

Der Beitrag des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Faserstoffchemie für die Herausbildung der makromolekularen Chemie

Bettina Löser, Universität Leipzig, Karl-Sudhoff-Institut für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, Augustusplatz 9, 7010 Leipzig

In den 20er Jahren unseres Jahrhunderts wurden im Kaiser-Wilhelm-Institut (KWI) für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem grundlegende Untersuchungen über die Struktur hochmolekularer organischer Verbindungen durchgeführt. Diese Arbeiten sind in der wissenschaftshistorischen Literatur bisher nur unzureichend berücksichtigt.¹

Anfang des 20. Jh. waren die chemischen Kenntnisse über hochmolekulare organische Verbindungen, wie Kautschuk, Cellulose, Seide und synthetische Hochpolymere, noch sehr gering. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften, d.h. der Tatsache, daß sie nicht unzersetzt verdampfbar sind, kolloide Lösungen bilden und sich aus Lösungen nicht kristallin gewinnen lassen, wurden diese Verbindungen als "hochmolekular" bezeichnet. Dabei hatte sich die Auffassung durchgesetzt, daß sie Aggregationen kleiner Moleküle darstellen bzw. Verbindungen mit einer Molmasse von maximal 4000 bis 5000, da größere Verbindungen nicht denkbar erschienen.² Entscheidend für die Ablösung dieser Vorstellungen war die 1919 von Hermann Staudinger aufgestellte Hypothese, die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Polystyren seien riesengroße, durch Hauptvalenzen gebundene Moleküle. Staudinger übertrug dieses ursprünglich für Kautschuk entwickelte Strukturmodell einer hochmolekularen organischen Verbindung 1920 unter Berufung auf die klassische organische Strukturlehre auf alle hochpolymeren organischen Verbindungen und Anfang der 20er Jahre auf weitere organische Naturstoffe.³

Staudingers Hypothese fand zunächst keine Anerkennung, da zum einen kein strenger Beweis für dieses Strukturmodell vorlag und zum anderen 1920 bei physikochemischen Untersuchungen Ergebnisse erzielt worden waren, die gegen Staudingers Modell zu sprechen schienen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse war es dem Direktor des KWI für Faserstoff-

chemie, Reginald Oliver Herzog, und seinem Mitarbeiter Willi Jancke gleichzeitig mit Paul Scherrer (Göttingen) gelungen nachzuweisen, daß Cellulose kristallisiert und die Elementarzelle der Cellulose klein ist.⁴⁵ Da allgemein angenommen wurde, daß ein Molekül nicht größer als die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Elementarzelle sein könne, schien damit erstmals ein quantitativer Beweis für die Unhaltbarkeit der Staudingerschen Vorstellungen erbracht. Dadurch wurde eine rege Auseinandersetzung zwischen den Vertretern der niedermolekularen Auffassung und den Anhängern der Makromolekularhypothese in Gang gebracht, die dazu führte, daß die Strukturvorstellungen über hochmolekulare organische Verbindungen in den 20er und Anfang der 30er Jahre zahlreichen weiteren experimentellen Untersuchungen unterzogen wurden. Wesentliche dieser Arbeiten, die für die Herausbildung der makromolekularen Chemie von grundlegender Bedeutung waren, wurden im KWI für Faserstoffchemie durchgeführt. Dabei kommt den Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse besondere Bedeutung zu, da die Existenz kleiner Elementarzellen zunächst als eindeutiger quantitativer Beweis gegen die Staudingersche Strukturvorstellung angesehen wurde.

Die theoretischen Voraussetzungen für die Röntgenstrukturanalyse liegen in der kristallographischen Strukturtheorie begründet, nach der man sich jeden Kristall durch Aneinanderreihung eines gewissen kleinsten dreidimensionalen Bereiches nach drei Richtungen im Raume erzeugt denken kann. Dieser kleinste Bereich, der bereits sämtliche physikalischen Eigenschaften des Kristalls enthält, heißt Elementarkörper. Der gesamte Kristall entsteht durch lückenlose Aneinanderreihung solcher Elementarkörper. Das Studium des Kristalls kann also auf das Studium des Elementarkörpers beschränkt bleiben. (Abb. 1)

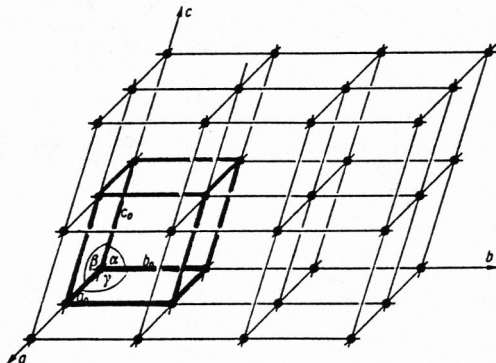


Abb. 1 Raumgitter mit Elementarkörper

Die Röntgenstrukturanalyse stellt ein Verfahren dar, um die Lage der Atome oder Ionen in der Elementarzelle zu bestimmen. Dabei werden Kristalle aus einer bestimmten Richtung mit Röntgenstrahlen bestrahlt, wobei der Kristall als Beugungsgitter wirkt und Strahlungsinterferenzen erzeugt. (Abb. 2) Aus der Lage und Intensität der Interferenzmaxima wird die Struktur des Kristalls bestimmt.

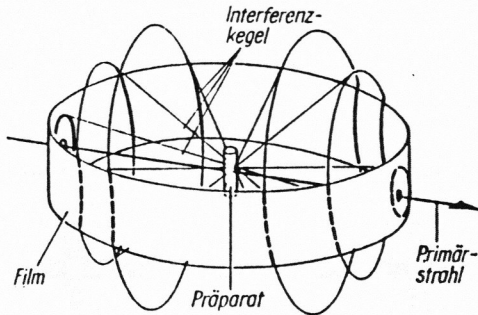


Abb. 2 Versuchsanordnung einer Debye-Scherrer-Aufnahme

Zunächst wird der Elementarkörper vermessen, also die Kantenlängen (Basisvektoren) bestimmt. Im zweiten Schritt werden sämtliche Symmetrie-Elemente des Elementarkörpers (Raumgruppe) untersucht und zum dritten werden die Koordinaten sämtlicher Atomschwerpunkte im Kristall ermittelt. Diese kristallographische Untersuchung einer vorliegenden Substanz wird ergänzt durch die chemisch-physikalische Ausdeutung der zunächst rein geometrischen Ergebnisse.

Anfang der 20er Jahre war die Theorie der Röntgenbeugung schon fast vollständig entwickelt, experimentell war die Röntgenstrukturanalyse jedoch zu dieser Zeit nur sehr schwach ausgeformt. Es gab keine Röntgenröhren, die monochromatisches Licht hoher Intensität ausstrahlten und es gab keine Präzisionskameras, in denen die Kristalle oder kristallinen Objekte geeignet justiert werden konnten, um sie in den verschiedensten Richtungen zu bestrahlen. ⁶ Bei der Untersuchung hochmolekularer organischer Verbindungen traten besondere Schwierigkeiten auf, da man bei diesen Substanzen nicht über wohl ausgebildete, vermeßbare Kristalle verfügt. Hier hat man es vielmehr mit feinkristallinen Aggregaten zu

tun, die nur durch den Umstand, daß die Einzelkriställchen in ihnen orientiert sind, überhaupt die Aussicht auf eine Behandlung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gestatten.

Im KWI für Faserstoffchemie wurde die Methode der Röntgenstrukturanalyse wesentlich vