreichen derartigen Brücken setzen der chemischen Untersuchung ganz außerordentliche Schwierigkeiten entgegen.

Von Naturstoffen hat wahrscheinlich das **Lignin** einen Aufbau mit unregelmäßiger dreidimensionaler Vernetzung. Die isolierten Ligninpräparate sind gegen das genuine im Holz alle beträchtlich verändert, nicht nur die durch Lösen gewonnenen, stark abgebauten, sondern auch die nach Entfernung der Begleitstoffe, namentlich der Cellulose, fest zurückbleibenden. Molekulargewichtsbestimmungen sind bei dem unlöslichen Stoff nicht möglich. Außerdem kann der Bau des Lignins auch durch Röntgenstrahlen nicht näher erforscht werden, da es völlig amorph ist. Trotzdem wurde, vor allem von K. Freudenberg und Mitarbeitern (148) aus den annähernd quantitativen *permutoiden Umsetzungen* der charakteristischen Gruppen und aus Abbaureaktionen ein Schema der Verknüpfung aromatischer Reste, die sich vom *Coniferylaldehyd* ableiten, zu sehr großen und sperrig gebauten Komplexen wahrscheinlich gemacht, von dem (VII) und (VIII) zwei der zahlreichen möglichen Variationen darstellen.

In Übereinstimmung damit stehen die Ergebnisse der auf Anregung von R. O. Herzog durch A. Hillmer (149) durchgeführten vergleichenden Untersuchungen der *Ultraviolettabsorptionsspektren* des Lignins und zahlreicher aromatischer Verbindungen mit Seitenketten.



Aufbauprinzip des Lignins

V. Kapitel

Die übermolekulare Struktur der Naturstoffe und ihre Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften

§ 27. Die Raumbeanspruchung der Atome

Die Kristallite oder Micelle der Gerüstbaustoffen und des Kautschuks setzen sich durch regelmäßige Wiederholung des Elementarkörpers zusammen, dessen — sehr kleine — Dimensionen und Hauptsymmetrieprinzipien durch die Röntgenanalyse ermittelt werden konnten (s. III. Kapitel). Zur exakten Bestimmung der Atomlagen reichen deren Befunde nicht aus, nur die Anzahl der Atome im Elementarkörper läßt sich aus seinem Volumen und dem spezifischen Gewicht der Substanz ermitteln.

Andererseits ist die Atomanordnung im Sinne der Formeln der organischen Chemie zu — wahrscheinlich sehr langen — Hauptvalenzketten nach den Erörterungen des vorigen Kapitels zum mindesten bei der Cellulose gut bekannt.

Die Brücke zwischen diesen zunächst nur formalen Vorstellungen und der geometrischen Lage- und Größenbeziehungen, die sich aus den Untersuchungen über die Raumgitterordnung ergeben haben, konnte geschlagen werden unter Benutzung der Erkenntnisse W. H. und W. L. Braggs (150) und V. Goldschmidts (151) über die Raumerfüllung fester Substanzen.

Durch die systematische Auswertung der Röntgenspektren zahlreicher einfacher Verbindungen, bei denen die Lage der einzelnen Atome feststellbar ist, wurde ermittelt, daß die *Abstände* der Schwerpunkte zweier *durch Hauptvalenzen verbundenen* Atome und die Winkel der *Valenzrichtungen* mehrwertiger Atome annähernd konstant sind. Einer aliphatischen C—C-Bindung entspricht z. B. ein Abstand von etwas mehr als 1,5 Å, der Winkel zwischen den Richtungen der vier Valenzen ist übereinstimmend mit

den Vorstellungen der Stereochemie 110° als Zentriwinkel eines regulären Tetraeders. Für eine C—O-Bindung ergibt sich ein etwas unter $1,5 \text{ \AA}$ liegender Abstand, der Winkel zwischen den beiden Valenzen des Sauerstoffatoms ist auch etwa 110° . Die Hauptvalenzmoleküle bleiben auch im festen Zustand als bevorzugte Einheiten erhalten; denn die Entfernung zwischen den nächst benachbarten Atomen *verschiedener Moleküle* kann nicht geringer als 3 bis 4 \AA werden. Die den Hauptvalenzen entsprechenden Abstände zwischen den Atomen innerhalb eines Moleküls treten andererseits auch im flüssigen und gasförmigen Zustand auf [vgl. H. A. Stuart (152), H. Mark (153)].

Sieht man den Abstand der Atomschwerpunkte als Summe der Radien der beteiligten Atome an, so kann man nach Bragg geometrisch ähnliche *räumliche Molekülmodelle* dadurch herstellen, daß man Kugeln mit den entsprechenden Radien sich unter den gegebenen Valenzwinkeln berühren läßt. Haworth (11) hat bei der Ableitung der Pyranoseformeln für Glucose und andere Zucker solche Darstellungen

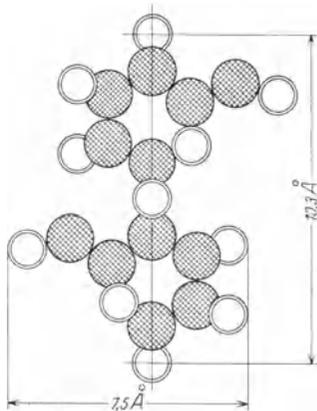


Abb. 22. Modell eines Cellobiosereses nach K. H. Meyer und H. Mark

ausgiebig benutzt. Man erhält dabei für einen Glucoserest einen leicht gewellten Ring, dessen Länge in der 1, 4-Richtung $5,15 \text{ \AA}$ beträgt. Für die Vereinigung zweier Glucosen zur *Cellobiose* sind infolge der freien Drehbarkeit der Ringe um das Brückensauerstoffatom (dessen Valenzwinkel von etwa 110° dabei aber nicht verändert werden darf!) verschiedene Anordnungen möglich, in denen die Ringe mehr oder weniger gegeneinander geneigt sind. Die der Brücke gegenüberliegenden Enden der Ringe können aber nicht so weit einander angenähert werden, daß eine anhydridische Hauptvalenzbindung zwischen ihnen räumlich möglich wäre, ohne daß man dabei die Valenzwinkel stark verbiegt [K. H. Meyer (154)]. Das spricht gegen die Existenzmöglichkeit des Cellobiosans (s. § 22). Bringt man die beiden Ringe in möglichst gestreckte Lage, so erhält man ein Gebilde, dessen Projektion in die Ebene in Abb. 22 auf-

gezeichnet ist. Zur besseren Übersicht sind dabei die Wasserstoffatome weggelassen, die Projektionen der C-Atome sind schraffierte, die der O-Atome weiße Kreise.

§ 28. Aufbau des Cellulosemicells

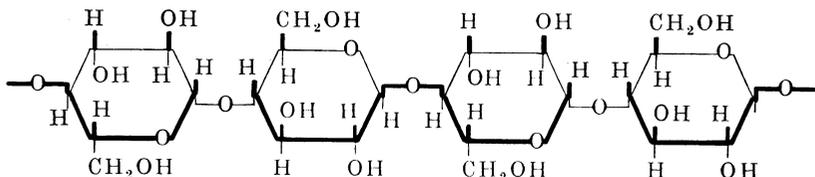
Die Länge einer Gruppe aus zwei gestreckten Glucoseresten berechnet sich aus den Atomdurchmessern unter Berücksichtigung der Valenzwinkel zu 10,3 Å. Dieselbe Länge hat nach den Vermessungen der Röntgeninterferenzen der Elementarkörper des Cellulosegitters in der Faserachse (vgl. § 14). Sponsler und Dore (155) entwickelten daraus die Vorstellung, daß *Hauptvalenzketten aus glucosidisch verknüpften Glucoseresten in der Faserrichtung* den ganzen Kristalliten durchziehen, während der Zusammenhang quer dazu durch Kräfte der gleichen Art bewirkt wird, wie bei den Molekülgittern der niedermolekularen Substanzen. Ein solcher Gitterbautyp unterscheidet sich von den bis dahin bekannten grundsätzlich: Er stellt einen **Übergang** dar **zwischen den reinen Molekülgittern** der niedermolekularen organischen Verbindungen **und dem Hauptvalenzgitter** des Diamanten. Bei dem ersten Typ sind die Kräfte, die den Zusammenhang zwischen den Elementarbausteinen im festen Zustand bewirken, in allen drei Raumrichtungen um einige Größenordnungen kleiner als die Hauptvalenzkräfte innerhalb der Moleküle, bei dem zweiten Typ sind die Gitterkräfte in allen drei Richtungen identisch mit den tetraedrisch gerichteten Hauptvalenzkräften des Kohlenstoffs.

Das von Sponsler und Dore entworfene Gittermodell ist im einzelnen insofern unrichtig, als die Autoren eine andere Anordnung der Glucosereste als die in der Cellobiose annehmen und als der von ihnen beschriebene Elementarkörper nicht allen beobachteten Röntgeninterferenzen Rechnung trägt.

Kurze Zeit später wurden von K. H. Meyer und H. Mark (156) ähnliche Anschauungen über den Aufbau der Cellulose und der Naturstoffe überhaupt entwickelt, die zu einer alle bekannten Tatsachen umfassenden Beschreibung der Eigenschaften der Gerüstsubstanzen im festen Zustand geeignet sind.

Eine Betrachtung des *Cellobiosemodells* (Abb. 22) zeigt, daß man den einen der beiden Glucosereste der Cellobiose dadurch in den anderen überführen kann, daß man ihn unter Drehung um 180° um

seine Länge von 5,15 Å verschiebt. Der Cellobioserest enthält also *infolge seiner Konfiguration* das Prinzip der digonalen Schraubung, das als *Symmetrieelement* für den Aufbau des Cellulosegitters erkannt worden war. Fügt man weitere Glucosereste in derselben Weise zusammen, so hat die entstehende Kette in der Haworth'schen Schreibweise die folgende Konfiguration:



Die Überführung einer solchen Kette in eine konfiguratив identische kann auf zwei Arten erfolgen: Entweder man verschiebt sie in ihrer Längsrichtung um zwei Glucosereste oder man dreht die Kette um 180° und verschiebt um einen Glucoserest. Diese Operationen entsprechen den Anforderungen, die die Symmetrie für die Anordnung der Atome in der Richtung der Faserachse stellt. Die konfigurative Identitätsperiode ist im Einklang mit der vermessenen: *Die Gitteranordnung ist eine Folge des innermolekularen Baues*. Aus den Symmetrieeigenschaften der Anordnung ergibt sich andererseits wieder, daß dieselbe Bindung, die die Glucosereste in *einer* Cellobiosegruppe verknüpft, in der Kettenrichtung durch den ganzen Kristall hindurch wirksam sein muß, d. h. daß die *Hauptvalenzketten praktisch unendlich lang* sind. Nach der Berechnung Hengstenbergs und Marks ist die Länge der Cellulosekristallite etwa 600 Å, entsprechend etwa 120 Glucoseresten, wenn man die Störungsstellen des Gitters mit den Kristallitenden identifiziert (s. § 14). Nach den chemischen Bestimmungen der Endgruppen bestehen die Ketten aus etwa 150 bis 200 Glucoseresten. Die Angaben stimmen ungefähr überein, nach der Auffassung Staudingers (s. VI. Kapitel) dagegen sind die Hauptvalenzketten noch mehrfach länger¹⁾.

¹⁾ Clark und Corrigan (156a) beobachteten bei der Durchstrahlung von Cellulose und anderen hochmolekularen Substanzen mit langwelliger Mg-Strahlung (9,86 Å) neben den üblichen Gitterperioden Abstände von 100 bis 500 Å. Die Deutung ist noch ungewiß, grundsätzlich könnten diese Interferenzen sowohl Unterteilungen der Hauptvalenzkette, wie auch deren Gesamtlänge anzeigen.

Für die *Lage der Ketten zueinander* sind die Dimensionen des Elementarkörpers quer zur Faserachse und seine Raumgruppe maßgeblich. Es ergibt sich daraus nach Mark und Meyer (157) die in Abb. 23 dargestellte Anordnung, in der zur Erhöhung der Übersichtlichkeit die in der rechten vorderen Kante verlaufende Kette weggelassen ist. Da die in den Kanten verlaufenden Ketten jeweils vier Elementarkörpern angehören, kommen also auf einen Elementarkörper in Übereinstimmung mit der Berechnung vier Glucosereste.

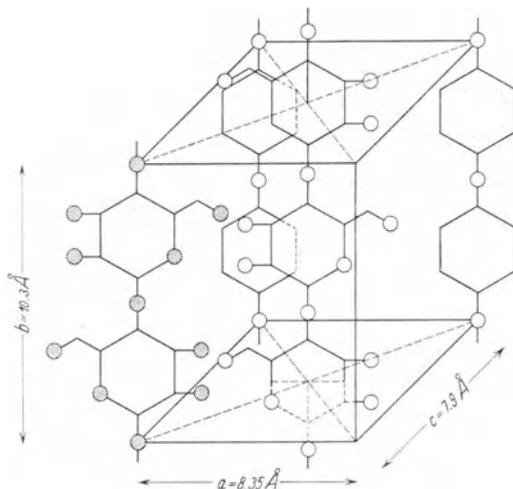


Abb. 23. Der Elementarkörper der Cellulose nach Mark und Meyer

Die Ketten sind voneinander etwa 3 \AA entfernt, wie es nicht durch Hauptvalenzen verbundenen Atomen im Gitter entspricht. Der Vergleich der aus der konstruierten Anordnung berechneten Interferenzintensitäten mit den tatsächlich beobachteten fällt nach den Untersuchungen von Andress (39) sehr befriedigend aus, während geringe Abweichungen der Lage bereits beträchtliche Unterschiede bewirken müssen. Von W. T. Astbury (158) ist eine etwas andere Lagerung der Ketten gegeneinander angegeben worden, die ebenfalls mit den Dimensionen des Elementarkörpers in Einklang zu bringen ist; die Durchrechnung der Intensitäten steht noch aus.

Im Lichte dieser Auffassung gewinnt die von K. Hess und C. Trogus (159) bemerkte Tatsache besondere Bedeutung, daß die Identitätsperioden von

Cellulosederivaten in der Faserachse, soweit bekannt, stets kleine ganzzahlige Vielfache von 5,0 bis 5,2 Å sind. Danach kann zwar bei den Reaktionen die Lagerung der Glucosereste zueinander und damit die Symmetrie des Gitters geändert werden, die Abstände der Atome in der Faserrichtung und damit auch die Hauptvalenzbindungen bleiben aber im wesentlichen erhalten.

Bei **anderen Gerüstkohlehydraten** reichen weder die chemischen, noch die röntgenographischen Kenntnisse zu einer sicheren Aussage über die Lage und Verknüpfung der Atome aus. Für *Mannane*, *Xylane*, auch für das kohlehydratähnliche *Chitin* [Meyer und Mark (160)] führt die Kombination der verschiedenen Ergebnisse zu der Auffassung, daß hier ebenfalls eine lange Hauptvalenzkette aus Hexose- bzw. Pentoseresten den Kristalliten in einer Haupttrichtung durchzieht, während quer dazu ähnliche Abstände wie bei der Cellulose vorhanden sind. Die trotz der ähnlichen Zusammensetzung wesentlich anderen Eigenschaften der *Stärke* können durch den gewinkelten Bau der α -Glucoseketten in ihr erklärt werden [Meyer, H. Hopff und Mark (161)].

§ 29. Aufbau der Skleroproteinmicelle

Bei den Eiweißstoffen scheint die Zusammensetzung aus zahlreichen *verschiedenen* Aminosäuren mit der kleinen Identitätsperiode in der Faserachse im Widerspruch zu stehen. Diese fordert beim Vorliegen von Hauptvalenzketten deren Aufbau aus unter sich gleichen Gruppen von der Länge der Identitätsperiode, d. h. hier von etwa zwei Aminosäureresten. Meyer und Mark (162) deuteten das Gitter des **Seidenfibroins** so, daß die Ketten abwechselnd aus Glycyl- und Alanylresten bestehen. Die anderen Aminosäuren sind, ebenfalls zu Ketten verknüpft, in der amorph zwischen den kristallisierten Anteil eingelagerten Kittsubstanz enthalten, oder auch zuweilen in dem gittermäßig geordneten Bereich, als *Enklaven* in die Glycyl-Alanylketten eingesprengt. Daraus erklärt sich die Verschwommenheit der Interferenzpunkte. Die Möglichkeit von Enklaven geht auch aus den Ergebnissen W. T. Astburys (163) hervor, daß in den **verschiedenen faserigen Proteinen** ein Aminosäurerest, maximal gedehnt (s. § 33a), stets etwa die gleiche Periodizität bewirkt, wie sie im Seidenfibroin vorliegt. Auch die Dimensionen in den Querrichtungen zur Polypeptidkette sind annähernd gleich, so daß also bei den

Gerüsteiweißen eine Art *innermolekularer Mischkrystallbildung* möglich ist.

Für die *Dimensionen* der Micelle können aus den Diagrammen keine Anhaltspunkte gewonnen werden. Dagegen hat Astbury (179) bei verschiedenen Proteinen Anzeichen dafür erhalten, daß sich der einer oder einigen Peptidgruppen entsprechenden *Gitterperiode* in der Kettenrichtung noch eine wesentlich *größere* überlagert.

§ 30. Aufbau des Kautschukkrystalliten

Bei dem gedehnten Kautschuk lassen sich die Ergebnisse der Vermessung der Interferenzen nach Meyer und Mark (164) mit der Vorstellung vereinbaren, daß *Hauptvalenzketten aus Isoprenresten* in der Dehnungsrichtung den Krystalliten durchziehen. Allerdings kann man hier nicht wie bei der Cellulose aus der chemischen Konstitution das Auftreten einer digonalen Schraubenachse zwangsläufig folgern, sondern muß eine mit den röntgenographischen Daten im Einklang stehende Anordnung der frei drehbaren (d. i. der einfach gebundenen) Atome zur gestreckten Kette wählen. Für die Doppelbindungen folgt daraus die Annahme der *Cis*-Konfiguration [H. Fikentscher (165)]. Der ebenfalls aus Isoprenresten aufgebauten, aber von Kautschuk verschiedenen *Balata (Guttapercha)* ist nach der etwas längeren Identitätsperiode die *Trans*-Konfiguration zuzuschreiben [vgl. aber Staudinger (166)].

Die *Länge* der Krystallite ergibt sich aus dem Röntgenogramm zu $> 600 \text{ \AA}$ (s. § 17). Daß die Voraussetzungen dieser Berechnung unsicher sind, zeigt sich daran, daß die Hauptvalenzketten im Kautschuk gemäß dem Mangel an Endgruppen mindestens 2000 \AA lang sein müßten; nach Staudinger (s. VI. Kapitel) sind sie noch wesentlich länger.

§ 31. Das Micell als Struktureinheit

Eine Übersicht über die Struktur z. B. der Zellwand von Ramie gibt schematisch die Abb. 24, in der der Aufbau der Micelle aus den Glucoseketten und die Zusammenlagerung der Micelle zu einer Zellwandschicht dargestellt ist. Die Celluloseketten sind wesentlich vergrößert gezeichnet; auf die Größenverhältnisse der Darstellung soll überhaupt kein Wert gelegt werden, da die Richtigkeit der Berech-

nungen über die Dimensionen der Micelle in Frage gezogen werden. Wesentlich ist, daß die entwickelten Anschauungen gestatten, die besonderen *morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Gerüstbaustoffen*, die sie trotz der verschiedenen chemischen Zusammensetzung als eine auch in biologisch-funktioneller Hinsicht zusammengehörige Gruppe kennzeichnen, in einen qualitativ, teilweise auch quantitativ befriedigenden Zusammenhang zu bringen mit der *Anordnung der Atome im Raum*. Der räumliche Aufbau der makroskopischen Faser kann beschrieben werden durch eine widerspruchslöse und lückenlose Folge immer feinerer Strukturen bis zu atomaren

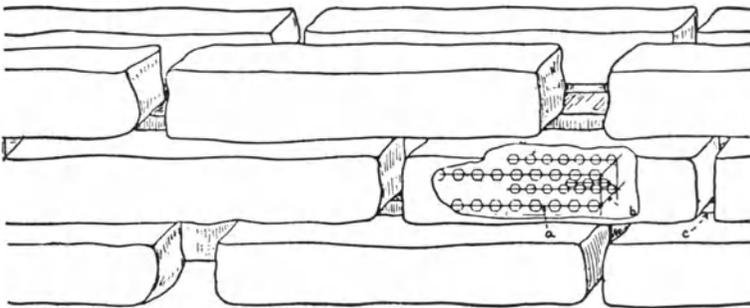


Abb. 24. Schematische Darstellung eines Bruchstückes der Zellwand, etwa von Ramiefaser (nach Meyer und Mark)

Dimensionen. Das Glied, in dem sich die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von „oben“ und von „unten“ her begegnen, ist das **Micell**.

Einerseits führen die mikroskopischen und polarisationsoptischen Untersuchungen über Zellwandschichten und Fibrillarstrukturen zum Nachweis der Existenz und Anordnung von *Micellen* als *kleinsten morphologisch-biologischen Einheiten*. Andererseits lassen sich die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen am besten deuten durch die Annahme der Anordnung der Atome zu langen Hauptvalenzketten. Diese wieder fügen sich gemäß der röntgenoptisch erkannten Gitterordnung zu den *Micellen* zusammen, die also gleichzeitig die *größten physikalisch-chemisch abzugrenzenden Einheiten* darstellen. Das Micell besitzt einen festeren Zusammenhalt, als ihn die Kristallite niedermolekularer Substanzen aufweisen, nicht nur in der Richtung der

Hauptvalenzketten, sondern auch senkrecht dazu. In dieser Richtung wird der Zusammenhang durch *van der Waalssche Kohäsionskräfte* bewirkt, wie in den Gittern niedermolekularer Substanzen in allen Richtungen. Aus den Sublimations- oder Verdampfungswärmen kann man die Größe solcher Kräfte bestimmen.

Die **Trennungsarbeit** hängt im einzelnen ab vom polaren Charakter eines Stoffes. Bei homologen Verbindungen steigt sie [J. J. van Laar (167)] mit der Größe des Moleküls. Nach M. Dunkel (168) läßt sich die *Molkohäsion* im kondensierten Zustand annähernd additiv aus Inkrementen für die einzelnen am Aufbau einer Verbindung beteiligten Radikale zusammensetzen. Deren Werte sind z. B.:

CH ₃ —	1,8 kcal/mol	— OH	7,3 kcal/mol
—CH ₂ —	1,8 „	—COOH	9,0 „
—O—	1,6 „	—CONH—	10,6 „

Die Molkohäsion polarer Gruppen ist danach wesentlich größer als die apolarer. Sind Moleküle aus einer kleinen Anzahl von Radikalen zusammengesetzt, so bleibt ihre gesamte Molkohäsion kleiner als der Energiegehalt einer homöopolaren Hauptvalenzbindung, den man aus Verbrennungswärmen zu etwa 100 kcal/mol bestimmt hat. Dadurch wird verständlich, daß beim Schmelzen und Verdampfen Hauptvalenzbindungen im allgemeinen nicht zerstört werden.

Werden jedoch die Hauptvalenzketten so lang wie in den hochmolekularen Substanzen, so wird die *Molkohäsion* zwischen ihnen, namentlich bei den viele polare Gruppen enthaltenden Gerüstsubstanzen *größer als der Energiegehalt der Hauptvalenzbindungen*. Auf diese Zusammenhänge haben Meyer und Mark erstmalig hingewiesen. K. H. Meyer (169) berechnet z. B. für eine Kette aus nur 50 Glucoseresten von etwa 250 Å Länge eine Kohäsion von über 1000 kcal, ebenso für eine Glycyl-Alanyl-Kette aus 100 Peptidresten von etwa 350 Å Länge. Das ist bereits das Zehnfache des Energiegehalts einer Hauptvalenzbindung; um so viel größer ist also die Arbeit, die erforderlich ist, die Hauptvalenzketten voneinander durch Verdampfen zu trennen als die zur Sprengung einer Hauptvalenzbindung.

Daraus erklärt sich, daß diese Stoffe *nicht verdampfbar* sind, sondern dabei chemisch zersetzt werden. Ob sie *schmelzbar* sind, ist teilweise eine Definitionsfrage. Von einigen von ihnen (Kautschuk,

Sehne) ist bekannt, daß sie innerhalb eines gewissen Temperaturbereichs je nach den Bedingungen sowohl im mindestens teilweise gittermäßig geordneten, wie im amorphen Zustande existieren können. Sie zeigen dabei besondere elastische Eigenschaften (vgl. § 33 c und d), die von denen einer Flüssigkeit so verschieden sind, daß man sie wohl auch als nicht schmelzbar bezeichnen muß, wenn man unter „Schmelzen“ den gleichzeitigen Verlust von Gitterstruktur und Übergang in den flüssigen Zustand versteht. Man kann sie also als *spezifisch feste Stoffe ansehen*.

Bei einem niedermolekularen Zuckeranhydrid, wie es K. Hess als Molekül von Cellulose annimmt (vgl. § 22), wäre nach K. H. Meyer (170) ein so fester Zusammenhang unerklärlich, da nur bei langen Ketten die Molkohäsion entsprechend hohe Werte gewinnen kann. In der Tat ist z. B. ein von K. Freudenberg (114) gewonnenes Trimethylglucosan im Gegensatz zur Trimethylcellulose destillierbar.

Bei der *Quellung* und der ev. folgenden *Auflösung* konkurriert die Anziehung der Hauptvalenzketten aufeinander mit der zwischen ihnen und dem Lösungsmittel. Dabei kann der innere Zusammenhang des Kristalliten vollkommen verlorengehen (s. VI. Kapitel) oder teilweise erhalten bleiben. Nach H. Mark, F. Moll und G. v. Susich (171) zeigt aus Kupferamminlösungen ausgefällte Cellulose unabhängig von den sehr verschiedenen gewählten Fällungsbedingungen stets das gleiche scharfe Debye-Scherrer-Diagramm. Das wäre nicht möglich, wenn seine Ausbildung auf einer Rekristallisation beruhte, da diese von den Bedingungen beeinflußt werden müßte. Die Kristallite müssen also in *diesem* Falle in der Lösung präformiert sein. In anderen Fällen aber, namentlich in sehr verdünnter Lösung, ist ihre Aufteilung bis zu Hauptvalenzketten wahrscheinlich.

Der Unterschied zwischen den Hauptvalenzbindungen und dem Zusammenhalt durch die Molkohäsion macht sich nur in dem Falle bemerkbar, daß Lösungsmittel die Hauptvalenzketten solvatisieren infolge ihrer spezifischen Verwandtschaft zu den charakteristischen Gruppen der Substanz. Sonst sind die *Micelle* oder Kristallite die letzten erkennbaren charakteristischen Einheiten, ihre *thermische Desaggregation ist eine Zerstörung im chemischen Sinne*. Sie sind weder als exakt gleich lang, noch als gleich breit, noch die Hauptvalenzketten in ihnen als untereinander streng identisch anzusehen. Da solche Unschärfen mit dem *klassischen Molekülbegriff* nicht ver-

einbar sind und außerdem die Heraushebung des Moleküls als durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Einheit bei der Betrachtung des natürlichen festen Zustandes infolge der Größe der Molkohäsion ihren Sinn verliert, schlagen Meyer und Mark (172) vor, von der Anwendung des für streng identische und — im Idealfall — in allen Aggregatzuständen beständige und herausgehobene Teilchen geprägten Molekülbegriffes hier überhaupt abzusehen.

§ 32. Die Festigkeit der Faserstoffe

Das entworfenene Strukturbild muß geeignet sein, die besonderen mechanischen Eigenschaften der Gerüstsubstanzen zu erklären. Sehr bemerkenswert ist ihre Festigkeit **in der Faserrichtung**. Die Reißfestigkeit verschiedener Substanzen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Baumwolle, verschiedener Herkunft	30—40 kg/mm ²
Bastfasern, verschiedene	40—100 „
Seide	50 „
Wolle	20 „
Chitin und Sehne	60 „
Viskoseseide, gewöhnlich	25 „
Viskoseseide, gut orientiert bis	80 „
Kautschuk, gewöhnlich	20 „
Kautschuk, gut orientiert bis	80 „
Flußstahl	50—160 „
Aluminiumguß	10—40 „
Glas	8 „
Blei	3 „
Quarz, kristallin	12—16 „
Steinsalz	0,5—2,5 „
Rohrzucker bis	2,5 „

Daraus geht hervor, daß nur die besten Metalle eine ähnliche Reißfestigkeit zeigen wie die Faserstoffe. Es liegt nahe, die hohen Werte zurückzuführen auf die Erstreckung der Hauptvalenzketten in der Faserrichtung. Mark (137) hat berechnet, welche *Kraft* notwendig wäre, *um die Ketten zu zerreißen*. Der Energiegehalt einer Hauptvalenzbindung beträgt mindestens etwa 70 kcal. Die Entfernung der durch Hauptvalenzen verknüpften Atome ist 1,5 Å, bei Erhöhung des Abstandes auf 4 bis 5 Å sind erfahrungsgemäß Hauptvalenzkräfte kaum mehr wirksam. Setzt man die Arbeit, um zwei Atome auf diesen Abstand zu bringen, gleich 70 kcal, so kann man die zum Zerreißen einer Hauptvalenzkette erforderliche Kraft be-

rechnen; aus dem bekannten Querschnitt einer Kette weiter die Kraft pro Flächeneinheit (Festigkeit). Sie beträgt bei Cellulose etwa 800 kg/mm^2 , ist also *um eine Zehnerpotenz größer* als die beobachtete. Demnach können die Ketten nicht in sich zerreißen, sondern Hauptvalenzkettenbündel (Micelle) müssen gegeneinander *abgleiten*. Da sie einander in der in Abb. 24 schematisch dargestellten Weise überlappen, ist die Reißfläche nicht eine Ebene senkrecht zur Zugrichtung wie z. B. beim Rohrzucker, sondern ein büstenartiges Gebilde erheblich größerer Oberfläche. Die Molkohäsion der Cellulose ist — bezogen auf die Flächeneinheit — der des Rohrzuckers vergleichbar, da sie in beiden Fällen durch wesentlich dieselben Gruppen hervorgerufen wird. Nach dem Verhältnis der Reißfestigkeiten der beiden Substanzen müßte die *Reißfläche* der Cellulose das *20- bis 50fache der äußeren Querschnittsfläche* darstellen. In Wirklichkeit dürfte sie noch beträchtlich größer sein, da Fehlstellen und Unregelmäßigkeiten den Wert der Festigkeit herabsetzen.

Senkrecht zur Kettenrichtung ist die Festigkeit wesentlich *kleiner*, da dort die Reißfläche von der äußeren Querschnittsfläche nicht beträchtlich verschieden ist. Infolgedessen erreicht die Festigkeit bei Baumwolle, bei der infolge der Spiralstruktur ein Teil der geringeren Querfestigkeit der Micellbündel in die Faserrichtung fällt, nicht die hohen Werte der exakter parallel gerichteten Bastfasern.

In gewöhnlicher **Kunstseide** liegen die Micelle, wie das Röntgenogramm zeigt, ungeordnet durcheinander. Die Festigkeit wird dadurch herabgesetzt, da dann ihre Berührungsflächen kleiner sind. Durch *Streckung* im gequollenen Zustand kann man eine Parallellagerung erzwingen, die sich in dem Unterschied der Reißfestigkeit verstreckter und nichtverstreckter Präparate bemerkbar macht [vgl. H. Mark (174)]. An *Filmen* kann man die Reißfestigkeit in verschiedenen Richtungen untersuchen. Die unverstreckter Filme ist in allen Richtungen gleich, die verstreckter dagegen zeigt in der Streckungsrichtung ein Maximum, senkrecht dazu ein Minimum, das so ausgesprochen sein kann, daß die Filme bei geringer Beanspruchung parallel zur Dehnungsrichtung aufspalten. Gleichzeitig wandelt sich das Debye-Scherrer-Diagramm des ursprünglichen Films in ein scharfes Faserdiagramm um. Die *Dichte* der orientierten Präparate ist höher als die der ungeordneten.

§ 33. Die elastischen Eigenschaften der Naturstoffe

Die hochpolymeren Naturstoffe lassen sich nach ihren elastischen Eigenschaften in zwei einander entgegengesetzte Gruppen und eine dazwischenliegende einteilen¹⁾:

Vertreter der einen Gruppe sind **Cellulosefasern und Seide**. Diese zeigen auch im gequollenen Zustand eine Dehnbarkeit von nur einigen Zehnteln der Ausgangslänge, die zum größten Teil nicht reversibel ist. Die andere Gruppe repräsentieren die mit heißem Wasser behandelte **Sehne** und vor allem der **Kautschuk**. Diese Substanzen sind um das Zehnfache und mehr der Ausgangslänge dehnbar, bei rascher Dehnung ist der Hauptanteil sofort reversibel, namentlich beim vulkanisierten Kautschuk. Man kann aber auch durch geeignete Dehnung bei niedriger Temperatur einen nach Entspannung bleibend gedehnten Zustand herbeiführen. **Tierische Haare**, wie Wolle, die feucht bei erhöhter Temperatur auf etwa das Doppelte der Ausgangslänge dehnbar sind, nehmen eine Mittelstellung ein. Bei sofort anschließender Entspannung ist die gesamte Dehnung reversibel, und es erfolgt sogar noch eine Kontraktion auf eine kleinere als die Ausgangslänge. Wird die Spannung aufrechterhalten, so werden mit der Zeit wachsende Anteile der Dehnung bleibend.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur:* Eine ähnliche Einteilung gebraucht F. Halle (174a), um den Einfluß der Dehnung auf das Gitter zu beschreiben. *Gitterindifferent* ist die Dehnung dann, wenn ein bereits vorhandenes Faserdiagramm dabei nicht verändert wird (natürliche Cellulosefasern, Seide), *gitterorientierend*, wenn in ihrem Verlauf das Debye-Scherrer-Diagramm der ursprünglichen Substanz in ein Faserdiagramm übergeht (Cellulosefilme, Gelatine), *gitterändernd*, wenn das Diagramm der ungedehnten Substanz in ein anderes umgewandelt wird (α -, β -Keratin), und *gittererzeugend*, wenn die Gitterordnung sich überhaupt erst infolge der Dehnung herausbildet (Kautschuk). (Zu den Benennungen vgl. auch § 21.) K. H. Meyer und G. v. Susich lehnen die scharfe Unterscheidung von gitterorientierender und gittererzeugender Dehnung ab, da auch bei Kautschuk von niedrigeren Temperaturen Dehnung nur die Ordnung bereits vorhandener Kristallite bewirkt. Demgegenüber weist Wo. Ostwald darauf hin, daß der Zustand des gedehnten Kautschuks oberhalb von etwa 20°, bei dem die Gitterordnung nur durch äußere Spannung aufrechterhalten werden kann (*akzidentelles Gitter*), prinzipiell verschieden ist von dem bei tieferen Temperaturen, wo die Gitterordnung durch innere Gitterkräfte erzeugt, ohne ein äußeres gerichtetes Kraftfeld beständig ist (*autonomes Gitter*).

a) *Tierische Haare*

Die von W. T. Astbury (175) zum Teil gemeinsam mit H. J. Woods (176) und J. B. Speakman (177) gewonnenen Erkenntnisse über die Grundlagen des elastischen Verhaltens der Wolle geben den Schlüssel zum Verständnis der Unterschiede bei den verschiedenen Substanzen. Bei der *Dehnung* tritt eine *Umwandlung* des Röntgendiagramms des α -*Keratins* der nativen Wolle in das des β -*Keratins* ein, deren Verlauf im einzelnen davon abhängt, wie die Dehnung durchgeführt wird. Demnach muß mit der Dehnung eine Lagenänderung der Hauptvalenzketten verknüpft sein. Bei der *Kontraktion* ist die Umwandlung des Diagramms nur unter besonderen Bedingungen rückgängig zu machen.

Die unvollkommene Reversibilität erklärt Astbury daraus, daß in den Zellkomplexen der Tierhaare — wie auch anderer Hornsubstanzen — drei verschieden strukturierte Keratinvarietäten vorkommen: erstens das die Zellen als zusammenhängende Schicht verbindende, chemisch am leichtesten angreifbare *Intercellularkeratin*, zweitens das den Hauptanteil des kristallisierten Materials ausmachende *Zellwandkeratin* und drittens das sehr resistente *Intracellulärkeratin*. Diese drei Bestandteile sind weder räumlich noch nach Zusammensetzung und Aufbau scharf abzugrenzen, sondern gehen ineinander über. Im Röntgenbild sichtbar werden kann nur ein Umbau der Hauptvalenzketten des kristallisierten Zellwandkeratins, der unter Umständen, die sich bei eingehender Analyse aus den Dehnungskurven erkennen lassen, dem der anderen Bestandteile gegenläufig sein kann.

Grundlegend für die Erklärung der Vorgänge ist, daß das Diagramm der gedehnten Tierhaare wie auch anderer Proteine bis auf eine geringe Verkürzung der Faserperiode identisch ist mit dem des *Seidenfibroins*. In ihm sind die Peptidketten *gestreckt*. Die davon verschiedenen Gitterdimensionen des nativen α -*Keratins* und dessen maximale Dehnbarkeit sind in Einklang mit der Annahme, daß die Ketten hier *zusammengefaltet* sind zu Gebilden von der Form eines Diketopiperazinringes. Eine solche Form ist nach dem chemischen Verhalten von Peptiden verständlich. Dabei bestehen, wie auch aus chemischen Tatsachen zu schließen ist, zwischen den Ketten zahlreiche *Querverbindungen* senkrecht zu der Richtung der Faltung. An deren Ausbildung ist namentlich das Cystin beteiligt, indem es gleichzeitig zwei Peptidketten angehört, ferner bestehen u. a. heteropolare Bindungen zwischen den basischen Gruppen des Arginins und Lysins einerseits, den freien Carboxylgruppen der Asparagin- und Glutamin-

säure andererseits. Auf ihnen beruht die Verkürzung der Faserperiode in dem maximal gedehnten Keratin gegen die des Seidenfibroins, das die erwähnten Aminosäuren kaum enthält (s. § 5). Bei der Dehnung werden die zusammengefalteten Ketten auseinandergezogen und dadurch auch die Querverbindungen verzerrt. Bei genügender Einwirkung von Wasser, Dampf oder auch verdünntem Alkali werden sie *hydrolysiert*. Unterbricht man die Dehnung in diesem Zustand, so erfolgt *übermäßige Kontraktion*. Die Ketten falten sich wieder zusammen, die Brückenbindungen, die dabei neu gebildet werden, kommen aber nicht mehr durchweg an die gleiche Stelle zu liegen, sondern bilden Anordnungen von noch geringerem Energiegehalt als in dem nativen α -Keratin heraus. Wird die Spannung länger aufrechterhalten, so entstehen neue Querverbindungen im gestreckten Zustand, durch die dieser mehr oder weniger dem Gleichgewicht angenähert wird. Dadurch wird die Dehnung, zum mindesten des kristallisierten Zellwandkeratins, und damit auch die Umwandlung des Röntgendiagramms *teilweise irreversibel*¹⁾.

b) Cellulose und Seide

In der Cellulose und im Seidenfibroin sind die Hauptvalenzketten *von vornherein maximal gestreckt*. Da also deren weitere Verlängerung nicht mehr möglich ist, können diese Substanzen auch keine molekular-morphologisch bedingte Dehnbarkeit besitzen. Die irreversible Dehnung der gequollenen Fasern besteht in dem *Fließen* der Micelle gegeneinander [vgl. H. Mark (173)], das zunächst zur optimalen Parallelordnung und damit Verfestigung, schließlich aber zum Bruch führt.

Daß die Deformation eine höhere Ordnung des Präparates herbeiführt, könnte außer durch Drehung und Fließen der Micelle gegeneinander auch durch

¹⁾ Die Erkenntnis der innermolekularen Bedingtheit der Elastizität tierischer Haare und des Zusammenhangs zwischen den Gitterperioden verschiedener Proteine und der Anordnung der Aminosäurereste in ihnen ist von grundsätzlicher Bedeutung für Fragen der Proteinstruktur. Zum Beispiel ergeben sich daraus Hinweise für den Bildungsvorgang der Skleroproteine aus dem lebendigen Eiweiß, für den Verlauf der Degeneration von Proteinen, für den molekularen Mechanismus der Muskeltätigkeit und anderes mehr [vgl. dazu die Arbeiten Astbury und seiner Mitarbeiter (57b), (175), (179), ferner Bernal und Crowfoot (178)].

Gittergleitung bewirkt werden, wie es bei Metallpolykristallen stets der Fall ist und dort die Ursache der Verfestigung bildet. Ansätze zur *quantitativen* Erfassung des *Deformationsmechanismus*, die O. Kratky (180) gemacht und experimentell geprüft hat, zeigen, daß Gittergleitung keinen wesentlichen Anteil an den Effekten hat. *Cellulosederivate*, in denen die Attraktionskräfte der Hydroxylgruppen durch Seitenketten abgeschirmt sind, vermögen leichter aneinander vorbeizugleiten und zeigen daher irreversible Dehnbarkeit bis zur doppelten Ausgangslänge je nach der Art der Seitenkette [R. O. Herzog und O. Kratky (181)].

Das gegenseitige Ableiten wird begünstigt dadurch, daß Querverbindungen zwischen Hauptvalenzketten nicht auftreten. Das Röntgendiagramm bleibt, wie zu erwarten, bei der Dehnung bis auf die Anzeichen der Orientierungsverbesserung unverändert. Die große Ähnlichkeit zwischen Naturseide und Kunstseide trotz der chemischen Verschiedenheit beruht auf der gleichen Anordnung der Hauptvalenzketten in beiden Substanzen.

c) *Sehnensubstanz*

Bei der Sehne und beim Kautschuk ist überhaupt *nur im gedehnten Zustand Gitterordnung* vorhanden. Die Sehne ist im natürlichen Zustand gedehnt, erst beim Einlegen in heißes Wasser *schnurrt* sie auf etwa ein Fünftel der ursprünglichen Länge zusammen und zeigt dann nur noch amorphes Röntgendiagramm [K. H. Meyer (182)]. Das durch die Solvatation und Wärmebewegung möglich gewordene Einrollen der Peptidketten führt also hier zur Aufhebung der Gitterordnung, die aber durch vorsichtiges Dehnen in der Kälte dauernd wiederhergestellt werden kann. Dabei tritt [E. Wöhlisch (183)] *Verfestigung* ein. Ähnlich verhält sich [Gerngross und Katz (184), M. Bergmann und B. Jakobi (185)] die gewöhnlich teilweise amorphe *Gelatine* bei der Dehnung. Gerngross, Hermann und Abitz (59) nehmen an, daß in der ungedehnten Gelatine und der geschnurrten Sehne der Gitterzusammenhang der Hauptvalenzketten nicht vollkommen aufgehoben ist, sondern daß ein noch vorhandener kleiner geordneter Kern in lose durcheinanderliegende Ketten wie in *Fransen* ausläuft. Diese werden beim Dehnen parallel gespannt.

Nach der relativen Leichtigkeit, mit der die Gitterordnung aufgehoben werden kann, steht die Sehne an der Grenze zwischen den starren Gerüstbaustoffen und der eigentlichen lebenden Substanz (vgl. § 9). Noch labiler ist die

Ordnung des gedehnten *Muskels*. K. H. Meyer (182) zieht ein leicht reversibles Einrollen der Peptidketten infolge der mit dem p_{H} wechselnden Anziehung der CO- und NH-Gruppen aufeinander für die Erklärung der Muskelkontraktion in Betracht.

d) *Kautschuk*

Beim Kautschuk unterscheiden sich die Verhältnisse von denen bei den bisher besprochenen Substanzen dadurch, daß der reine Kautschukkohlenwasserstoff ohne ein andersartiges Quellmittel hohe Dehnbarkeit zeigt. Das beruht darauf, daß hier auch Polyisoprenfraktionen von relativ niedriger Molekulargröße vorhanden sind, die wie Quellmittel wirken [H. Freundlich und E. A. Hauser (187)]. Die Erscheinungen bei der *Dehnung* sind hier besonders mannigfaltig [vgl. dazu L. Hock (186)]. Dehnt man Kautschuk *rasch* auf etwa die zehnfache Ausgangslänge, so sind 60 bis 80% der Dehnung augenblicklich reversibel. Bei etwa der doppelten Ausgangslänge beginnt das Faserdiagramm sichtbar zu werden (Katz-Effekt), dessen Deutlichkeit mit wachsender Dehnung zunimmt. Beim Entspannen verschwindet es wieder. Dehnt man *sehr langsam* bis auf die fünffache Länge, so tritt weder Spannung noch Faserdiagramm auf [E. A. Hauser und P. Rosbaud (188)]. Dehnt man bei etwa 20° *besonders rasch und kräftig* bis nahe zur Bruchgrenze [*Reckung* nach H. Feuchter (189)], so bleiben 70 bis 80% der Verlängerung erhalten und dabei auch das Faserdiagramm. Wirft man gereckten Kautschuk in heißes Wasser, so schnurrt er augenblicklich bis fast auf die Ausgangslänge zusammen und die Kristallinterferenzen verschwinden. Durch vielfach wiederholte abwechselnde Reckung und Behandlung mit heißem Wasser kommt man bis zu einem Produkt der hundertfachen Ausgangslänge mit einem außerordentlich scharfen Diagramm. Die *Dichte* und *Festigkeit* nimmt mit der Reckung zu.

Kühlt man gereckten Kautschuk auf die Temperatur der flüssigen Luft und zerschlägt ihn, so spaltet er faserförmig längs der Dehnungsrichtung auf, während ungedehnter in unregelmäßige Scherben zerspringt [L. Hock (190)]. [Entsprechendes Verhalten zeigt gestreckt oder kontrahiert eingefrorener Muskel (182).]

Bei der Dehnung wird eine *Wärmemenge* frei (*Gough-Joule-Effekt*), die den Betrag der Dehnungsarbeit wesentlich überschreitet, also nicht als Reibungswärme gedeutet werden kann. Umgekehrt zieht sich unter Spannung befindlicher Kautschuk bei Zuführung von

Wärme zusammen. L. Hock (191) deutete die Wärmeentwicklung als eine Art *Kristallisationswärme* bei der Entstehung der Gitterordnung und entsprechend die Temperaturgrenze, bis zu der die Reckung beim Entspannen erhalten bleibt, als eine Art *Schmelzpunkt*. Im Gegensatz zum Schmelzen gewöhnlicher Körper steht dabei die Formbeständigkeit des amorphen Kautschuks (ähnlich der einer festen Lösung) und die Tatsache, daß man einerseits oberhalb dieser Temperatur die Ordnung durch Dehnung erzwingen und durch Spannung aufrechterhalten kann, andererseits unterhalb dieser durch langsame Dehnung Kristallisation hintanhalten kann. Die Erklärung der besonderen Verhältnisse muß sich aus den **Möglichkeiten für eine molekular-morphologische Umlagerung** langer Hauptvalenzketten ergeben:

Nach Wo. Ostwald (192) ist der Kautschuk ein *Isokolloid*. Als solches besteht er aus mehreren Anteilen derselben chemischen Zusammensetzung, aber *verschiedenen Polymerisationsgrades*, von denen die höher polymerisierte ein dreidimensionales offenes Netz von langen Polyisoprenketten bildet. Beim Dehnen werden dessen Maschen so verzerrt, daß sie annähernd parallel „röntgendicht“ gelagert werden. Infolge der Wärmebewegung bei höheren Temperaturen wird die Ordnung beim Aufheben der Spannung zerstört. In ähnlicher Weise erklären Hermann und Gerngross (193) die Verhältnisse unter der bei Gelatine erwähnten Annahme von *Fransenmicellen*. H. Zocher hat gemeinsam mit H. J. v. Fischer (194) die Kristallisation von Kautschuk unter verschiedenen Bedingungen durch Doppelbrechungsmessungen verfolgt, bei denen deren erste Anzeichen bereits bei geringerer Dehnung als mit der Röntgenmethode erkannt werden. Zur Deutung der Erscheinungen geht er von der Anschauung aus, daß der Anteil des Kautschuks, der das zusammenhängende, in den anderen Anteilen gequollene *Gelgerüst* bildet, gleichzeitig als *semi-permeable Membran* wirkt. Bei der Dehnung werden Fraktionen aus ihr *ausgepreßt*; infolge dieser Reinigung wird der Schmelzpunkt eines Anteils soweit erhöht, daß er zur Kristallisation kommen kann. Beim Aufheben der Spannung geht die Entmischung aus osmotischen Gründen wieder zurück, und durch die Auflösung der Anteile ineinander verschwinden die Kristallite. J. R. Katz hat für die Isoprenketten im ungedehnten Kautschuk ein *Spiralmodell* vorgeschlagen; bei

der Dehnung werden die Spiralen ausgezogen und parallel gelagert. Von K. H. Meyer und H. Mark (195) ist dieses Bild ausführlicher ausgestaltet worden. Die Größe der reversiblen Dehnbarkeit ist in Übereinstimmung mit den verschiedenen Längen der Kette, die sich bei der Drehung der Atome um die Valenzrichtungen gemäß den Bragg'schen Modellen ergeben können; die rücktreibenden Kräfte der ausgezogenen Kette könnten auf der gegenseitigen Anziehung der Doppelbindungen aufeinander beruhen. Durch Temperaturschwingungen können die Ketten so weit voneinander entfernt werden, daß die inneren Kohäsionskräfte einer Kette die Attraktion der Nachbarkette überwinden. Die besonders gute Ordnung und die Beständigkeit des gereckten Kautschuks wird dadurch erklärt, daß beim schnellen Dehnen der größte Teil der Ketten *gleichzeitig* ausgezogen wird, so daß sie über große Bereiche in den Gleichgewichtszustand der Gitterordnung einschnappen können. Andererseits können sie bei extrem langsamen Dehnen aneinander vorbeigleiten.

Neuerdings zeigten K. H. Meyer und Y. Go (196), daß sich aus Schwefel *elastische Fäden* gewinnen lassen, in denen beim Dehnen ein Hauptvalenzkettengitter auftritt. Die Fäden zeigen außerordentlich große Ähnlichkeit ihres mechanischen und feinbaulichen Verhaltens mit Kautschuk. Die weitgehende Unabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Beschaffenheit läßt eine ganz allgemeine Erklärung des *Zusammenhangs langer Hauptvalenzketten mit Kautschukelastizität* notwendig erscheinen. Daß die Doppelbindungen des Kautschuks mindestens nicht allein für seine Elastizität maßgeblich sind, geht daraus hervor, daß der neuerdings von Staudinger (145) gewonnene, nicht abgebaute Hydrokautschuk ebenfalls elastisch ist. Die eingehende Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften steht allerdings noch aus. Staudinger hält für wahrscheinlich, daß alle aus langen Hauptvalenzketten aufgebauten Stoffe innerhalb gewisser Temperaturgrenzen kautschukähnliche Elastizität besitzen, besonders stark Gemische polymerhomologer Stoffe.

Bei der **Vulkanisation** des Kautschuks werden Schwefelbrücken quer zu den Ketten zwischen einzelnen Isoprengruppen geknüpft. Es ist daraus verständlich, daß die elastischen Eigenschaften, solange die Anzahl dieser Brücken klein ist, sich insofern ändern, daß der irreversible Anteil der Dehnung vermindert wird, da die Ketten infolge der Vernähung an einzelnen Punkten nicht

voneinander abgleiten können. Wenn sich die Anzahl der Brücken vermehrt und die der Doppelbindungen vermindert, so wird dadurch das ganze Gefüge dreidimensional versteift zu dem festen und wenig dehnbaren Hartgummi.

§ 34. Die hochpolymeren Naturstoffe im festen Zustand

Die mannigfachen und eigenartigen mechanischen Eigenschaften der festen Hochpolymeren lassen sich befriedigend unter der Annahme beschreiben, daß *sehr lange Hauptvalenzketten* ihr Bauelement im chemischen Sinne darstellen. Bei den **starren Gerüstsubstanzen** sind *Bündel gittermäßig geordneter Ketten, Micelle*, von besonderer Bedeutung, die sich durch einen außergewöhnlich festen inneren Zusammenhalt auszeichnen. Er kann thermisch nicht ohne Zerstörung der Substanz aufgehoben werden. Unbestrittene Angaben über die Dimensionen der Micelle können nicht gemacht werden. Nach Hengstenberg (vgl. § 15, 18) beträgt ihre Länge in der Faserichtung $< 1000 \text{ \AA}$, nach Staudinger (vgl. § 38) ist die Länge der Hauptvalenzketten $\geq 1000 \text{ \AA}$. Fest steht jedenfalls (vgl. § 11), daß ihre Dicke einige Größenordnungen unter Lichtwellenlänge liegen und ihre Länge im Verhältnis dazu sehr groß sein muß. Die Micelle sind die größten nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten zusammenzufassenden und gleichzeitig die kleinsten morphologisch abzugrenzenden Einheiten.

Bei den **der lebenden Substanz nächstehenden Stoffen** und bei **Kautschuk** ist die *Ordnung der Ketten zueinander labiler*. Sie kann ohne Aufhebung der Eigengestalt verlorengehen und durch mechanische Beanspruchung reversibel wiederhergestellt werden. Eine exakte Zusammenfassung gewisser Bereiche zu Micellen ist hier nicht möglich.

In beiden Fällen ergibt sich die Erklärung der spezifischen Eigenschaften daraus, daß die Hauptvalenzketten praktisch unendlich lang sind gegenüber den Dimensionen der Moleküle niederpolymerer Substanzen. Da die Eigenschaften auf dem Zusammenwirken vieler solcher Ketten beruhen, kann man genauere Angaben über einzelne Ketten, insbesondere über ihre Länge, aus der Untersuchung des festen Zustandes nicht gewinnen. Dazu müssen Untersuchungen an Lösungen herangezogen werden.

VI. Kapitel

Die künstlichen Hochpolymeren als Mittel zur Erforschung der Molekulargröße der gelösten Naturstoffe

§ 35. Künstliche hochpolymere Stoffe mit Hauptvalenzketten

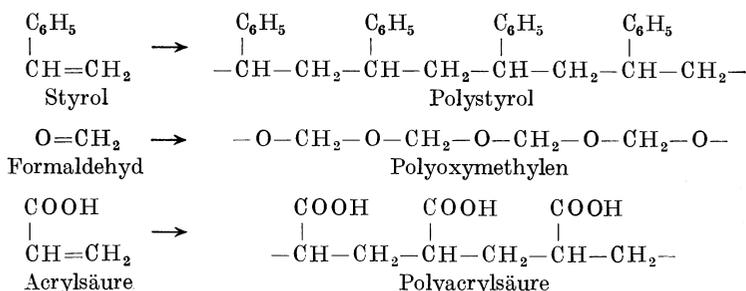
E. Fischer hatte zwei Wege zur Aufklärung der Konstitution der Naturstoffe eingeschlagen: den des *Abbaues* und den der *Synthese*. Der zweite Weg, in der Art der klassischen organischen Chemie ein Glied einer Kette an das andere zu schmieden, ist begrenzt auf Verbindungen, deren Molekulargewicht 10^3 nicht wesentlich überschreitet (s. § 5).

Deshalb ist in der Folgezeit die Forschung im allgemeinen den ersten Weg weitergegangen, dessen Ergebnisse ergänzt werden konnten durch die neuen Erkenntnisse über den Aufbau des festen Zustandes.

H. Staudinger (197) dagegen hat **Methoden zur Synthese** mit den Naturstoffen vergleichbarer **hochpolymerer Substanzen** entwickelt, ausgehend von den zur Bereitung des künstlichen Kautschuks technisch angewendeten Verfahren. Diese beruhen auf der Beobachtung, daß sich Isopren und ähnliche Kohlenwasserstoffe von selbst in zähfeste Massen umwandeln können, wenn man sie bei geeigneten Temperaturen unter Zusatz von Katalysatoren stehen läßt. In sehr langer Zeit tritt eine solche Umwandlung teilweise auch bei Zimmertemperatur ohne Katalysatoren ein. Allgemein können niedermolekulare Substanzen mit C=C- oder C=O-Doppelbindungen durch Veränderung der Reaktionsbedingungen in Reihen von Produkten kontinuierlich verschiedenen Charakters umgewandelt werden. Bei höheren Temperaturen und unter Anwendung von Katalysatoren entstehen feste Stoffe, die der Untersuchung mit normalen Methoden zugänglich sind, so daß an ihnen der Reaktionsverlauf aufgeklärt werden kann. Er besteht in der Verknüpfung einer wechselnden Anzahl der Grundmoleküle zu einer Hauptvalenzkette unter Aufhebung

oder Verschiebung der Doppelbindung. Die prozentische Zusammensetzung der durch diese *Polymerisation* entstehenden Verbindungen aus den Elementen bleibt die gleiche wie die des Grundmoleküls. Die Anzahl der Grundmoleküle in ihnen ist der *Polymerisationsgrad*. Je tiefer die Reaktionstemperatur gewählt wird, um so größer ist der Polymerisationsgrad und um so mehr ähneln die Polymerisate den natürlichen hochmolekularen Stoffen.

Einige Beispiele aus den zahlreichen von Staudinger und seinen Mitarbeitern (198) durchgeführten Reihen sollen das Prinzip der Reaktion verdeutlichen:



Das monomere **Styrol** z. B. ist eine Flüssigkeit vom K. P. 146°, Molekulargewicht 104. Beim Erhitzen unter Druck auf 200° oder bei Zimmertemperatur unter Einwirkung von Bortrichlorid oder Zinntetrachlorid geht es rasch in ein weißes, leicht zerreibliches Pulver über, dessen Molekulargewicht etwa 3000 ist. Dieses ist leicht löslich in Äther und Benzol und verflüssigt sich bei etwa 100°. Läßt man dagegen Styrol unter Stickstoff und unter Lichtausschluß 1 bis 2 Jahre bei Zimmertemperatur stehen, so resultiert eine außerordentlich zähe, faserige, bei höherer Temperatur kautschukähnliche Masse, die sich beim Erhitzen auf etwa 200° zersetzt. In Äther ist sie unlöslich, in Benzol löst sie sich erst nach starker Quellung. Die Lösung ist bereits bei einem Gehalt von einigen Promille hochviskos, zeigt unmeßbar geringen osmotischen Druck und andere typisch kolloide Eigenschaften. Das beruht nach Staudinger darauf, daß die Länge der *Hauptvalenzketten* des hochpolymeren Polystyrols *selbst kolloide Dimensionen* erreicht.

Solche Lösungen unterscheiden sich also grundsätzlich von *anderen kolloiden Lösungen* (199). Die *lyophoben Suspensioide* und *Emulsoide* sind Ver-

teilungen von Kriställchen oder Tröpfchen geeigneter Dimensionen in Mitteln, in denen der verteilte Stoff molekular völlig unlöslich ist. Ihre Viskosität ist im allgemeinen gering. Hochviskose *lyophile Kolloide* von der Art wässriger Seifenlösungen sind auf das Lösungsmittel beschränkt. Seifen sind in Alkohol z. B. normal löslich, auch läßt ihre chemische Reaktionsweise keinen Zweifel daran, daß sie aus kleinen Hauptvalenzmolekülen bestehen, die durch vom Lösungsmittel abhängige Kräfte assoziiert werden können. Die hochpolymeren Substanzen dagegen bilden *in allen Mitteln*, in denen sie überhaupt löslich sind, *sehr hochviskose, lyophile kolloide Lösungen*. Als Lösungsmittel in Betracht kommen für sie diejenigen, in denen sich die niederpolymeren Glieder derselben Reihe am leichtesten lösen. Auch die Umsetzungsprodukte der Hochpolymeren behalten die kolloiden Eigenschaften bei. Diese Substanzen sind also *kolloide Stoffe*.

Vom monomeren Grundmolekül führt zu ihnen eine *kontinuierliche Reihe von Zwischenprodukten* wachsenden Polymerisationsgrades. Von Molekulargewichten von etwa 10^3 ab sind die aufeinanderfolgenden Glieder der Reihe in ihren physikalischen Eigenschaften und daher auch in ihren Entstehungsbedingungen so wenig verschieden, daß bei der Polymerisation stets ein untrennbares Gemisch von Stoffen sehr ähnlichen Molekulargewichts entsteht. Es ist unzweckmäßig, ein solches mit den heutigen Methoden experimentell nicht auflösbares Gemisch begrifflich zu unterteilen. Staudinger bezeichnet es daher als *polymereinheitlich*, die in ihm enthaltenen Hauptvalenzkomplexe gleichen Baues und ähnlicher Größe als *Makromoleküle* eines bestimmten *Durchschnittsmolekulargewichts*. Bis zu einem solchen von 10^4 können zu seiner Bestimmung osmotische und chemische Methoden herangezogen werden, darüber hinaus werden sie unzuverlässig¹⁾. Die Lösungen zeigen von da ab zunehmend kolloide Eigenschaften. Polymereinheitliche Stoffe bis zum Molekulargewicht 10^4 nennt Staudinger *Hemikolloide*, solche mit größeren Teilchen *Eukolloide*. Der letzte Begriff stammt von Wo. Ostwald (200), der damit Substanzen bezeichnete, die kolloiden Charakter infolge der Dimensionen ihrer Hauptvalenzmoleküle besitzen.

Infolge des extremen Verhältnisses von Länge zu Durchmesser treten bei kettenförmigen Molekülen die *kolloiden Eigenschaften erst bei größeren Längen* hervor als bei etwa gleichförmigen Teilchen, ausgesprochen erst von 100 μ ab. Es können auch Moleküle existieren, deren Länge Lichtwellenlänge überschreitet, die aber trotzdem infolge der geringen Querdimensionen vereinzelt nicht sichtbar sind (siehe das Schema in § 36).

¹⁾ Die für diese Größenordnung geeigneten Methoden werden in § 37 dargestellt.

§ 36. Die Verbindungen des Kohlenstoffs

Der Platz, den die makromolekularen Substanzen in der Chemie des Kohlenstoffs einnehmen, geht aus dem folgenden Schema Staudingers hervor:

Gruppe		Molekulargewicht	Polymerisationsgrad	Länge, maximal gestreckt
I	Methan	16	1	—
II	Niedermolekulare organische Verbindungen, völlig einheitlich	16—5000	1—500	0,15—50 m μ
III	Die „Welt der vernachlässigten Moleküle“, polymer-einheitliche Makromoleküle	$> 10^3$	$> 10^2$	—
	a) Hemikolloide	$10^3—10^4$	$10^2—10^3$	10—100 m μ
	b) Eukolloide	$10^4—10^6$	$10^3—10^5$	0,1—1 μ
	c) Unlösliche Stoffe	$10^4—10^7$	$10^3—10^{2-1}$	—
IV	Diamant, 1 g	$6,06 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{22}$	—

Die in den einzelnen Teilen des Schemas zusammengefaßten Stoffe unterscheiden sich in erster Linie durch ihre *Beständigkeit* (201). Der durch homöopolare Hauptvalenzen unter sich dreidimensional abgesättigte und zum Gitter geordnete feste Kohlenstoff, der *Diamant* (IV), und die einfachsten flüchtigen Verbindungen, wie *Methan*, *Schwefelkohlenstoff*, *Kohlenoxyd*, in denen alle vier Valenzen des Kohlenstoffs durch Atome anderer Elemente abgesättigt sind (I), widerstehen Temperaturen von über 1000°. Die dazwischen liegenden Gruppen, in denen die Kohlenstoffatome teilweise untereinander, teilweise mit andersartigen Atomen verbunden sind, stellen einen *labilen Zustand materieller Gruppierung* dar, zu dem andere Elemente als Kohlenstoff praktisch überhaupt nicht befähigt sind. Dieser ist es auch nur unterhalb von Temperaturgrenzen, die mit der Annäherung der Verbindungen an den Methantyp einerseits, den Diamanttyp andererseits ansteigen. Dem **Methantyp** ähneln mehr oder weniger die niedermolekularen Verbindungen (II). Diese hat die organische Chemie bisher fast ausschließlich bearbeitet, denn die Methoden organischer Synthese und Analyse stellen bestimmte Anforderungen sowohl an die Beständigkeit wie an die Flüchtigkeit

und Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffe. Infolgedessen ist der Aufbau von Verbindungen, die dem **Diamanttyp** nahestehen, in seinen Einzelheiten heute noch fast unerforschlich. In *regelmäßiger* Wiederholung ist jedes Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen gleichzeitig über größere Bereiche durch Hauptvalenzen verbunden räumlich im Diamanten, flächig im Graphit, in wesentlich kleineren Gebieten auch z. B. in hochkondensierten Farbstoffen der Indanthrenreihe. Ein *unregelmäßiges* räumliches Netz derartig gebundener C-Atome enthalten die durch große Resistenz ausgezeichneten Kunststoffe *Bakelit* und *Galalith*, die durch Polymerisation und Kondensation aus Phenol bzw. Casein und Formaldehyd entstehen; ähnliche Prozesse spielen sich auch bei der Formalingerbung des Leders ab. Derartige Substanzen sind weitgehend temperaturbeständig, schließlich zersetzen sie sich beim Erhitzen. Infolge der geringen molekularen Oberfläche und des Mangels an solvatisierbaren Gruppen sind sie auch *vollkommen unlöslich*: sie sind *einaggregatige*, nur im festen Zustand existenzfähige Stoffe (IIIc). Aussagen über Größe und Verknüpfung von „Molekülen“ in ihnen können nicht gemacht werden, da eben irgendwie begrifflich oder experimentell herauszuhebende Teilkomplexe ihres Gefüges nicht vorhanden sind.

Sowohl in bezug auf die Valenzverteilung wie auf die Größe der C—C-Hauptvalenzkomplexe **von den beiden Extremen** des Methans und des Diamants etwa **gleich weit entfernt** sind Stoffe, die lineare *Fadenmoleküle* aus sehr langen Hauptvalenzketten enthalten, wie die Naturstoffe und die Staudingerschen **eukolloiden Hochpolymeren**.

Im **festen Zustand** sind sie, sofern ihre Ketten regelmäßigen und nicht zu sperrigen Bau besitzen, meist *gittermäßig* derart geordnet, daß die maximal gestreckten Fadenmoleküle parallel nebeneinander liegen. So gibt es z. B. kein Paraffin, aber auch kein Polyoxymethylen, das nicht bei der Röntgenuntersuchung sich als kristallin erwiesen hätte; andererseits sind Polystyrole bisher nur amorph erhalten worden. Die *Änderungen des Gitters mit wachsender Kettenlänge* bei polymeren Reihen sind von G. Mie und J. Hengstenberg (202) am Polyoxymethylen und von J. Hengstenberg (203) und vor allem A. Müller (204) an Paraffinen untersucht worden. Bei den einheitlichen niederen Gliedern dieser Reihen nimmt die Identitätsperiode in der Kettenrichtung bei Zufügung einer weiteren Gruppe jeweils um

den gleichen Betrag zu¹⁾. Die Substanzen kristallisieren in *Molekül-gittern*: die Länge des Elementarkörpers ist gegeben durch die Länge der Moleküle, die sich derart parallel nebeneinander lagern, daß sich die Enden der Ketten in einer Ebene befinden (vgl. Abb. 25 a). Ein solches Gitter zeigt z. B. auch noch das Paraffin, $C_{35}H_{72}$ (Molekulargew. 492), vorausgesetzt, daß es rein ist. Gemische höherer Paraffine dagegen kristallisieren zwar auch, dabei verschwindet aber die der ganzen Kettenlänge entsprechende Identitätsperiode, und es stellt sich eine neue, kleinere ein, die einer in allen Homologen enthaltenen innermolekularen, meist ein kleines Vielfaches der Baugruppe darstellenden Periodizität entspricht: das Gitter ist zu einem *Hauptvalenzketten-*



Abb. 25.

a) Molekülgitter
z. B. des Paraffins $C_{35}H_{72}$

b) Hauptvalenzkettengitter
eines homologen Gemenges
ähnlicher durchschnittlicher
Kettenlänge

gitter geworden, aus dem Aussagen über die Länge der Moleküle in der Kettenrichtung nicht mehr gewonnen werden können (vgl. Abb. 25 b). Dasselbe Gitter zeigen die hochpolymeren Glieder der gleichen Reihen. Diese können also aus Gemischen verschieden langer Ketten zusammengesetzt sein — für die künstlichen Hochpolymeren die wahrscheinlichste Annahme. Die Ketten können aber auch, von etwaigen Gitterbaufehlern abgesehen, den ganzen Kristalliten durchziehen. Schließlich besteht die Möglichkeit, daß sie in Wirklichkeit Molekülgitter aus extrem langen, gleichen Molekülen bilden¹⁾ (vgl. § 28, 29). Aus dem Auftreten des Hauptvalenzkettengitters allein können also *keine Schlüsse über die durchschnittliche Länge* der Faden-

¹⁾ Die Verlängerung der Identitätsperiode kommt im Diagramm so zum Ausdruck, daß die ihr entsprechenden Interferenzpunkte näher an den Durchstoßpunkt des Primärstrahls heranrücken. Sie sind also mit wachsender Moleküllänge immer schwerer auffindbar, zumal sie infolge der abnehmenden Zahl der entsprechenden Perioden auch schwächer werden.

moleküle gezogen werden. Dadurch wird der Widerspruch (s. § 22) aufgeklärt, daß Umsetzungsprodukte der Cellulose, die nach chemischen Ergebnissen als stark abgebaut zu betrachten sind, trotzdem den gleichen Gitterbau wie die native Cellulose bzw. Hydratcellulose aufweisen.

Hochpolymere Substanzen mit Fadenmolekülen können direkt *zum kristallinen Zustand chemisch aufgebaut* werden. Die Gerüstbaustoffe entstehen wahrscheinlich auf diese Weise. Staudinger (205) erhielt unlösliches Polyoxymethylen durch Polymerisation feuchten gasförmigen Formaldehyds in faserigen Aggregaten, die auch röntgenographisch ein Faserdiagramm zeigen. Aus bereits gebildetem Polyoxymethylen lassen sich Fäden mit scharfem Faserdiagramm ziehen [E. Sauter (206)].

Über die *mechanischen Eigenschaften* der in Hauptvalenzketten-gittern geordneten festen hochpolymeren Substanzen ist im vorigen Kapitel ausführlich gehandelt worden. In ihrer großen Festigkeit, namentlich in der Richtung der Hauptvalenzketten, macht sich ihr „diamantartiger“ Aufbau in einer Dimension bemerkbar. Durch besonders starke mechanische Beanspruchung ist es möglich, die Fadenmoleküle zu zerreißen [Staudinger und W. Heller (207)], wie man einen Diamanten zertrümmern kann. Thermisch beständig sind Gerüststoffe im festen Zustand bis etwa 100 bis 200°.

Die *Löslichkeit* von Substanzen mit Fadenmolekülen nimmt mit wachsender Moleküllänge ab. Bei gleicher Länge ist sie abhängig von der Gestalt und dem chemischen Charakter der Gruppen, mit denen die freien Valenzen der Kettenatome abgesättigt sind (208). So sind z. B. normale Paraffine bereits bei etwa 100 C-Atomen in der Kette ganz unlöslich. Die Makromoleküle des Kautschuks dagegen, die aus einigen tausend C-Atomen aufgebaut sind, lösen sich in verschiedenen Mitteln. Bei der Lösung umgibt sich nach Staudinger (209) jedes Fadenmolekül mit einer monomolekularen Schicht des Lösungsmittels. Von einem guten Lösungsmittel werden alle Gruppen des Makromoleküls solvatisiert, so daß von einem solchen die Solvationsschicht mehr Moleküle enthält als von einem schlechten. Immerhin nimmt auch dabei das Volumen des Fadenmoleküls, namentlich seine Länge, nur wenig zu, so daß die verschiedene Solvation keinen ausschlaggebenden Einfluß auf die

Eigenschaften der Lösung haben kann [vgl. dazu auch J. Duclaux und E. Wollmann (209a), A. Dobry (209b)].

Für Substanzen mit sehr langen Fadenmolekülen, wie sie die Naturstoffe aufweisen, ist es kennzeichnend, daß sie im festen Zustand infolge der außergewöhnlichen Stärke der Gitterkräfte recht beständige Gebilde darstellen, daß aber **die einzelnen Moleküle**, wenn sie durch Lösung oder auch nur durch Quellung voneinander **getrennt** sind, an ihrer starken chemischen Angreifbarkeit die *Labilität derartiger Atomgruppierungen* erkennen lassen. Diese ist um so größer, je mehr ein Fadenmolekül in seiner Konstitution von der einfachen Paraffinkette verschieden ist. Lösungen von Kautschuk oder Cellulose, die nicht unter peinlichsten Vorsichtsmaßregeln hergestellt sind, enthalten irreversibel verkleinerte Teilchen; die Herstellung von Derivaten dieser Substanzen in permutoider Reaktion ist ebenfalls meistens mit einem chemischen Abbau verknüpft (vgl. § 38).

Die Empfindlichkeit von Makromolekülen in Lösung ist auch ein Grund dafür, warum ihr Aufbau mit den sonst angewendeten Methoden der organischen Synthese nicht gelingt. Nur bei tiefer Temperatur sind die Bedingungen zu ihrer Entstehung gegeben, so daß relativ einfache Produkte dieser Art durch die statistische Polymerisationsreaktion hergestellt werden können. *Spezifisch zu ihrem Aufbau befähigt ist die lebendige Substanz*. Im Körper der Tiere und Pflanzen werden die verwickeltsten und labilsten löslichen Makromoleküle (Proteine, Hormone) als *Träger des Lebens* gebildet, und zwar wahrscheinlich in streng definierter Reaktion als art- und organspezifische chemische Individuen. Die Beständigkeit dieser äußerst reaktionsfähigen Substanzen ist an die Temperatur des Lebens und an das natürliche Milieu gebunden, so daß bereits ihre Isolierung kaum ohne irreversible Veränderungen durchführbar ist.

§ 37. Viskosität und Molekulargewicht

a) *Staudingers Viskositätsgesetz*

Zur Bestimmung der Dimensionen bzw. des Gewichtes von Fadenmolekülen in weiten Grenzen geeignet ist nach Staudinger (210) die *Erhöhung der relativen Viskosität* eines Lösungsmittels, die bei der

Auflösung derartiger Moleküle auftritt (*spezifische Viskosität*, η_{sp}). Zunächst an Kohlenwasserstoffen mit einfachen oder verzweigten Ketten stellte er fest, daß innerhalb einer homologen Reihe bei sehr verdünnten Lösungen in einem bestimmten Lösungsmittel das *Verhältnis der spezifischen Viskosität zu der gewichtsmäßigen Konzentration c proportional ist dem Molekulargewicht M des gelösten Stoffes*:

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M \dots \dots \dots [1]$$

Die Konstante K_m ist für die Reihe charakteristisch. Bis zu einem Molekulargewicht 10^4 läßt sich die Gültigkeit der Gleichung [1] durch kryoskopische Messungen und eventuell chemische Daten nachprüfen, durch direkte Messung des osmotischen Druckes, der Diffusion oder der Sedimentationsgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichtes mit der Ultrazentrifuge [Signer und Gross (211)] noch über eine weitere Zehnerpotenz.

Die gefundene Beziehung ist nach der *theoretisch* abgeleiteten *Einsteinschen Gleichung* für die Viskositäts-erhöhung durch kugelförmige gelöste Teilchen *nicht zu erwarten*. Danach ist die spezifische Viskosität ausschließlich dem relativen Volumen der gelösten Phase proportional, unabhängig von deren Verteilung. Nach Staudinger ergibt sich dasselbe, wenn man in die Einsteinsche Gleichung das Volumen zylindrischer Teilchen von wechselnder Länge einsetzt: Setzt man das Gesamtvolumen gleich v , das Volumen φ eines Zylinders vom Halbmesser r und der Länge l gleich $\pi r^2 l$ und die Anzahl der Teilchen $N = a N_0 / M$, worin a die gelöste Gewichtsmenge, N_0 die Loschmidtsche Zahl und M das Molekulargewicht bedeuten, so wird

$$\eta_{sp} = k \frac{N \varphi}{v} = k \frac{a \cdot N_0 r^2 \pi l}{M \cdot v} = k' \cdot c \cdot \frac{r^2 l}{M} \dots \dots \dots [2]$$

Bei konstantem r (d. i. innerhalb derselben homologen Reihe) wachsen l und M einander proportional, so daß η_{sp} auch danach vom Molekulargewicht unabhängig sein müßte. Daß das in Wirklichkeit nach [1] nicht zutrifft, beschreibt Staudinger derart, daß er *langen, starr* gedachten Faden- oder Stabmolekülen einen *Wirkungsbereich* zuerteilt, der rechnerisch gleich ist einem flachen Zylinder, wie er

durch Rotation der Molekülstäbe um eine Achse entstehen würde, die senkrecht zur Längsachse durch den Mittelpunkt gelegt ist. Das Volumen dieser Scheibe ist $(l/2)^2 \cdot 2 r \cdot \pi$; setzt man das in [2] ein, so ergibt sich

$$\eta_{\text{sp}} = k \frac{a N_0 l^2 r \pi}{2 M v} = k'' \cdot c \frac{l^2 r}{M} \dots \dots \dots [3]$$

Diese Gleichung ist der allgemeine Ausdruck des Staudingerschen Viskositätsgesetzes:

Übernimmt man für die Verhältnisse innerhalb einer homologen Reihe den dann konstanten Radius und das Proportionalitätsverhältnis von l und M in die Konstante, so geht [3] in [1] über. Von einer Reihe zur anderen wechselt r . Näherungsweise kann man r bei gleichmäßigem Bau der Kette proportional setzen dem auf ein Ketten-C-Atom entfallenden Anteil aller im Molekül vorhandenen C-Atome, diesen wieder dem auf ein Ketten-C-Atom entfallenden Anteil des Molekulargewichts, dem Kettenäquivalentgewicht (Äqu). Ist n die Anzahl der Kettenatome, so wird also

$$r \sim \text{Äqu} = \frac{M}{n} \dots \dots \dots [4]$$

Setzt man das in [3] ein und wählt als Einheit der Kettenlänge die Längenbeanspruchung eines C-Atoms, so wird mit einer entsprechenden neuen Konstanten $K_{\text{Äqu}}$

$$\eta_{\text{sp}} = K_{\text{Äqu}} \cdot c \frac{n^2 \text{Äqu}}{\text{Äqu} \cdot n} = K_{\text{Äqu}} \cdot c \cdot n = K_{\text{Äqu}} \cdot \frac{c}{\text{Äqu}} \cdot M \dots \dots [5]$$

Die Gleichung besagt, daß bei der gleichen Anzahl von C-Atomen in der Kette die spezifische Viskosität nur von der gewichtsmäßigen Konzentration c abhängt. In bezug auf den Durchmesser gilt also das Einsteinsche Gesetz. Drückt man die Konzentration nicht in Gewichtsteilen aus, sondern in Kettenäquivalenten ($c_{\text{Äqu}} = c/\text{Äqu}$), so folgt, daß die spezifische Viskosität kettenäquivalenter Lösungen verschiedener Kohlenwasserstoffe proportional ist dem Molekulargewicht. Die Proportionalitätskonstante $K_{\text{Äqu}}$ ist allgemeingültig für homologe Reihen verschiedener Kohlenwasserstoffe, in denen die Längenbeanspruchung eines C-Atoms der Kette die gleiche ist.

Vom Lösungsmittel hängt die Viskosität bei gleicher Länge der Hauptvalenzkette derart ab, daß sie um so größer ist, je besser

die betreffende Substanz darin löslich, also je stärker die Solvations-
schicht belegt ist (209). Die K_m und $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten sind demnach
in schlechten Lösungsmitteln niedriger als in guten.

Für die Gültigkeit der Beziehungen müssen folgende **Voraussetzungen**
erfüllt sein: 1. Die Viskosität des gelösten Stoffes muß unendlich groß
sein gegen die des Lösungsmittels. 2. Die Viskosität muß entsprechend
dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz druckunabhängig sein. Bei sehr langen
Teilchen ist das auch bei geringer Fließgeschwindigkeit nicht der Fall, hier
muß der richtende Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Stabmoleküle
(*Strukturviskosität*) berücksichtigt werden, der auch an der *Strömungsdoppel-*
brechung solcher Lösungen erkenntlich ist [vgl. dazu Signer und Gross (212),
andererseits W. Kuhn (213)]. 3. Die Lösungen müssen so verdünnt sein,
daß die Teilchen in ihrer Bewegung voneinander unabhängig sind, d. h. daß
sich ihre Wirkungsbereiche nicht überschneiden. Nur in diesem Falle ist die
lineare Beziehung zwischen spezifischer Viskosität und Konzentration gültig.
Da der Wirkungsbereich proportional mit dem Quadrat der Kettenlänge
wächst, nimmt die *Grenzkonzentration*, bei der Übergang von der *Sollösung*
mit frei beweglichen zu der *Gellösung* mit behinderten Teilchen eintritt, inner-
halb einer Reihe mit dem Molekulargewicht ab. Im Gebiet der Gellösung
nimmt nach Arrhenius die Viskosität exponentiell mit c zu:

$$\eta_r = 10^{c \cdot K_r} \dots \dots \dots [6]$$

Daraus lassen sich auch für dieses Gebiet (Gleichungen zur Ermittlung des
Molekulargewichts ableiten [vgl. dazu auch (209a, b)].

Gemäß

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{\text{äqu}} \cdot n \dots \dots \dots [5 a]$$

kann man $K_{\text{äqu}}$ für Verbindungen mit bekannter Anzahl der Ketten-
atome bestimmen. Die Konstante erwies sich als *annähernd gleich*
(etwa $1 \cdot 10^{-4}$) nicht nur für *Paraffine, Polyprene, Polyprane, Poly-*
styrole und andere Kohlenwasserstoffe, sondern auch für *Polyoxy-*
methylene, also für Moleküle mit Sauerstoffatomen in der Kette. Ein
Kettenatom besitzt also bei all diesen Verbindungen etwa die gleiche
Längenbeanspruchung in der Kettenrichtung, ihre Moleküle sind
gleichmäßig gestreckt. *Kleiner* als in diesen Fällen ist $K_{\text{äqu}}$ dagegen
beim Polyoxyäthylens, die Länge der Kette ist also hier bei der gleichen
Anzahl C-Atome geringer als in anderen Fällen. Dasselbe gilt nach
dem Röntgendiagramm auch für den festen Zustand: die Ketten des
Polyoxyäthylens sind hier gewinkelt [E. Sauter (214)], die der
anderen Verbindungen dagegen maximal gestreckt.

Nach Untersuchungen an verschiedenen niedermolekularen homöopolaren Verbindungen ist der *möglichst gestreckte* Zustand kettenförmiger Moleküle der normale. Verschiedene Gruppen am *Ende* der Ketten können durch entsprechende additive Glieder auf der rechten Seite der Gleichung [5a] berücksichtigt werden. *Ringe* in den Ketten bewirken eine Erhöhung der spezifischen Viskosität, der ebenfalls durch geeignete Inkremente Rechnung getragen werden kann (215).

Bei höher polymeren Verbindungen ist der Einfluß der Endgruppen auf die Länge der Kette und damit auf die Viskosität zu vernachlässigen. Dagegen können sie, wie das Beispiel der Polyoxymethylenhydrat-, -diacetate und -dimethyläther zeigt, auf die chemische Beständigkeit von großem Einfluß sein (216).

In dem Gebiet, in dem die Viskositätsmessungen chemisch und osmotisch kontrollierbar sind, erweisen sich in den bisher besprochenen Fällen die *für die Viskosität wirksamen Teilchen* als *identisch mit den Hauptvalenzmolekülen*. Daher ist auch die reversible Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität gering, im Gegensatz zu der untereinander oder mit den Molekülen des Lösungsmittels durch sekundäre Kräfte assoziierter Teilchen. Viskosimetrisch bestimmte Teilchen solcher Größe, daß osmotische Messungen in ihren Lösungen nicht mehr möglich sind, können dann als Hauptvalenzmoleküle angesehen werden, wenn erstens *die spezifische Viskosität weitgehend temperaturunabhängig* ist, und wenn zweitens in verschiedenen Lösungsmitteln und nach vorsichtigen chemischen Umsetzungen die gefundene *Kettenlänge erhalten* bleibt (vgl. § 20). Die beiden Bedingungen sind auch bei Hochpolymeren mit *Teilchengewichten der Größenordnung* 10^5 zu erfüllen, wenn vorsichtig gearbeitet wird. Es sind also durch Hauptvalenzen verknüpfte Kettenmoleküle dieser Größe in ihnen enthalten. Andererseits zeigt die Leichtigkeit, mit der ihre Viskosität irreversibel verkleinert werden kann, wie *außerordentlich* empfindlich solche großen Moleküle sind.

Wesentlich komplizierter als bei den homöopolaren Kohlenwasserstoffen liegen die Verhältnisse bei *polymeren Alkoholen*, wie *Polyvinylalkohol* und bei *polyionischen Verbindungen*, wie *Polyacrylsäure*. In diesen Fällen sind die gefundenen Teilchengrößen vom Lösungsmittel und der Temperatur stark abhängig und sehr hoch, da solche Verbindungen sowohl mit dem Lösungsmittel als auch untereinander

sich zu Komplexen zusammenlagern können. *Hier sind Schlüsse* aus der Viskosität auf das Molekulargewicht im allgemeinen *nicht statthaft*, sondern nur unter besonders studierten Bedingungen.

b) Bedenken gegen das Viskositätsgesetz

Daran, daß in sehr verdünnter Lösung derartiger hochpolymerer Substanzen isolierte Fadenmoleküle vorliegen, und daß Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskosität bestehen, wird nach dem umfangreichen Material, mit dem Staudinger das Viskositätsgesetz abgeleitet und belegt hat, heute kaum mehr gezweifelt [vgl. aber S. M. Liepatoff (87)]. Dagegen werden gegen dessen exakte Gültigkeit Einwendungen unter zwei Gesichtspunkten erhoben:

1. *Die Viskositätsmessungen an den sehr verdünnten Lösungen sind nur von beschränkter Genauigkeit.* Die Konstanten Staudingers weisen namentlich bei höheren Molekulargewichten Schwankungen von 15 bis 20% auf. Dadurch kann ein *systematischer Gang* überdeckt werden, der bei der weiten Extrapolation, die zur Bestimmung der höchsten Molekulargewichte angewendet werden muß, zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann [vergleiche E. Guth und H. Mark (217)]. Gefunden wurde ein Gang z. B. von E. O. Kraemer und F. J. van Natta (218), K. H. Meyer und A. van der Wyk (219) und Z. Daneš (220), vgl. dazu H. Staudinger (221). Die Abweichungen liegen in der Richtung, daß dadurch *die berechneten Molekulargewichte zu hoch ausfallen.*

2. *Das theoretische Verständnis der Staudingerschen Gleichung stößt auf Schwierigkeiten.* Einerseits von R. Eisenschitz (222), andererseits von W. Kuhn (213) ist die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der Gestalt und Größe länglicher Teilchen theoretisch abgeleitet worden. In beiden Fällen ergibt sich unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung für starre Teilchen eine Beziehung der Form

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{N\varphi}{v} \left(k + k' \cdot \frac{l^2}{d^2} \right) \cdot \dots \dots \dots [7]$$

Da $k' \ll k$, ist der Einfluß des zweiten Gliedes verschwindend, wenn Länge l und Durchmesser d nicht sehr voneinander verschieden sind. Dagegen wird er beherrschend, wenn l/d sehr groß ist. Führt man

in [7] dieselben Umformungen wie in [2] durch, so ergibt sich, daß bei starren Molekülen die spezifische Viskosität nicht proportional der Länge selbst, sondern ihrem Quadrat wachsen müßte. Das würde bedeuten, daß als Wirkungsbereich eines Stabmoleküls nicht eine flache Scheibe, sondern eine Kugel mit der Länge des Stäbchens als Durchmesser angesehen werden müßte.

Die Vorstellung der Fadenmoleküle als starre Stäbe steht aber im Widerspruch zu den sonstigen Ergebnissen über die freie Drehbarkeit einfacher Bindungen. Statistische Überlegungen über die Gestalt kettenförmiger Moleküle, deren Atome im Rahmen des Valenzwinkels beliebig drehbar sind [W. Kuhn (223)], lassen bei „regelloser“ Knäuelung für diese ein verbogenes Ellipsoid (etwa bohnenförmig) wahrscheinlich erscheinen, aus dessen Achsenverhältnis sich ergibt, daß die spezifische Viskosität mit der Wurzel des Molekulargewichts ansteigen müßte [vgl. aber R. Signer (223a)].

Verwirklicht ist offenbar weder der Fall völlig gestreckter noch der regellos geknäulter Moleküle, sondern ein dazwischenliegender, bei dem die mittlere Länge l der in der Lösung vorhandenen Teilchen proportional ist der Wurzel der Kettenlänge L im gestreckten Zustand [W. Kuhn (223), H. Mark (224), I. Sakurada (225)]. Setzt man in [7]

$$l = \sqrt{L} \sim \sqrt{M} \dots \dots \dots [8]$$

so geht diese Gleichung, da man bei genügender Länge das erste Glied vernachlässigen kann, in die Staudingersche Gleichung [1] über. Dadurch finden auch die Schwankungen der Konstanten, von denen eben die Rede war, ihre Erklärung: der Ansatz [8] drückt einen Mittelwert aus, der unter verschiedenen Bedingungen in verschiedener Weise angenähert wird.

§ 38. Der Zustand der Naturstoffe in verdünnter Lösung

Für die Naturstoffe sind die Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht nicht durch ein so umfangreiches Material gestützt wie für die künstlichen Hochpolymeren. Die Verhältnisse sind aber so ähnlich, daß die Staudingersche Gleichung auch hier anwendbar erscheint [vgl. aber K. Hess und Mitarbeiter, besonders I. Sakurada (226)].

Als Modell des Kautschuks betrachtet Staudinger (227) den Kohlenwasserstoff Polystyrol, als Modell der Cellulosederivate in indifferenten

Lösungsmitteln das Polyoxymethylen mit seinen Kettensauerstoffatomen, für Cellulose als vielwertiges Anion in einem Überschuß von Kupferamminlösung gelöst die Polyacrylsäure in stark alkalischer Lösung. Für die Stärke zieht er das Polyoxyäthylen mit gewinkelter Kette zum Vergleich heran, doch ist gerade bei Stärkelösungen fraglich, ob Moleküle vorliegen. Noch unübersichtlicher sind die Verhältnisse bei den heteropolaren Eiweißstoffen, deren Viskosität in komplizierter Weise von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Staudinger hat deshalb seine Betrachtungen auf die *Eiweißstoffe* noch nicht ausgedehnt, zumal bei ihnen hemikolloide, zum Vergleich geeignete Abbauprodukte nicht näher bekannt sind. Er weist aber darauf hin, daß die p_H -Abhängigkeit der Viskosität der polyionischen Polyacrylsäure analog der der löslichen Proteine verläuft.

Bei **Kautschuk** lag die Annahme, daß in seiner Lösung keine Moleküle, sondern durch sekundäre Kräfte aggregierte Teilchen vorhanden sind, besonders nahe. Kautschuklösungen verändern sich beim längeren Stehen an der Luft scheinbar „von selbst“; bei mechanischer Beanspruchung durch Schütteln oder beim Erwärmen tritt rasche Verminderung der Viskosität ein. Bei chemischen Umsetzungen der Doppelbindungen werden in der Regel nur noch wenig veränderliche niederviskose Produkte erhalten. Eine so starke Empfindlichkeit des Verteilungszustandes schien mit der Annahme von Hauptvalenzen als aggregierenden Kräften schwer vereinbar. Staudinger und seine Mitarbeiter (228) zeigten nun, daß die *Viskosität der Lösungen* auch beim Schütteln und Erwärmen bis zu 60° *im wesentlichen erhalten* bleibt, wenn sowohl vor allem *Sauerstoff*, wie auch *Kohlensäure* (namentlich feuchte) *auf das peinlichste ausgeschlossen* werden, noch besser, wenn außerdem im Dunkeln gearbeitet wird. Es handelt sich also bei den sonst eintretenden Änderungen offenbar um einen chemischen, durch Licht katalysierten Abbau, und zwar unter Sprengeung der Doppelbindungen, deren Labilität in der im Kautschuk vorliegenden Anordnung auch anderweitig nachgewiesen wurde. Diese ist so groß, daß bereits die Reinigung des Rohkautschuks eine merkliche Verkleinerung des Moleküls bewirkt. Bei höherer Temperatur tritt auch unter Stickstoff eine irreversible Viskositätsverminderung durch thermische Zersetzung ein. Die *hemikolloiden Abbauprodukte* (*Polyprene*) unterscheiden sich in ihren Eigenschaften vom natürlichen Kautschuk. Ihre Teilchengröße kann osmotisch gemessen und daraus die K_m -Konstante der Polyprenreihe bestimmt werden. Dieselbe Kettenlänge besitzen die durch Hydrierung des Kautschuks ge-

wonnenen gesättigten *Polyprane*, bei der Hydrierung werden also Doppelbindungen nicht nur aufgerichtet, sondern auch gesprengt. Bei ganz besonders vorsichtiger Durchführung gelingt es aber, *eukolloide Polyprane* zu erhalten, die als gesättigte Verbindungen wesentlich beständiger sind als der Kautschuk selbst, so daß ihr Aufbau durch Hauptvalenzen keinesfalls bezweifelt werden kann. Damit ist *der gleiche Aufbau der Kautschukteilchen bewiesen*. Im folgenden sind die Eigenschaften verschiedener Glieder der Polyprenreihe zusammengestellt mit den Molekulargewichten, die bei den höchsten Gliedern mit Hilfe der an den hemikolloiden Produkten ermittelten K_m -Konstante bestimmt wurden (siehe Tabelle).

Untersuchungen zur Aufklärung der Molekülstruktur der Polyprene sind von Staudinger vielfach auch an der mit Kautschuk stereoisomeren, etwas beständigeren *Balata* (Guttapercha) ausgeführt worden (229). Das Molekulargewicht der natürlichen Balata beträgt etwa 50000.

Zur Bestimmung der Kettenlänge der *Cellulose* (230) konnten die Lösungen dreier Derivate herangezogen werden: der *Kupferammincellulose* in Kupferoxydammoniaklösung, des *Acetats* und des *Nitrats* in verschiedenen Lösungsmitteln. Die K_m -Konstanten wurden gewonnen aus der Untersuchung von Fraktionen abgebauter Produkte, deren Molekulargewicht der Größenordnung 10^3 teils durch kryo-

Saehtling

Substanz	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad	Kettenlänge Å	Grenzkonzentration %	Konsistenz	Löslichkeit
Niedermolekulares Polypren	680	10	45	24	dickflüssig	leicht und schnell löslich
Hemikolloides Polypren (abgeb. Kautschuk) .	6800	100	450	2,4	klebrig, nicht elastisch	etwas quellbar, langsamer löslich
Eukolloides Polypren (gereinigter Kautschuk)	68000	1000	4500	0,24	zäh, elastisch	unter starker Quellung sehr langsam löslich
Naturkautschuk	130000	1900	8500	0,13	dasselbe	dasselbe

skopische Messungen, teils durch Ermittlung der Endgruppen nach Bergmann-Machemer bestimmt wurde. Ein besonders weitgehender Vergleich ist bei den Acetylcellulosen durch die osmotischen Messungen von R. O. Herzog und A. Deripasko (86) möglich, die mit den Viskositätsmessungen übereinstimmende Molekulargewichte bis etwa 70 000 liefern. Diese Ergebnisse wurden neuerdings im Markschen Laboratorium von Obogi und Broda im wesentlichen bestätigt (231) [vgl. aber S. M. Liepatoff (87)]. Die Konstanten wurden ferner an den Zechmeisterschen Oligosacchariden nachgeprüft, sowie auf Grund der allgemeinen Beziehungen für Reihen verschieden gebauter Hochpolymerer aus anderweitig gewonnenen Daten errechnet.

Die drei genannten *Derivate* sind *ineinander überführbar*. Bei verschiedenem Polymerisationsgrad bis zu einem Molekulargewicht von etwa 80 000 ist das ohne Veränderung der Kettenlänge möglich, so daß danach Hauptvalenzketten erwiesen sind. Noch höherpolymere Acetate können nicht gewonnen werden, da die Acetylierung stets mit einem Abbau verbunden ist. Dagegen können merzerisierte Cellulosen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 140 000 unter Erhaltung der Kettenlänge nitriert werden. Die (reversible) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität ist bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff auch in diesem Falle gering.

Die Lösungen der *Cellulose in Kupferoxydammoniak* erwiesen sich *im Licht* auch bei Sauerstoffausschluß als *außerordentlich unbeständig*. Die Viskosität nimmt mit der Zeit beträchtlich ab. Diese Erscheinungen treten im Dunkeln nicht auf. Aus der Empfindlichkeit wird es verständlich, daß *technische Cellulosepräparate* von beträchtlich verschiedenem Polymerisationsgrad sein können, wie die folgende — aus Viskositätsmessungen an Kupferoxydammoniaklösungen gewonnene — Zusammenstellung zeigt:

Substanz	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad	Kettenlänge Å
Unter Stickstoff gereinigte Baumwolle . . .	120 000	750	3900
Gereinigte Baumwolle	112 000	690	3700
Merzerisierte Baumwolle	80 000	500	2500
Sulfitcellulose	35 000	200	1000
Bemberg-Seide	20 000	120	620

Der Kettenabbau macht sich auch in den mechanischen Eigenschaften der äußerlich nicht zu unterscheidenden Produkte bemerkbar, wie Verminderung der Reißfestigkeit, Abnahme des Filmbildungsvermögens usw.

Die Zerbrechlichkeit der Kette ist auch der Grund dafür, daß die nach irgendwelchen Methoden bestimmten Molekulargewichte der Cellulose sehr stark voneinander abweichen. Beim Übergang ins hemikolloide Gebiet nimmt die Beständigkeit zu, so daß die Mehrzahl der chemischen und osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen Werte von etwas über 10^4 ergeben.

Die *Nitrocellulosen*, die aus *nativer*, noch nicht merzerisierter oder gelöster *Faser*cellulose gewonnen worden sind, zeigen einen weit höheren Polymerisationsgrad als die entsprechende Cellulose selbst in Kupferoxydammoniaklösung. Nach der Merzerisation mit Natronlauge ist das nicht mehr der Fall. Das könnte darauf beruhen, daß bereits die permutoide Quellung mit Natronlauge, die ja mit Gitterumlagerung verbunden ist, zu einer irreversiblen, im einzelnen noch unbekanntem Veränderung des natürlichen Zustandes führt. Möglicherweise ist die native *Cellulose ein einaggregatiger Stoff*, dessen Moleküle nur im gewachsenen Gitter eingelagert beständig sind. Da die Molekulargröße im festen Zustand nicht zu ermitteln ist, läßt sich auch nicht feststellen, ob nicht vielleicht das Auftreten nur polymer-einheitlicher Cellulosen bei den Reaktionen eine Folge des Abbaues ist, die *natürliche Cellulose* einer Pflanze aber aus Makromolekülen genau gleicher Größe besteht, die für die betreffende Pflanze ebenso spezifisch ist, wie wahrscheinlich einheitliche Eiweißmoleküle für eine Tierart.

§ 39. Spreitungsversuche an Naturstoffen

Sowohl Cellulose wie Kautschuk haben nach Staudinger ein Molekulargewicht von mindestens 120000. Die Kautschukmoleküle sind Fäden von einem Durchmesser von 3,0 Å und der 3000fachen Länge, die der Cellulose solche von 7,5 Å Durchmesser und der 500fachen Länge. Wenn auch nach den Erörterungen des § 37b die Zahlenwerte des Molekulargewichts vielleicht noch revidiert werden müssen, steht doch fest, daß die Teilchen in sehr verdünnten Lösungen *sehr dünne Fäden* sind. Dasselbe zeigen in einigen Fällen die Versuche

der Spreitung hochmolekularer Substanzen auf Flüssigkeitsoberflächen an. Bringt man eine flüssige oder gelöste Substanz auf die Oberfläche einer Flüssigkeit, in der sie sich nicht löst, so breitet sie sich bei geeigneten Oberflächenspannungsverhältnissen über eine große Fläche aus. Mit den von Langmuir und Adam entwickelten Methoden kann man den ausgebreiteten Film zusammenschieben unter Messung des dazu erforderlichen Druckes. Dieser ist solange gering, bis die filmbildenden Moleküle dicht gepackt in der Fläche liegen; an diesem Punkte steigt er scharf an. Aus der angewandten Substanzmenge und der bekannten Fläche kann man die Dicke eines solchen *kondensierten monomolekularen Films* berechnen, vorausgesetzt, daß er homogen die ganze umschlossene Fläche bedeckt. Zocher und Stiebel zeigten, daß man durch ultramikroskopische Beobachtung prüfen kann, ob ein homogener, optisch leerer Film vorliegt, oder ob dickere Schollen vorhanden sind, deren Ränder Licht abbeugen.

Nach Katz und Samwell (232) haben die kondensierten Filme von **Celluloseestern** auf Wasseroberflächen Dicken von 4 bis 9 Å, was etwa dem *Durchmesser eines Fadenmoleküls* entspricht. Von Zocher und Stiebel (233) wurde nachgewiesen, daß es sich dabei tatsächlich um homogene Filme handelt. Andererseits konnten dieselben Autoren aber auch ein Celluloseacetat bis zu einer Dicke von 50 Å komprimieren, ohne daß Bruch des Films eintrat, so daß in diesem Falle *Aggregate dieser Dicke* gelöst sein müssen. Nitrocellulose gab inhomogene Netze, dasselbe beobachtete N. H. Adam (234). Auch **Kautschuk** gibt nach Zocher und Stiebel keine homogenen Oberflächenfilme. *Proteine* können sich nach Untersuchungen von Gorter und Grendel (235) zu Filmen von 10 bis 20 Å Dicke ausbreiten, doch sind die Verhältnisse hier noch wenig geklärt.

VII. (Schluß-)Kapitel

Die Beschreibung natürlich gewachsener Strukturen

§ 40. Die physikalische Kennzeichnung des natürlichen Zustandes der Gerüststoffe

Trotz der eingehenden Kenntnisse der Gitterstruktur, der Reaktionsweise und der chemischen Konstitution der hochpolymeren Naturstoffe bestehen auch heute noch Meinungsverschiedenheiten über die **Abgrenzung ihrer Moleküle**. Das ist um so auffallender, als anderweitig, für niedermolekulare homöopolare organische Stoffe, die Größe ihres Moleküls ein sehr charakteristisches Merkmal ist. Bei Verkleinerung oder Vergrößerung dieses kleinsten möglichen identischen Massenbereiches — der gleichzeitig die größte durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Einheit ist — entsteht ein anderer Stoff unter *sprunghafter* Änderung der Eigenschaften, so daß bei genügender Kenntnis des Verhaltens einer Substanz Zweifel über das ihr zuzuordnende Molekulargewicht kaum möglich sind. Bei den Hochpolymeren schwanken aber für einen so gut untersuchten Stoff wie Cellulose die meisten Angaben über das Molekulargewicht zwischen $> 10^5$ und 10^4 , K. Hess zieht sogar 10^3 bis 10^2 in Betracht (vgl. § 22, 38).

Niedermolekulare Substanzen können im allgemeinen beliebig reversibel aus dem festen Zustand in den gelösten oder dampfförmigen überführt werden, in dem die Anzahl der kinetisch unabhängigen Teilchen und damit das Molekulargewicht bestimmt werden kann. Im festen Zustande bleiben die Moleküle als bevorzugte Gruppierungen des Gitters (Mikrobausteine, vgl. § 12) erhalten, innerhalb deren die Entfernung zweier Atome voneinander geringer ist als von jedem anderen Atom.

Im Gitter der *hochpolymeren Substanzen* treten die der Entfernung zwischen den Molekülen entsprechenden Abstände nur in zwei Richtungen auf, in der dritten ist die meßbare Entfernung zwischen den Atomen ähnlich wie im Diamanten. Es ist aber nicht zugänglich, allein daraus zu schließen, daß die Bindung in dieser Richtung durch den ganzen Kristalliten hindurch „*diamantartig*“, d. h. das Molekül praktisch unendlich lang ist, da solche Erscheinungen auch bei Gemischen verschieden langer Moleküle auftreten können (vgl. § 36).

Bei den natürlichen Gerüstsubstanzen ist die Aufhebung der Gitterordnung nur durch *Auflösung* als Umsetzungsprodukte möglich. Dieser Vorgang geht *keinesfalls vollkommen reversibel* vor sich. Mit der gewachsenen morphologischen Ordnung gehen kennzeichnende Eigenschaften des Naturproduktes unwiderbringlich verloren. Ob dabei chemischer Abbau, also Aufhebung von Hauptvalenzbindungen, eintritt, ist nicht leicht zu entscheiden. Bei verhältnismäßig geringer Variation der Lösungsbedingungen entstehen Teilchen verschiedener Größe; mit dieser ändern sich zwar die stofflichen Eigenschaften der gelösten Substanz, aber in weiten Grenzen *kontinuierlich*, manche nur wenig oder überhaupt nicht meßbar, wie das Röntgendiagramm (vgl. dazu § 36). Ein solches Verhalten entspricht eher dem von Molekülaggregaten, deren Zusammenhalt durch Reste der morphologischen Struktur bedingt sein könnte.

K. Hess (236) hat in einer Reihe von Studien über den *Zusammenhang der chemischen Reaktionsweise der Cellulose mit der natürlichen Struktur* nachgewiesen, daß organisierte Fasern in mikroskopischen Dimensionen von einem System von *Fremdhäuten* durchzogen sind, die sich in ihrer Angreifbarkeit von der *Inhaltssubstanz* der durch sie umschlossenen Räume unterscheiden. Dieses Hautsystem sieht er sowohl als Träger der natürlichen morphologischen Eigenschaften der Gerüststoffe wie auch der „hochmolekularen“ Natur der Lösungen an. Die Cellulose als chemisches Hauptvalenzmolekül tritt danach erst dann in Erscheinung, wenn durch völlige Zerstörung des Hautsystems auch in kleineren als mikroskopischen Dimensionen alle Reste des morphologischen Zusammenhangs irreversibel aufgehoben sind.

Der in diesen Untersuchungen liegende Hinweis auf die *Besonderheit des natürlich gewachsenen organisierten Zustandes* ist sehr bedeutsam. Zweifelhaft ist aber die Rolle des in micellaren und molekularen

Dimensionen nicht nachgewiesenen Hautsystems. Obwohl dessen Annahme die Beschreibung des Aufbaues pflanzlicher Zellwandstrukturen und ihrer Reaktionsweise ermöglicht [vgl. vor allem die Untersuchungen von M. Lüdtke (217)], ist sie doch wohl als unzweckmäßig zu betrachten. Sie trägt den zahlreichen Beobachtungen anderer Forscher nicht Rechnung, die überzeugend dafür sprechen, daß das Prinzip des Zusammenhaltes auch innerhalb sehr großer Teilchen in der Lösung der hochpolymeren Stoffe das der *homöopolaren Hauptvalenzbindung* ist. Daß die Beziehungen zwischen der Größe der gelösten Teilchen und ihren stofflichen Eigenschaften nicht die Abgrenzung so exakt definierter Moleküle ermöglichen wie bei den niedermolekularen Stoffen, ist demnach *nicht* eine Folge davon, daß *der Aufbau* der Teilchen *andersartig* ist als bei diesen, *sondern* daß *Hauptvalenzkräfte über extrem große Bereiche wirksam* sind. Die *sprunghaften* Änderungen des Verhaltens, die bei niedermolekularen Substanzen mit der Änderung der Molekülgröße verknüpft sind, *gehen* mit dem Anwachsen des Polymerisationsgrades *in praktisch kontinuierliche über*, da bei häufiger Wiederholung der typischen Gruppierung deren weitere Zufügung nur eine geringe quantitative Änderung der physikalischen Konstanten bewirkt.

Daraus, daß auch die sehr großen Teilchen in der verdünnten Lösung Hauptvalenzmoleküle sind, folgt, daß *im gittermäßig geordneten Zustand* die Struktur in einer Richtung *praktisch echt „diamantartig“* ist. Aus dieser Tatsache und aus der spezifischen (nicht reversibel aufzuhebenden) Anordnung der Kristallite (Micelle) zur Wachstumsrichtung können die besonderen Eigenschaften der Biostrukturen im wesentlichen erklärt werden, ohne daß andere Prinzipien herangezogen werden müssen.

Einwandfreie zahlenmäßige Angaben über die Länge der Hauptvalenzketten in den gittermäßig geordneten Bereichen können nicht gemacht werden. Oberhalb gewisser Grenzen sind sie nicht von *grundsätzlicher* Bedeutung. Es ist nur vorauszusetzen, daß die *Hauptvalenzketten unendlich lang* sind gegen die Dimensionen ihrer Baugruppen. Ähnlich, wie für den Diamanten kennzeichnend ist, daß Hauptvalenzbindungen den Kristall aufbauen und die Bezeichnung verschieden großer Diamanten als verschiedener homologer Moleküle nichts Wesentliches besagen würde, so ist auch hier für die grund-

sätzliche Beschreibung der natürlichen Gerüstsubstanzen die Feststellung hinreichend, daß sie *aus spezifisch zueinander gelagerten gittermäßig geordneten Bereichen aufgebaut sind, deren Gitter in einer hervorgehobenen Richtung praktisch diamantartig ist*. Da der natürliche Zustand nicht völlig reversibel aufhebbar ist, ist nicht zu entscheiden, ob nicht auch bei sehr vorsichtigem Auflösen der Substanzen eine Sprengung von Hauptvalenzbindungen stattfindet, so daß über *ihn* die Kettenlänge in Lösung nichts Entscheidendes aussagt. Für die Erkenntnis und Bearbeitung der *Umsetzungsprodukte* ist aber natürlich die *durchschnittliche Molekulargröße* des gelösten Stoffes und ihre Änderung bei Umsetzungen von der größten Bedeutung.

§ 41. Der Aufbau des Holzes

Als Beispiel einer verwickelten Biostruktur, deren Eigenschaften sich aus denen ihrer Bauelemente und deren Anordnung zueinander befriedigend erklären lassen, sei das Holz erwähnt.

Eine *Holzzelle*, z. B. eine Fichtenholztracheide, ist nach morphologischen Untersuchungen (vgl. § 8) mit ihren Nachbarn durch die *Mittellamelle* verbunden. Nach innen schließen sich die dünne *Primärlamelle* und weiter die namentlich beim Spätholz dicke *Sekundärlamelle* an. Die Primärlamelle zeigt unter dem Mikroskop flach, die Sekundärlamelle steil ansteigende Spiralstruktur. Bei Untersuchungen im polarisierten Licht erweist sich die Mittellamelle als nicht doppelbrechend, in Primär- und Sekundärlamelle ist die Doppelbrechung verschieden.

Nach den Ergebnissen der *chemischen Untersuchungen* besteht die Mittellamelle im wesentlichen aus Lignin; Primär- und Sekundärlamelle enthalten sowohl Lignin wie Cellulose. Über deren in Primär- und Sekundärlamelle offenbar verschiedenen Beziehungen zueinander können chemische Untersuchungen allein nichts aussagen.

Die Cellulose kann aus dem Holz herausgelöst werden, ohne daß der Zusammenhang des Zellgerüsts zerstört wird. Die *Doppelbrechung* bleibt dabei teilweise erhalten. In Übereinstimmung mit dem anderweitig bekannten amorphen Charakter des Lignins (§ 26) ist die zurückbleibende Doppelbrechung reine Formdoppelbrechung (vgl. § 11), während sich die des Holzes aus Formdoppelbrechung und der Eigendoppelbrechung der anisotropen Cellulose zusammensetzt

[K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr (258)]. Im einzelnen ergibt sich, daß die *Cellulose in das Lignin in Form sehr langer Stäbchen eingebettet* sein muß, deren Durchmesser mindestens eine Zehnerpotenz unter Lichtwellenlänge liegt. Beim Herauslösen bleiben diesen entsprechende Hohlräume bestehen. Aus dem Unterschied der Doppelbrechung in den Lamellen folgt, daß in der Primärlamelle die Stäbchen schwach geneigt zur Faserachse angeordnet sind, in der Sekundärlamelle steil ansteigend, und zwar in den einzelnen Schichten der Lamellen gegenläufig die Achse umlaufend.

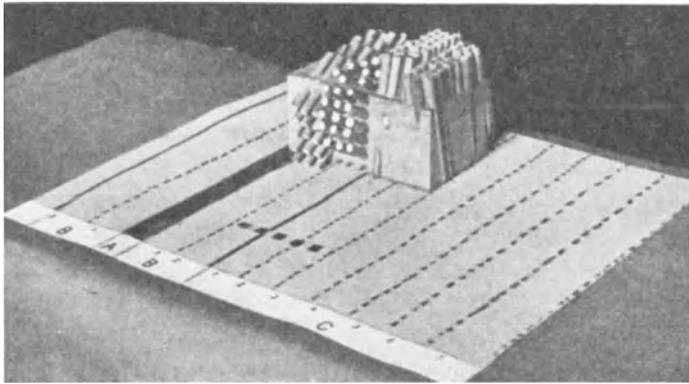


Abb. 26. Modell eines Teiles der Holzzellwand. Vergr. etwa 15000
(nach K. Freudenberg)

Das *Lignin durchwächst also amorph alle Schichten* der Zellwand, vermag aber geformte Bestandteile abzuformen. Das steht im Einklang mit seinem unregelmäßigen dreidimensionalen Aufbau aus den Atomen. Daß die Cellulose in Form anisotroper Stäbchen eingelagert ist, entspricht den Vorstellungen über die Zusammenlagerung der Hauptvalenzketten zu Micellen. Die Stäbchen stellen nach ihren Dimensionen Micellreihen dar. Der Aufbau [K. Freudenberg (239)] ist aus der Abb. 26 zu ersehen, die einen *Ausschnitt aus der Holzzellwand* in sehr starker Vergrößerung darstellt. Ein Teil des im Vordergrund sichtbaren schwarz-weißen Maßstabes entspricht einer Länge von $0,1 \mu$. Auf dem ausgelegten Grundriß einiger Zellwandschichten stellt *A* die Mittellamelle dar, die $0,4 \mu$ dick angenommen wurde. Von dort folgen nach beiden Seiten die aus zwei Schichten gleicher

Dicke bestehende Primärlamelle *B* und die Sekundärlamelle *C*, von der sieben Schichten eingezeichnet sind. Wie die Cellulose-Micellreihen die einzelnen Schichten der Lamellen durchziehen, ist maßstabgetreu durch die Stäbe in dem kleinen, als räumliches Modell ausgeführten Abschnitt dargestellt. Daraus ist sowohl ihr mehr tangentialer Verlauf in der Primärlamelle und der mehr axiale in der Sekundärlamelle erkenntlich, wie auch die einander entgegengesetzte Schraubung in den einzelnen Schichten. Das Lignin bildet die zusammenhängende Grundmasse; zieht man die Stäbe heraus, so bleibt ein äußerst poröses Gebilde zurück, in dem die Gestalt der Löcher die ursprüngliche Lage der Stäbe anzeigt.

Das *Aufbauprinzip* einer Lamelle ist gleichzeitig das der Sperrplatte, in der die einzelnen gekreuzten Schichten durch das Lignin verleimt sind, und des Eisenbetons, in dem die Micellreihen die Rolle der Eisenstäbe spielen. Außerdem umzieht die Primärlamelle die dicke Sekundärlamelle etwa wie ein System von Faßreifen. Aus dieser *mehrfach versteiften und verleimten Anordnung langgestreckter Micellreihen*, die in der Richtung ihrer Längserstreckung infolge der Atomanordnung in ihnen besondere Festigkeit besitzen, lassen sich *die mechanischen (und andere) Eigenschaften des Holzes erklären*.

Die physikalischen und chemischen Erkenntnisse über die Bestandteile der Holzzellwand ermöglichen also eine prinzipiell *lückenlose Beschreibung des Aufbaues* des Holzes vom Atom bis zu makroskopischen Dimensionen. Die besonderen Eigenschaften dieses Naturproduktes ergeben sich aus der *Anordnung von Atomgruppierungen*, die beim Wachstum entsteht. Zwischen diesen und der sichtbaren *Biostruktur* sind *besondere Zwischenglieder nicht anzunehmen*.

§ 42. Dimensionen der Strukturen zwischen Atom und Faserzelle

Das Prinzip, durch das *Biostrukturen der eigentlichen Gerüstsubstanzen* vielfach ausgezeichnet sind, die *bevorzugte Erstreckung in einer Richtung*, beherrscht auch ihre irgendwie selbständigen Untertheile. Es ist möglich, mit Hilfe der Eigenschaften, die so aufgebauten Atomkomplexen nach allgemeinen physikalischen Gesetzmäßigkeiten zuerkannt werden müssen, die der Gerüstsubstanzen *qualitativ* in widerspruchloser und befriedigender Weise zu beschreiben, teilweise

	Å	Anzahl der Glucosereste	Molekulargewicht	Vgl. §
<i>Wellenlänge der Cu_{Kα}-Strahlung</i>	1,54	—	—	15
Durchmesser des C-Atoms	1,5	—	12	27
Länge eines Glucoserestes	5,15	1	162	27
Länge eines Cellobioseresites, maximal gestreckt	10,3	2	324	27, 28
Elementarkörper des Cellulosegitters { Faserachse quer dazu	10,3 7,9 8,3	4	648	14, 28
Kristallitgröße , aus der Unschärfe der Interferenzen berechnet (wird angezweifelt, Minimalwert!) { Länge quer dazu Volumen	600 55 55 —	100—120 — — 5000—6000	16 000—20 000 — — 800 000—1 000 000	14, 28
Molekulargewicht gelöster Teilchen nach osmotischen Methoden	— 5—50	60—600 —	10 000—100 000 —	22 39
Querdimensionen gespreiteter Teilchen	—	—	—	—
Länge der Hauptvalenzketten nach chemischen Methoden .	—	150—200	24 000—30 000	22
Makromoleküle nach Viskositätsmessungen { Länge Durchmesser	400 7,5	750	120 000	38
<i>Mögliche Dimensionen der polarisationsoptisch beob. Micelle</i> { Länge Durchmesser	~ 4000 < 400	— —	— —	11 11
<i>Wellenlänge des sichtbaren Lichtes</i>	> 4000	—	—	—
Fibrille (primitive Biostruktur) { Länge Durchmesser	~ 4000 ~ 4000	— —	— —	10 10
Bastzelle (höhere Biostruktur) { Länge ~ 10 ⁸ Durchmesser ~ 0,02 mm =	~ 10 ⁸ ~ 10 ⁶	— —	— —	8 8

auch quantitative Ansätze durchzuführen. Einer allgemeinen *quantitativen* Ausgestaltung des Bildes steht noch im Wege, daß die Dimensionen, die für die Vermessung mit Hilfe der Röntgenmethoden zu groß, für eine Abbildung durch sichtbares Licht zu klein sind, nur annähernd anzugeben sind. Auch die chemischen und physikalischen Methoden, die Größe und Eigenschaften der dispergierten Teile von Gerüststrukturen zu erfassen gestatten, führen in diesem Gebiet zu noch nicht ganz einheitlichen quantitativen Angaben.

Welche *Dimensionsbereiche* im ganzen *vom Atom bis zur Faserzelle* überstrichen werden, und wie sich nach den Angaben der verschiedenen Forschungsrichtungen die Zwischenglieder des Aufbaues dahin einordnen, soll in der vorstehenden Tabelle (S. 107) am Beispiel einer celluloseischen Bastfaser nochmals zusammenfassend vorgeführt werden.

Literaturnachweis

Für eine eingehende Beschäftigung mit dem Gegenstand dieser Einführung sei vor allem auf die folgenden Bücher in deutscher Sprache hingewiesen:

K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin. 165 S. Berlin 1933.

Knappe Darstellung der Konstitutionsaufklärung der genannten Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der eigenen Arbeiten des Verfassers.

W. N. Haworth: Die Konstitution der Kohlenhydrate. VIII, 104 S. Dresden und Leipzig 1932.

Die Konstitutionsermittlung der Grundbausteine der polymeren Kohlehydrate, unter Heranziehung räumlicher Betrachtungen.

K. Hess: Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter. Mit einem Beitrag: *Micellartheorie und Quellung der Cellulose von J. R. Katz.* XX, 836 S. Leipzig 1928.

Umfassende Darstellung der organisch-chemischen Reaktionsweise der pflanzlichen Gerüstbaustoffe. In bezug auf die molekulare Konstitution vertritt der Verfasser heute nicht mehr ganz den im Buch eingenommenen Standpunkt. Der Beitrag von Katz gibt einen Überblick über den Zusammenhang von Micellarstruktur und physikalischen Eigenschaften.

H. Mark: Physik und Chemie der Cellulose. XV, 329 S. Berlin 1932. (Technologie der Textilfasern. Hrsgb. R. O. Herzog, I. Band, 1. Teil.)

Übersichtliche Zusammenfassung unter Heranziehung allgemeiner Gesichtspunkte, namentlich für die Physik der Cellulose.

K. Memmler: Handbuch der Kautschukwissenschaft. XXIV, 766 S. Leipzig 1930.

Von der alle für die Verwendung des Kautschuks wichtigen Gebiete umfassenden Darstellung interessieren hier vor allem die Abschnitte: *R. Pummerer und A. Koch, Chemie des Kautschuks. L. Hock, Physik des Kautschuks.*

K. H. Meyer und H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. 264 S. Leipzig 1930.

Allgemeine Einführung in den Vorstellungskreis, der für die Erkenntnis der Naturstoffe von Bedeutung ist, darauf fußend Darstellung der Verhältnisse bei den verschiedenen Naturstoffen.

H. Staudinger: Die hochmolekularen Verbindungen. Kautschuk und Cellulose. XV, 540 S. Berlin 1932.

Zusammenfassung der eigenen Ergebnisse und Anschauungen des Verfassers und ihre Abgrenzung gegen anderweitig entwickelte; anschließend sonst nicht veröffentlichte Originalmitteilungen.

Über die in den bisher erwähnten Werken kaum berücksichtigten Biostrukturen findet sich Material z. B. in:

Herm. Ambrohn und A. Frey: Das Polarisationsmikroskop. VII, 194 S. Leipzig 1926. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Hrsgb. R. Zsigmondy, Band 5.)

P. Heermann und A. Herzog: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen. III. Aufl. VIII, 451 S. Berlin 1931.

W. J. Schmidt: Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Lichte. XI, 528 S. Bonn 1924.

Bei den Literaturzitataten sind die hier aufgeführten Werke jeweils als „Buch“ angegeben. Die Quellenangaben bei der Zeitschriftenliteratur sind mit den vorschriftsmäßigen Abkürzungen durchgeführt, abgesehen von den folgenden Fällen:

Ann. bedeutet Liebigs Annalen der Chemie;

B. „ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft;

H. S. „ Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie.

I. Kapitel:

- 1) O. Kestner, Chemie der Eiweißkörper, 4. Aufl. Braunschweig 1924.
- 2) H. D. Dakin, J. of biol. Chem. **44**, 499 (1920).
- 3) E. Abderhalden u. A. Schittenhelm, H. S. **41**, 293 (1904); E. Wechsler, H. S. **67**, 486 (1910).
- 4) E. Abderhalden u. A. Voitinovici, H. S. **52**, 348 (1906).
- 5) E. Abderhalden, H. S. **120**, 207 (1922).
- 6) E. Fischer, B. **39**, 530 (1906).

- 7) E. Waldschmidt-Leitz u. G. v. Schulkmann, B. **62**, 1891 (1929).
- 8) E. Abderhalden u. Komm, H. S. **136**, 134 (1924); Biochem. Z. **211**, 395 (1929); Naturw. **12**, 716 (1924).
- 9) K. Shibata, Acta phytochim. **8**, 173 (1934).
- 10) E. Fischer, Untersuchungen über Kohlehydrate und Fermente. Berlin 1909.
- 11) W. N. Haworth, Die Konstitution der Kohlehydrate. Dresden und Leipzig 1932.
- 12) P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate. Leipzig 1925.
- 12a) K. Hess, Buch (s. S. 109).
- 13) M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, B. **64**, 2436 (1931).
- 14) R. Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Berlin 1907.
- 15) C. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Berlin 1919.

II. Kapitel:

- 16) C. van Wisselingh, Die Zellmembran (Handb. der Pflanzenanatomie, I. Abt., I. Teil, Bd. III/2). Berlin 1925.
- 17) J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Bd. III. Leipzig 1921.
- 18) P. Heermann u. A. Herzog, Buch (s. S. 110).
- 19) A. Herzog, in Heermann-Herzog, Buch, S. 131.
- 20) W. J. Schmidt, Buch (s. S. 110); Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. In Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. V, Teil 10, S. 482 (Berlin 1934).
- 21) Fröhlich-Spöttel-Tänzer, Wollkunde (VIII. Bd. der Technologie der Textilfasern, Hrsgb. R. O. Herzog). Berlin 1929.
- 22) R. O. Herzog, Kolloid-Z. **61**, 280 (1932).
- 23) Vgl. dazu C. Steinbrinck, Ambronn-Festschr. der Kolloid-Beih. 1926, S. 6.
- 24) Herm. Ambronn u. A. Frey, Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1926; Herm. Ambronn, Kolloid-Z. **64**, 1 (1928).
- 25) A. Frey, Ambronn-Festschr. der Kolloid-Beih. S. 40 (1926); Z. f. wiss. Mikr. u. mikr. Techn. **47**, 1 (1930).
- 26) A. Möhring, Ambronn-Festschr. der Kolloid-Beih. 1926, S. 152.
- 27) S. Berkmann, V. Böhm u. H. Zocher, Z. f. phys. Chem. **124**, 83 (1926).
- 28) A. Frey, Jahrb. f. wiss. Bot. **68**, 597 (1927).

III. Kapitel:

- 29) Vgl. z. B. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1923; H. Mark, Die Verwendung von Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926; E. Schiebold, Kolloid-Z. **69**, 266 (1934).
- 30) K. Weissenberg, Z. f. Krist. **62**, 13 (1925); Z. f. Phys. **34**, 406 (1925); B. **59**, 1526 (1926); Z. f. Elektrochem. **32**, 470 (1927).
- 31) A. Reis, Z. f. Elektrochem. **26**, 412, 529 (1920).

- 32) P. Scherrer, Göttinger Nachr. **1918**, S. 98.
- 33) R. O. Herzog u. W. Jancke, Z. f. Phys. **3**, 196 (1920); **B. 53**, 2162 (1920).
- 34) P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloid-Chem., 3. Aufl 1920, S. 408.
- 35) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409 (1921).
- 36) M. Polanyi, Naturw. **9**, 288, 337 (1921).
- 37) M. Polanyi u. K. Weissenberg, Z. f. Phys. **9**, 123 (1922).
- 38) G. v. Susich, Naturw. **17**, 803 (1929); H. Mark u. G. v. Susich, Z. f. physik. Chem. (B) **4**, 431 (1929).
- 39) R. K. Andress, Z. f. physik. Chem. (B) **4**, 380 (1929).
- 40) R. O. Herzog u. D. Krüger, J. physic. Chem. **34**, 466 (1928).
- 41) J. Hengstenberg, Z. f. Krist. **69**, 271 (1928).
- 42) O. Kratky, Z. f. Krist. **76**, 261, 517 (1930); Z. f. physik. Chem. (B) **10**, 368 (1930).
- 43) J. R. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 316 (1924); **4**, 154 (1925); Trans. Faraday Soc. **29**, 279 (1933); der Abschnitt des Verf. in Hess, Buch.
- 44) R. O. Herzog u. W. Jancke, Z. f. Phys. **3**, 196, 343 (1920).
- 45) R. K. Andress, Z. f. physik. Chem. (B) **4**, 190 (1929).
- 46) A. Burgeni u. O. Kratky, Z. f. physik. Chem. (B) **4**, 401 (1929).
- 47) G. v. Susich, Naturw. **17**, 803 (1929); Naray-Szabo u. G. v. Susich, Z. f. physik. Chem. (A) **134**, 264 (1928).
- 48) J. R. Katz, z. B. Z. f. physik. Chem. **124**, 352 (1927).
- 49) K. Hess u. J. R. Katz, Z. f. physik. Chem. **122**, 126 (1926); (A) **151**, 145, 163 (1931); K. Hess u. C. Trogus, Z. f. physik. Chem. (B) **2**, 55; **4**, 321; **5**, 161; **6**, 1 (1929); **7**, 1 (1930); **11**, 381 (1930); Bodenst. Festb. 1931, S. 385; Ergebn. techn. Röntgenkunde **4**, 21 (1934); C. Trogus u. K. Hess, Z. f. physik. Chem. (B) **12**, 268; **14**, 387 (1931); **21**, 7 (1933); Naturw. **20**, 317 (1932).
- 50) J. R. Katz u. J. C. Derksen, Naturw. **20**, 851 (1933).
- 51) R. O. Herzog u. W. Jancke, Festschr. der KWG. 1921, S. 118.
- 52) R. Brill, Ann. **434**, 204 (1923).
- 53) O. Kratky, Z. f. physik. Chem. (B) **5**, 297 (1929); O. Kratky u. Kuryama, Z. f. physik. Chem. (B) **11**, 363 (1931).
- 54) R. O. Herzog u. H. W. Gonell, B. **58**, 2228 (1925); R. O. Herzog u. W. Jancke, B. **59**, 2487 (1926).
- 55) Vgl. K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 265 (1929).
- 55a) E. Saupe, Kolloid-Z. **69**, 357 (1934).
- 56) R. O. Herzog, Naturw. **14**, 1223 (1926).
- 57) K. H. Meyer siehe (55); Biochem. Z. **217**, 433 (1930).
- 57a) G. Böhm u. H. H. Weber, Kolloid-Z. **61**, 269 (1932).
- 57b) W. T. Astbury u. S. Dickinson, Nature **135**, 95 (1935).
- 58) J. R. Katz u. O. Gerngross, Collegium **1931**, S. 67; J. R. Katz u. J. C. Derksen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 725, 1138 (1931); **51**, 513, 835 (1932).
- 59) O. Gerngross, K. Hermann u. W. Abitz, Z. f. physik. Chem. (B) **10**, 371 (1931); Biochem. Z. **228**, 409 (1930); Kolloid-Z. **60**, 276 (1932).
- 60) K. Hess u. C. Trogus, Biochem. Z. **262**, 131 (1933).
- 61) R. O. Herzog u. W. Gonell, Naturw. **12**, 1153 (1924).

- 62) W. T. Astbury, *Trans. Far. Soc.* **29**, 193 (1933); W. T. Astbury u. H. J. Woods, *Phil. Trans. Roy. Soc. (A)* **232**, 333 (1933).
- 62a) W. T. Astbury u. T. C. Marwick, *Nature* **130**, 309 (1932).
- 63) J. R. Katz u. K. Bing, *Z. f. angew. Chem.* **38**, 439 (1925).
- 64) J. R. Katz, *Kolloid-Z.* **36**, 300; **37**, 19 (1925); *Naturw.* **13**, 410 (1925).
- 65) L. Hock, *Kolloid-Z.* **35**, 40 (1925).
- 66) G. v. Susich, *Naturw.* **18**, 915 (1930).
- 67) E. A. Hauser u. H. Mark, *Kolloid-Beih.* **22**, 63; **23**, 64 (1926).
- 68) H. Mark u. G. v. Susich, *Kolloid-Z.* **46**, 11 (1928).
- 69) J. Hengstenberg u. H. Mark, *Z. f. Krist.* **69**, 27 (1928).
- 70) J. R. Katz, *Z. f. physik. Chem.* **134**, 271 (1928).
- 71) C. J. Davisson u. L. H. Germer, *Nature* **119**, 538 (1927); *Physical Rev.* **30**, 705 (1927).
- 72) F. Kirchner, *Ergebn. exakt. Naturw.* **11**, 64 (1932); *Ergebn. techn. Röntgenkunde* **4**, 163 (1934); *Naturw.* **19**, 463 (1931).
- 73) J. J. Trillat, *Kolloid-Z.* **69**, 378 (1934).
- 74) A. Dauvillier, *C. R. Acad. Sc.* **191**, 708 (1930).
- 75) E. T. Jones, *Philosoph. Mag. (7)* **12**, 641 (1931); **16**, 793, 953 (1933).

IV. Kapitel:

- 76) Vgl. z. B. V. Kohlschütter, *Kolloid-Z.* **42**, 254 (1927); **50**, 1 (1930)
- 77) K. H. Meyer, *Z. f. physik. Chem. (B)* **2**, 136 (1929).
- 78) Vgl. H. Mark, *Buch (s. S. 109)* S. 179.
- 79) K. Hess, *Buch (s. S. 109)*.
- 80) R. O. Herzog u. D. Krüger, *Naturw.* **13**, 1040 (1925); *J. physic. Chem.* **33**, 179 (1929).
- 81) R. O. Herzog, H. Kudar u. R. Illig, *Z. f. physik. Chem. (A)* **167**, 329, 343 (1933).
- 82) A. J. Stamm, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 3047 (1930).
- 83) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, *Nature* **133**, 870 (1934).
- 84) Wo. Ostwald u. W. Haller, *Kolloid-Z.* **49**, 60, 76 (1929); W. Haller, *Kolloid-Z.* **56**, 257 (1931).
- 85) E. H. Büchner u. P. J. R. Samwel, *Proc. Kon. Ak. Amst.* **33**, 749 (1930).
- 86) R. O. Herzog u. A. Deripasko, *Cellulosechem.* **12**, 25 (1932).
- 87) S. M. Liepatoff u. S. Preobragenskaja, *Kolloid-Z.* **68**, 324 (1934).
- 88) A. Dobry, *C. r.* **199**, 289 (1934); *J. Chim. Physique* **32**, 50 (1935).
- 89) H. Fickentscher, *Kolloid-Z.* **53**, 38 (1930).
- 90) P. Karrer (12), *Helv. chim. Acta* **9**, 893 (1926).
- 91) H. Pringsheim, *Die Polysaccharide*. Berlin 1923; *Ann.* **448**, 163 (1926).
- 92) Vgl. R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, S. 170. Leipzig 1925.
- 93) J. W. Mc Bain, vgl. etwa *Coll. Symp. Mon.* **4**, 7 (1926).
- 94) M. Bergmann, *Collegium* **1926**, S. 488; *B.* **59**, 2973 (1926).
- 95) Vgl. K. Hess, *Buch (s. S. 109)*.
- 96) K. Hess u. E. Messmer, *Ann.* **435**, 7 (1923); *Kolloid-Z.* **36**, 260 (1925); *Ann.* **444**, 315 (1925); *Z. f. physik. Chem.* **126**, 369 (1927).
- 97) K. Hess, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **48**, 489, 583 (1929).
- 98) E. Valko, *Kolloid-Z.* **51**, 130 (1930).

- 99) Mc Gillavry, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **48**, 18, 472 (1929).
- 100) H. Dohse, *Z. f. physik. Chem. (A)* **149**, 279ff. (1930).
- 101) K. Hess, *B.* **63**, 518 (1930).
- 102) K. Hess u. M. Ulmann, *Ann.* **498**, 77 (1932); *Naturw.* **20**, 317 (1932).
- 103) K. Hess u. H. Friese, *Ann.* **450**, 40 (1926); K. Hess, *Buch* S. 395, 430 u. a.; F. Klages, *B.* **64**, 1193 (1931); K. Hess u. M. Ulmann, *Ann.* **504**, 81 (1933).
- 104) E. Garthe u. K. Hess, *B.* **64**, 882 (1931); M. Ulmann, *Z. f. Elektrochem.* **40**, 451 (1934); M. Ulmann u. K. Hess, *B.* **67**, 818 (1934).
- 105) Vgl. etwa K. Hess, *Kolloid-Z.* **53**, 61 (1930); **64**, 257 (1933); *Naturw.* **22**, 469 (1934).
- 106) K. Hess u. C. Trogus, *Z. f. physik. Chem. (B)* **15**, 157 (1931); K. Hess, C. Trogus, W. Evekings u. E. Garthe, *Ann.* **506**, 260 (1933); K. Hess, *Z. f. angew. Chem.* **47**, 485 (1934); K. Hess u. C. Trogus, *Kolloid-Z.* **68**, 168 (1934).
- 107) K. Freudenberg, *Buch* (s. S. 109).
- 108) K. Freudenberg, *B.* **54**, 1416 (1920).
- 109) L. Zechmeister u. G. Toth, *B.* **64**, 857 (1931).
- 110) L. Zechmeister, H. Mark u. G. Toth, *B.* **66**, 229 (1933).
- 111) Vgl. R. Willstätter u. L. Zechmeister, *B.* **62**, 722 (1929).
- 112) P. Karrer, *Buch* S. 237.
- 113) I. C. Irvine u. E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.* **123**, 529 (1923).
- 114) K. Freudenberg u. E. Braun, *Ann.* **460**, 288 (1928).
- 115) W. N. Haworth u. H. Machemer, *J. Chem. Soc.* **1932**, S. 2270, 2368; W. N. Haworth, *Nature* **129**, 365 (1932); *Trans. Far. Soc.* **29**, 14 (1933).
- 116) M. Bergmann u. H. Machemer, *B.* **63**, 316, 2304 (1930).
- 117) K. Hess u. I. Sakurada, vgl. *B.* **64**, 1183 (1931).
- 118) H. Staudinger, *Buch* S. 460.
- 119) Vgl. K. Freudenberg, *Buch*, S. 99, Anm. 7.
- 120) G. Frank u. H. Mendrzyk, *B.* **63**, 875 (1930).
- 121) W. Kuhn, *B.* **63**, 1503 (1930).
- 122) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Boltz u. G. Steinbrunn, *B.* **63**, 1510 (1930).
- 123) K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, *Ann.* **494**, 41 (1932); *B.* **66**, 193 (1933).
- 124) K. Freudenberg, *Buch*, S. 75, daselbst weitere Literatur; W. Kuhn, *B.* **66**, 166 (1933).
- 125) F. Klages, *Z. f. physik. Chem. (A)* **159**, 357 (1932).
- 126) K. Freudenberg u. W. Kuhn, *B.* **65**, 484 (1932).
- 127) Siehe 122).
- 128) Siehe 115).
- 129) E. L. Hirst, M. T. Plant u. M. D. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1932**, S. 2375.
- 130) R. O. Herzog u. M. Kobel, *H. S.* **134**, 296 (1924); R. O. Herzog u. H. Cohn, *Helv. chim. Acta* **11**, 129 (1928); R. O. Herzog u. I. Weindling, *H. S.* **216**, 248 (1933); A. Dobry, *H. S.* **216**, 251 (1933).
- 131) S. M. Liepatoff u. I. Putilowa, *Kolloid-Z.* **69**, 73 (1934).
- 132) The Svedberg, *Kolloid-Z.* **51**, 10 (1930); **67**, 2 (1934).
- 133) S. P. L. Soerensen, *Kolloid-Z.* **53**, 102, 170 (1930).

- 134) E. J. Cohn, *Physiol. Rew.* **5**, Nr. 3 (1925).
- 135) R. Pummerer u. A. Koch, *Ann.* **438**, 599 (1924).
- 136) Vgl. R. Pummerer u. A. Koch, in Memmler, *Handbuch* (siehe S. 109).
- 137) D. Krüger, *Gummi-Zeitung* **42**, 1471 (1928).
- 138) H. Fikentscher, *B.* **61**, 1946 (1928).
- 139) H. Kroepelin u. W. Brunshagen, *Kautschuk* **3**, 233 (1927); *B.* **61**, 2441 (1928); *Kolloid-Z.* **47**, 294 (1929).
- 140) R. Pummerer u. H. Nielsen, *B.* **61**, 1591 (1928).
- 141) H. Staudinger, *B.* **61**, 2539 (1928).
- 142) R. Pummerer, *Z. f. angew. Chem.* **42**, 79 (1929).
- 143) H. Staudinger u. I. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 (1922); H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schall u. A. Schwalbach, *Helv. chim. Acta* **13**, 1321 (1930); vgl. auch Buch, S. 390.
- 144) R. Pummerer u. Burkard, *B.* **55**, 3458 (1922); R. Pummerer u. A. Koch, *Ann.* **348**, 609 (1924); R. Pummerer u. H. Nielsen, *B.* **60**, 2167 (1927).
- 145) H. Staudinger u. E. O. Leupold, *B.* **67**, 304 (1934).
- 146) R. Pummerer, *Kolloid-Z.* **53**, 75 (1930).
- 147) G. Scheibe u. R. Pummerer, *B.* **60**, 2163 (1927).
- 148) Z. B. K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. C. Niemann, *Cellulose-Chem.* **12**, 263 (1931).
- 149) Vgl. A. Hillmer, *B.* **60**, 365 (1927); *B.* **64**, 1288 (1931); *B.* **66**, 1600 (1933).

V. Kapitel:

- 150) W. H. u. W. L. Bragg, *Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen.* Leipzig 1928.
- 151) Vgl. O. Hassel, *Kristallchemie.* Dresden—Leipzig 1934.
- 152) H. A. Stuart, *Molekularstruktur.* Berlin 1934.
- 153) H. Mark, *Z. f. Elektrochem.* **40**, 413 (1934).
- 154) K. H. Meyer, *Z. f. angew. Chem.* **41**, 935 (1928).
- 155) O. L. Sponsler, *J. of gen. Phys.* **9**, 221, 677 (1926); O. L. Sponsler u. W. H. Dore, *Coll. Symp. Mon.* **4**, 174 (1926), deutsch in *Cellulose-Chem.* **11**, 186 (1930).
- 156) K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 593 (1928); vgl. auch K. H. Meyer u. H. Mark, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe.* Leipzig 1930; K. H. Meyer, *Kolloid-Z.* **53**, 8 (1930).
- 156a) G. L. Clark u. K. E. Corrigan, *Ind. Engin. Chem.* **23**, 815 (1931).
- 157) H. Mark u. K. H. Meyer, *Z. f. phys. Chem. (B)* **2**, 115 (1929); *(B)* **4**, 431 (1929).
- 158) W. T. Astbury, *Proc. Roy. Soc. (B)* **109**, 443 (1932).
- 159) K. Hess u. C. Trogus, *Z. f. physik. Chem., Bodenst.-Festband*, 385 (1931).
- 160) K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 1936 (1928).
- 161) K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, *B.* **62**, 1103 (1929).
- 162) K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 1939 (1928).
- 163) W. T. Astbury, *Trans. Far. Soc.* **29**, 193 (1933).
- 164) K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 1932 (1928).
- 165) H. Fikentscher u. H. Mark, *Kolloid-Z.* **49**, 135 (1929).

- 166) H. Staudinger, B. **63**, 927 (1930).
 167) J. J. van Laar, J. ch. physique **14**, 3 (1915).
 168) M. Dunkel, Z. f. physik. Chem. (A) **138**, 42 (1928).
 169) K. H. Meyer, Biochem. Z. **208**, 1 (1929).
 170) K. H. Meyer, Z. f. angew. Chem. **41**, 935 (1928).
 171) H. Mark, G. Moll u. G. v. Susich, Kolloid-Z. **53**, 40 (1930).
 172) Vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Buch (s. S. 110), S. 82ff.
 173) Vgl. H. Mark, Buch (s. S. 109).
 174) H. Mark, Papierfabr. **30**, 197 (1933); Z. f. angew. Chem. **47**, 485 (1934).
 174a) F. Halle, Kolloid-Z. **69**, 324 (1934).
 175) W. T. Astbury, Trans. Far. Soc. **29**, 193 (1933); Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).
 176) W. T. Astbury u. H. J. Woods, Trans. Roy. Soc. (A) **232**, 333 (1933).
 177) W. T. Astbury u. J. B. Speakmann, J. Soc. Dyers and Colourists **50**, 24 (1934).
 178) G. D. Bernal u. D. Crowfoot, Nature **133**, 794 (1934).
 179) W. T. Astbury u. R. Lomox, Nature **133**, 794 (1934).
 180) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 2 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935).
 181) R. O. Herzog u. O. Kratky, Silk and Rayon **8**, 208 (1934).
 182) K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 253 (1929); **217**, 433 (1930).
 183) E. Wöhlisch, Z. f. Biolog. **85**, 325 (1927).
 184) O. Gerngross u. J. R. Katz, Kolloid-Z. **39**, 181 (1926); Z. f. angew. Chem. **40**, 1443 (1927).
 185) M. Bergmann u. B. Jakobi, Kolloid-Z. **49**, 46 (1929).
 186) L. Hock, Physik des Kautschuks. In Memmler, Handbuch (s. S. 109).
 187) H. Freundlich u. E. A. Hauser, Kolloid-Z. **36**, 15 (1925).
 188) E. A. Hauser u. P. Rosbaud, Kautschuk **3**, 17, 228 (1927).
 189) H. Feuchter, Kolloid-Beih. **21**, 193 (1925); Kautschuk **3**, 151 (1927).
 190) L. Hock, Z. f. Elektrochem. **31**, 407 (1925).
 191) L. Hock, Kolloid-Z. **35**, 40 (1924).
 192) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 58 (1926).
 193) K. Hermann u. O. Gerngross, Kautschuk **8**, 181 (1932).
 194) H. Zocher u. H. J. v. Fischer, Kautschuk **5**, 173 (1929).
 195) K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 (1928).
 196) K. H. Meyer u. Y. Go, Kolloid-Z. **70**, 19 (1935).

VI. Kapitel:

- 197) Zu allem folgenden vergleiche: H. Staudinger, Buch (s. S. 110).
 198) H. Staudinger u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **8**, 41 u. ff. (1925); **12**, 934, 1107 (1929); **13**, 1324 (1930); B. **60**, 1782 (1927); **62**, 241, 2395, 2921 (1927); **63**, 2331, 3132 (1930); Ann. **468**, 1; **474**, 238 (1929); **488**, 8, 42 (1931); Buch, S. 157ff.
 199) H. Staudinger, B. **59**, 3019 (1926); Kolloid-Z. **53**, 19 (1930).
 200) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **32**, 1 (1923); **67**, 331 (1934).
 201) U. a. H. Staudinger, Naturw. **22**, 65, 81 (1934).
 202) H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. f. physik. Chem. **126**, 425 (1927).
 203) J. Hengstenberg, Z. f. Krist. **67**, 583 (1928).
 204) A. Müller, Z. f. Krist. **70**, 386 (1929); Trans. Far. Soc. **25**, 347 (1929).

- 205) H. Staudinger u. H. Signer, Ann. **474**, 267 (1929); Z. f. Krist. **70**, 193 (1929).
- 206) E. Sauter, Z. f. physik. Chem. (B) **18**, 417 (1932); **21**, 186 (1933).
- 207) H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1159 (1934).
- 208) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 225 (1932).
- 209) H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 (1929); Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934).
- 209a) J. Duclaux u. E. Wollmann, Bull. Soc. Chim. **27**, 414 (1920).
- 209b) A. Dobry, J. Chim. Physique **31**, 568 (1934).
- 210) H. Staudinger, Kolloid-Z. **51**, 71 (1930); B. **65**, 267 (1932); Z. f. physik. Chem. (A) **153**, 410 (1931); Buch, S. 56, 69, u. a.; H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 (1930).
- 211) R. Signer u. H. Gross, Helv. chem. Acta **17**, 59, 335, 726 (1934).
- 212) R. Signer u. H. Gross, Z. f. physik. Chem. (A) **165**, 269 (1933).
- 213) W. Kuhn, Z. f. physik. Chem. (A) **161**, 1, 427 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933).
- 214) E. Sauter, Z. f. physik. Chem. (B) **21**, 161 (1933).
- 215) H. Staudinger u. R. C. Bauer, Helv. chim. Acta **17**, 863 (1934).
- 216) H. Staudinger u. R. Signer, Buch, S. 224.
- 217) E. Guth u. H. Mark, Erg. exakt. Naturw. **12**, 115 (1933).
- 218) E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932).
- 219) K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Z. f. Elektrochem. **40**, 446 (1934).
- 220) Vl. Z. Daneš, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934).
- 221) H. Staudinger, B. **67**, 92, 1159 (1934); Z. f. Elektrochem. **40**, 434 (1934).
- 222) R. Eisenschitz, B. **64**, 2522 (1931); Z. f. physik. Chem. (A) **158**, 78 (1932); **163**, 133 (1933); Kolloid-Z. **64**, 184 (1933).
- 223) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).
- 223a) R. Signer, Kolloid-Z. **70**, 24 (1935).
- 224) H. Mark, Z. f. Elektrochem. **40**, 449 (1934).
- 225) I. Sakurada, B. **67**, 1045 (1934).
- 226) Vgl. K. Hess, Naturw. **22**, 469 (1934); I. Sakurada u. K. Lee, Kolloid-Z. **61**, 50 (1932); ferner (225).
- 227) H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 156; H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 287; H. Staudinger u. E. Trommsdorf, Buch, S. 332; ferner (216).
- 228) H. Staudinger u. Mitarbeiter, Kautschuk **1**, 1 (1925); Kolloid-Z. **54**, 129 (1931); Z. f. angew. Chem. **45**, 276 (1932); H. Staudinger u. H. F. Bondy, Ann. **468**, 1 (1929); **488**, 127 (1931); H. Staudinger u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **13**, 1334, 1361 (1930); H. Staudinger u. O. Leupold, Buch, S. 442; B. **67**, 304 (1934).
- 229) Z. B. H. Staudinger u. O. Leupold, Buch, S. 404.
- 230) H. Staudinger, O. Schweitzer, H. Freudenberger, A. Haas, H. Scholz u. a. Mitarbeiter, B. **63**, 2308, 2317, 2331, 3133, (1930); **64**, 1688 (1931); Buch, S. 447, 483, 498; Ann. **501**, 162 (1933); Z. f. Elektrochem. **40**, 443 (1934).
- 231) R. Obogi u. E. Broda, Kolloid-Z. **69**, 172 (1934).
- 232) J. R. Katz u. Samwel, Ann. **472**, 241 (1929); **474**, 296 (1929).

- 233) H. Zocher u. F. Stiebel, Z. f. physik. Chem. (A) **147**, 401 (1930).
234) H. N. Adam, Trans. Far. Soc. **29**, 90 (1933).
235) E. Gorter u. F. Grendel, Biochem. Z. **192**, 431; **201**, 391 (1928).

VII. Kapitel:

- 236) K. Hess u. Mitarbeiter, B. **64**, 408 (1931); K. Hess u. L. Akim, Cellulose-Chem. **12**, 95 (1931); K. Hess u. B. Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 257 (1933); K. Hess u. C. Trogus, Kolloid-Z. **68**, 169 (1934).
237) M. Lüdtke, Ann. **456**, 201 (1927); **466**, 27, 58 (1928); Cellulose-Chem. **13**, 169, 191 (1932); **14**, 1 (1933); Biochem. Z. **233**, 1 (1933).
238) K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, B. **62**, 1814 (1929).
239) K. Freudenberg u. Mitarbeiter, Cellulose-Chem. **12**, 263 (1931); Papierfabrikant **30**, Heft 13 (1932); vgl. Buch, S. 139ff.

Namenverzeichnis

- A**berhalden, E. 9, 10.
 Abitz, W. 39, 77.
 Adam, N. H. 100.
 Ambronn, Herrmann 24, 50, 110.
 Andress, R. K. 35, 38, 66.
 Arrhenius, S. 92.
 Astbury, W. T. 39, 41, 66, 67, 68, 75, 76.
- B**ergmann, M. 51, 54, 55, 56, 77.
 Berkmann, S. 26.
 Bernal, G. D. 76.
 Böhm, G. 41.
 —, V. 26.
 Bragg, W. L. 31, 62, 63.
 —, W. H. 62.
 Braun, E. 54.
 Brill, R. 38.
 Broda, E. 98.
 Büchner, E. H. 49.
 Burgeni, A. 38
- C**ohn, E. J. 57.
 Corrigan, K. E. 65.
 Cotton 50.
 Clark, G. L. 65.
 Crowfoot, D. 76.
- D**aneš, Z. 94.
 Dauvillier, C. R. 42.
 Davison G. J. 42.
 Debye, P. 31.
 Deripasko, A. 49, 98.
 Derksen, J. C. 39.
 Dickinson, S. 41.
 Dobry, A. 49, 50, 89.
 Dohse, H. 52.
 Dore, W. H. 64.
- Duclaux, J. 89.
 Dürr, W. 105.
 Dunkel, M. 70.
- E**bner, v. 24.
 Eisenschitz, R. 94.
- F**euchter, H. 78.
 Fikentscher, H. 50, 57, 68.
 Fischer, E. 6, 9, 10, 11f., 43.
 —, H. J. v. 79.
 Frank, G. v. 55.
 Freudenberg, K. 53, 54, 55, 56, 60, 71, 105, 109.
 Freundlich, H. 78.
 Frey, A. 24, 26, 110.
- G**ermer, L. H. 42.
 Gerngross, O. 39, 77, 79.
 Go, Y. 80.
 Goldschmidt, V. 62.
 Gonell, W. 38, 41.
 Gorter, E. 100.
 Grendel, F. 100.
 Gross, H. 90, 92.
 Guth, E. 94.
- H**alle, F. 74.
 Haller, W. 49, 50.
 Harries, C. 15, 57.
 Hauser, E. A. 41, 78.
 Haworth, W. N. 11, 13, 54, 56, 63, 109.
 Heermann, P. 110.
 Heller, W. 88.
 Hengstenberg, J. 36, 42, 65, 81, 86.
 Hermann, K. 39, 77, 79.
 Herzog, A. 18, 20, 110.
- Herzog, R. O. 23, 34, 36, 38, 41, 49, 56, 77, 98.
 Hess, K. 13, 38, 39, 47, 48, 51f., 54, 60, 66, 71, 95, 101, 102, 109.
 Hillmer, A. 61.
 Hirst, E. L. 11, 54, 56.
 Hock, L. 41, 78, 79, 109.
 Hopff, H. 67.
 Hudson, C. S. 11.
- I**llig, R. 49.
 Irvine, I. C. 11, 54.
- J**akobi, B. 77.
 Jancke, W. 34, 38.
 Jones, E. T. 42.
- K**arrer, P. 13, 50, 53.
 Katz, J. R. 38, 39, 41, 42, 47, 48, 77, 79, 100, 109.
 Kirchner, F. 42.
 Klages, F. 55.
 Koch, A. 57, 109.
 Kohlschütter, V. 47.
 Kraemer, E. O. 49, 94.
 Kroepelin, H. 57.
 Krüger, D. 49, 57.
 Kudar, H. 49.
 Kuhn, W. 55, 92, 94, 95.
 Kuryama 38.
- L**aar, J. J. v. 70.
 Lansing, W. D. 49.
 Leupold, E. O. 58.
 Liepatoff, S. M. 49, 56, 94, 98.
 Lüdtke, M. 103.
- M**acBain, J. W. 50.
 Machemer, H. 54, 55.

- Mark, H. 41f., 53, 63,
 64, 65, 66, 67, 68, 70,
 71, 72, 73, 76, 80, 94,
 95, 109, 110.
 Marwick, T. C. 41.
 Mc Gillavry 52.
 Memmler, K. 109.
 Mendrzyk, H. 55.
 Messmer, E. 51.
 Meyer, K. H. 41, 47, 63,
 64, 66, 67, 68, 70, 71,
 72, 74, 77, 78, 80, 94,
 110.
 Mie, G. 86.
 Möhring, A. 24.
 Moll, F. 71.
 Mouton 50.
 Müller, A. 86.

Nägeli, C. 24, 50.
 Natta, F. J. v. 94.
 Nielsen, H. 57.

Obogi, R. 98.
 Ostwald, Wo. 48, 50, 74,
 79, 84.

Polányi, M. 32 f., 35, 38,
 44.
 Preobragenskaja, S. 49.

 Pringsheim, H. 50.
 Pummerer, R. 57, 58,
 109.
 Purdie, T. 11.
 Putilowa, J. 56.

Reis, A. 28.
 Rosbaud, P. 78.

Sakurada, I. 95.
 Samwel, P. J. R. 49, 100.
 Saupe, E. 39.
 Sauter, E. 88, 92.
 Scheibe, G. 58.
 Scherrer, P. 34.
 Schiebold, E. 32, 42.
 Schmidt, W. J. 20, 24,
 110.
 Shibata, K. 10.
 Signer, R. 90, 92, 95.
 Sörensen, S. P. L. 56.
 Speakmann, J. B. 75.
 Sponsler, O. L. 64.
 Stamm, A. J. 49.
 Staudinger, H. 54, 57,
 58, 59, 65, 68, 80, 81,
 82 ff., 88, 89 f., 94,
 95 ff., 99, 110.
 Stiebel, F. 100.
 Stuart, H. A. 63.

 Susich, G. v. 35, 38, 41,
 71, 74.
 Svedberg, The 56.

Tollens, B. 11.
 Tóth, G. 53.
 Trillat, J. J. 42.
 Trönsegaard, N. 10.
 Trogus, C. 38, 39, 47,
 52, 66.

Ulmann, M. 52.

Valkó, E. 52.

Waldschmidt-Leitz, E.
 10.
 Weber, C. O. 15.
 —, H. H. 41.
 Weissenberg, K. 28 f., 34,
 35.
 Wiener, O. 25.
 Willstätter, R. 53.
 Wöhlisch, E. 77.
 Wollmann, E. 89.
 Woods, H. J. 40, 75.
 Wyk, A. van der 94.

Zechmeister, L. 53.
 Zocher, H. 26, 79, 100,
 105.

Sachverzeichnis

- Abbaumethoden zur Ermittlung der Grundbausteine** 6, 10, 15.
Acetolyse 53.
Acrylsäure 2, 83.
Äquator (von Drehkristallaufnahmen) 32.
Alanin 7, 8.
Albumosen 9.
Aldohexose 11.
Aldopentose 11.
Aminosäuren 2, 7, 8, 75.
Amorphe Substanz, Röntgendiagramm 31.
Anisotropie, morphologische 16 ff.
—, optische s. Doppelbrechung.
Atomabstände, innermolekulare 62.
—, zwischenmolekulare 63.
Bakelit 86.
Balata 68, 97.
Basiszelle, kristallographische 27, s. a. Elementarkörper.
Bastfasern 16 ff., 19.
—, Aufbau der Micelle 69.
—, Dimensionen 18, 107.
—, Micellardoppelbrechung 26.
—, mikroskopische Struktur 20.
—, Röntgendiagramm 34.
Baumwolle 17, 20, 35.
Baumwollcellulose, Molekulargewicht 98.
Bindegewebe 2, 21, 22, 24, s. a. Kollagen.
Biostrukturen 23, 110.
Braggsches Reflexionsgesetz 31.
Brennesselfaser 18.
Brückenbindung zwischen Hauptvalenzketten 76 f., 80.
Cellobiosan 52, 63.
Cellobiose 13, 63, 64, 107.
Cellohexaose 53.
Cellotetraose 53.
Cellotriose 53.
Cellulose und Derivate 2, 13, 89, 102, 104 ff., 109, 110.
—, acetolytischer Abbau 53.
—, Auflösung 71, 98, 102.
—, Dehnbarkeit 77.
—, Elementarkörper 34, 36, 66.
—, Elektronenstrahlanalyse 42.
—, Gitterstruktur 34 ff., 37 f., 66 f.
—, Hauptvalenzkette, lange 53 ff., 65 f., 76.
—, Hauptvalenzmolekül, kleines 50 ff., 102.
—, Konstitution 13, 48 ff.
—, mercerisierte 38, 99.
—, Micell 26, 36, 64 ff.
—, Modellsubstanzen dafür 95.
—, Molekulargewicht 48 ff., 54, 97 ff., 101.
—, natürlicher Zustand 99.
—, Quellung 37, 47, 71.
—, Reaktionen im festen Zustand 37, 47, 99.
—, Reißfestigkeit 72 f.
—, Spreitung 100.
—, technische 98.
Chitin 2, 3, 21, 26, 67.
Conyferylaldehyd 60.
Conyferylalkohol 2.
Cuticula, bei Baumwolle 20.
—, bei Würmern 21.
Cystin 8.
Debye-Scherrer-Verfahren 31.
Deformationsmechanismus 77.
Dehnung 74 ff.
Diamant 64, 85, 102.
—-artiger Aufbau 86, 88, 103.
Diaminosäuren 8.
Diffusionsmessungen 49, 57, 90.
Dimensionen zwischen Atom und Faserzelle 107.

- Dimethyloctadien 15.
 Dioxopiperazinring 10.
 Disaccharide 12.
 Doppelbrechung 24 ff., 79, 92, 104, 110.
 Drehachse (kristallographische) 28.
 Drehbarkeit von C-C-Bindungen 63, 68, 95.
 Drehkristallmethode 32.
 Drehung der Polarisationssebene durch Kohlehydrate 6, 11, 55.
Einaggregatige Stoffe 86 ff., 99.
 Eiweißstoffe 2, 89.
 —, Abbau durch Hydrolyse 6 ff.
 —, Degeneration 76.
 —, Gitterstruktur 38 ff., 67 ff.
 —, Grundbausteine 6 ff.
 —, Konstitution 10, 56.
 —, Micell 67 f., 75.
 —, Molekulargewicht 56 f., 96.
 —, Peptidketten 9, 10, 75, 77.
 —, Spreitung 100.
 Elastin 8.
 Elastische Eigenschaften 74 ff.
 Elektronenstrahlanalyse 42.
 Elementaranalyse zur Konstitutionsermittlung 45, 46.
 Elementarkörper, kristallographischer 27.
 — und Molekulargewicht 4, 43.
 —, Lage der Ketten in ihm 66.
 Emulsoide 83.
 Endgruppen 54, 58, 59, 65, 93, 98.
 Enklaven im Gitter 67.
 Eukolloide 84, 86.
Fadenmolekül 86 ff., 95, 100.
 Faltung von Peptidketten 75, 78.
 — Polyprenketten 79.
 Faserdiagramm 35, 73, 74, 78.
 Faserstruktur 35.
 Faserproteine 67.
 Festigkeit 72 f., 88.
 Fibrilläre Strukturen 8, 20, 23.
 Fibroin 9, 22, 38, 67, 75, 76.
 Filme, mechanische Eigenschaften 73.
 Flachs 17, 20.
 Formaldehyd 2, 83.
 Formalingerbung 86.
 Fransenmicell 77, 79.
 Fremdhautsystem 52, 102.
 Furanring in Kohlehydraten 12.
Galalith 86.
 Gelatine 8, 39, 74, 77.
 Gerüstbaustoffe 1, 3, 69, 81, 88.
 Gerüsteiweiße s. Skleroproteine.
 Gerüstkohlehydrate (außer Cellulose) 2, 10, 38, 56, 67.
 Gitter, Allgemeines 27, 64, 74, 86, 87, 102, 103, 104.
 —-Gleitung 77.
 —-Perioden 65.
 —-Störungen 65.
 Glucosamin 2, 14.
 Glucosan 50, 71.
 α -Glucose 13.
 β -Glucose 2, 13.
 Glucosidische Bindung 12.
 Glutaminsäure 8.
 Glykogen 2.
 Glykokoll 6 ff.
 Gough-Joule-Effekt 41, 78.
 Grenzkonzentration 92.
 Grundbausteine 2.
Haare, tierische 2, 8, 110.
 —, —, Elastische Eigenschaften 74 ff.
 —, —, Micelle 67.
 —, —, Mikroskopische Struktur 22 ff.
 —, —, Röntgendiagramme 38 f.
 Hanf 17.
 Hartgummi 81.
 Hauptvalenzbindung 4, 70, 71, 101, 103.
 Hauptvalenzkette 15, 86 ff., 103.
 —, Endgruppen 54, 58.
 —, Gitterbestandteil 65 ff., 75 ff., 86.
 —, Länge 54 ff., 59, 83, 103.
 —, in Lösung 96 ff.
 —, Micellbestandteil 70 ff., 81.
 Hauptvalenzkettengitter 64, 80, 81, 87.
 Hauptvalenznetze, räumliche 60, 85, 86.
 Hemikolloide 84.
 Holz 16, 104 ff.
 Hormone 89.
 Horn 2.

- Hydratcellulose 37, 88.
Hydrokautschuk 58, 80.
- I**dentitätsperiode 27, 33, 36, 43, 86.
Individualgruppe 51.
Insel, -Netz, -Gitter 29 f.
Intramicellare Quellung 48.
Interferenz von Röntgenstrahlen 30 ff.
Intermicellare Quellung 47.
Inulin 2.
Isokolloide 79.
Isopren 2, 15, 79, 82.
- J**ute 16.
- K_{aqu} -Konstante 92, 94.
 K_m -Konstante 90, 94.
Kautschuk 2, 3, 78, 81, 89, 109, 110.
—, Dichte 78.
—, Elastische Eigenschaften 78 ff.
—, Festigkeit 72.
—, Gitterstruktur 41, 68, 74, 78.
—, Grundbausteine 15.
—, Konstitution 58 f.
—, Kristallisationsvorgang 79 f.
—, Kristallisationswärme 41, 79.
—, Kristallit 42, 68.
—, künstlicher 15, 82.
—, Löslichkeit 88.
—, Molekulargewicht 57, 97, 99.
—, Modells substanz 95.
—, Schmelzpunkt 79.
—, Spreitung 100.
—, thermische Zersetzung 15.
—, Vulkanisation 60, 80.
 α - β -Keratin 8, 41, 74 ff.
Ketohehexose 11.
Kettenabbau, Kinetik 55 s. a. Hauptvalenzkette.
Kettenäquivalentgewicht 91.
Knochen 8, 22, 38.
Kohlehydrate 2, 10, 109.
Kokon 9.
Kollagen 8, 21, 38.
Kolloide 83, 84.
Konstitutionsermittelung 45 ff.
Knäuelung langer Moleküle 95.
Kupferammincellulose 97.
Kunstseide 73, 77, 98.
- L**aminare Strukturen 23.
Latex 3, 78.
Lebende Substanz 1, 77, 81, 89.
Leim 8.
Libriform 16.
Lichenin 2.
Lignin 2, 3, 18, 20, 60 f., 104 f., 109.
Lineare Feinstrukturen 23.
Löslichkeit 3, 88.
Lyophile Kolloide 84.
- M**akromolekül 84, 85, 89.
Maltose 13.
Mannan 2, 67.
Methanähnliche Stoffe 85 f.
Micell, Begriff 24, 50.
—, Dimensionen 26, 36, 42.
—, innerer Aufbau 26, 64 ff., 71.
—, im polarisierten Licht 24.
—, als Struktureinheit 68 ff., 81 f.
—, Zusammenordnung 24, 73, 103.
Micellare Oberflächenreaktion 37, 47.
Micellar-heterogene, -homogene Reaktionsweise 47.
Mikrobaustein 29.
Mittellamelle 20, 104.
Molekül 4, 5, 71.
—, Abgrenzung 101 ff., 104.
—, Dimensionen 5, 84, 100.
—-Gitter 64, 87.
—-Modell, räumliches 63.
Molekulargewichtsbestimmung 4, 45, 46.
—, nach osmotischen Methoden 50 ff.
—, viskosimetrisch 89 ff.
Molkohäsion langer Ketten 70 f.
Monoaminosäuren 9.
Monosaccharide 11 ff.
Muskel 41, 78.
Myosin 41.
- N**etzebene 32
Nonadekapeptid 10.
- O**ktadekapeptid 9.
Oxydring in Kohlehydraten 11.
- P**araffine 86 ff., 92.
Pektin 2, 20.
Pentosen 13.

- Peptidbindung 9, 10.
 Peptone 9.
 Permutoider Reaktion 37, 48, 60.
 Polyacrylsäure 83, 93, 96.
 Polymerisationsgrad, 83, 103.
 Polyoxyäthylen 92, 96.
 Polyoxymethylene 83, 86, 88, 92, 93, 96.
 Polypeptide 9.
 Polypran 92, 97.
 Polypren 78, 92, 96, 97.
 Polystyrol 83, 92, 95.
 Polyvinylalkohol 93.
 Primärlamelle 104.
 Prolin 8.
 Proteine s. Eiweißstoffe.
 Pyranring in Kohlehydraten 11.
Quellung 3, 47 ff., 71, 99, 109.
Ramie 16, 20, 34, 68.
 Reckung 78.
 Reißfestigkeit 72 f.
 Reservekohlehydrate 2.
 Ringfaserstruktur 35.
 Ringschluß, Einfluß auf die Viskosität 93.
 Röntgeninterferenzen, Allgemeines 30 ff.
 Rohkautschuk 96.
Saccharose 12.
 Sedimentation in der Ultrazentrifuge 90.
 Sehne 2, 8, 38, 74, 77.
 Seide 22, 74, 76, 77.
 Sekundärlamelle 104.
 Sericin 22.
 Serin 8.
 Skleroproteine s. a. Eiweißstoffe.
 —, elastische Eigenschaften 75 ff.
 —, Grundbausteine 7.
 —, Querverbindungen zwischen Peptidketten 75.
 Solvatation 71, 88, 93.
 Spiralfaserstruktur 35.
 Spiralsysteme bei Biostrukturen 20 ff.
 Spreitung 100.
 Stärke 2, 13, 38, 56, 67, 96.
 Strukturmodelle 6, 10.
 Strukturviskosität 92.
 Styrol 2, 83.
 Suspensoide 83.
 Symmetrieelemente 28.
 Synthesen 6, 11, 12, 82 ff.
 Schichtlinie 32.
 Schichtlinienbeziehung 33.
 Schmelzbarkeit 71.
 „Schnurren“ der Sehne 77.
 Schraubenachse 29, 65.
 Schwefel, Faserstruktur 80.
Tetramethylglucose 54.
 Textur 35.
 Tierische Strukturen 20 ff.
 Topochemische Reaktionen 49.
 Tracheiden 18.
 Trennarbeit für Hauptvalenzbindungen 70.
 Trimethylcellulose 54, 71.
 Trimethylglucosan 71.
 Trimethylglucose 54.
 Tyrosin 8, 9.
Ultrazentrifugale Molekulargewichtsbestimmung 90.
Viskosität und Molekulargewicht 89 ff.
 —, spezifische 90.
 Viskositätsgesetz 91 ff.
 Vulkanisation 60, 80.
Wirkungsbereich 90, 93, 94.
 Wolle s. Haare, tierische.
Xylan 2, 67.
 Xylose 13.
Zellwand, pflanzliche, 1, 3, 69, 105.
 —-Strukturen 16 ff., 20, 69, 103, 105.
 Zucker 10 ff., 63.
 Zuckeranhydrid 71.

Quellennachweis

- Abb. 1: Kolloid-Zeitschrift **61**, 292 (1932), Abb. 12 (Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.).
- „ 2: P. Heermann und A. Herzog, Mikroskopisch-mechanische Textiluntersuchungen, III. Auflage, 1931, S. 144, Abb. 93 (Julius Springer, Berlin).
- „ 3: Ebenda, S. 162, Abb. 106.
- „ 4: Ebenda, S. 172, Abb. 115.
- „ 5: Ebenda, S. 131, Abb. 76.
- „ 6: Kolloid-Zeitschrift **61**, 293 (1932), Abb. 17.
- „ 7: W. I. Schmidt, Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Lichte, 1924, S. 224, Abb. 103 (Friedrich Cohen, Bonn).
- „ 8: Kolloid-Zeitschrift **61**, 289 (1932), Abb. 1a.
- „ 9: Ebenda, Abb. 2.
- „ 10: P. Heermann und A. Herzog, Mikroskopisch-mechanische Textiluntersuchungen, III. Auflage, 1931, S. 207, Abb. 146 (Julius Springer, Berlin).
- „ 11a: K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, 1930, S. 34, Abb. 10a (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig).
- „ 11b: Ebenda, S. 35, Abb. 11.
- „ 12: Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1933, S. 173.
- „ 13: Handbuch der Experimentalphysik von Wien-Harms, Band VII, 2. Teil, 1928, Abb. 90, S. 176 (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig).
- „ 14: Ebenda, Abb. 4, Tafel II.
- „ 15—21: Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1933, S. 173.
- „ 22: K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, 1930, S. 110, Abb. 38b.
- „ 23: Ebenda, S. 111, Abb. 39.
- „ 24: Kolloid-Zeitschrift **53**, 13 (1930), Abb. 8.
- „ 26: K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, 1933, S. 145, Abb. 13 (Julius Springer, Berlin).

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben.* Mit 28 Abbildungen im Text und auf einer Lichtdrucktafel. M. 3,60.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik.* Mit 5 Abb. M. 3,15.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno: *Klimatologie im Dienste der Medizin.* Mit 11 Abbildungen. M. 2,70.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie.* M. 4,—.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung.* Mit 32 Textfiguren. M. 5,40.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants.* M. 2,70.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung.* Mit 3 Abbildungen. M. 2,90.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater.* Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,—.
- Heft 56. Niels Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau.* 2. Auflage. Mit 13 Abbildungen. M. 4,50.
- Heft 57. Prof. Dr. Hans Cloos: *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge.* Mit 24 Zeichnungen und einer Karte. M. 3,60.
- Heft 58. Dr. Walther Gerlach: *Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie.* 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen. Vergriffen
- Heft 59. Prof. Dr. E. Study: *Denken und Darstellung in Mathematik und Naturwissenschaften.* 2. verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 3,35.
- Heft 60. Prof. Dr. techn. Milan Vidmar: *Theorie der Kreiselpumpe.* Mit 39 Abbildungen. M. 4,25.
- Heft 61. Reg.-Rat Dr. W. Meissner: *Entfernungs- und Höhenmessung in der Luftfahrt.* Mit 66 Abbildungen. M. 3,60.
- Heft 62. Dr. K. Siebel: *Die Elektrizität in Metallen.* M. 3,15.
- Heft 63. Dr.-Ing. M. Dolch: *Die rationelle Verwertung der niederwertigen Braunkohlen.* Mit 7 Abbildungen. M. 2,70.
- Heft 65. E. Study: *Mathematik und Physik.* Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. M. 1,35.
- Heft 66. Dr. Walter Schallreuter: *Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren.* Mit 14 Abbildungen. M. 1,35.
- Heft 67. Prof. Dr. Eberhard Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip.* M. 4,90.
- Heft 68. Direktor Dr. Iwan Döry: *Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb.* Mit 12 Abbildungen. M. 1,35.
- Heft 69. Prof. Dr.-Ing. Fritz Emde: *Sinusrelief und Tangensrelief in der Elektrotechnik.* Mit 18 Bildern. M. 4,—.
- Heft 70. Laurenz Bock: *Die Konstitution der Ultramarine.* Mit 3 Abb. M. 2,15.
- Heft 71. Dr. Ernst v. Angerer: *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen.* 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. 3. Aufl. in Vorbereitung
- Heft 72. Dr. Fritz Giese: *Das außerpersönliche Unbewußte. Theoretische Bemerkungen zum intuitiven Denken.* M. 3,15.
- Heft 73. Dr.-Ing. Karl Becker: *Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung.* M. 4,90.
- Heft 74. Dr. W. H. Creutzfeldt: *Korrosionsforschung vom Standpunkte der Metallkunde.* M. 1,80.
- Heft 75. Dr.-Ing. Karl Becker und Fritz Ebert: *Metallröntgenröhren (Wirkungsweise, Anlage, Betrieb).* Mit 34 Abbildungen. M. 3,20.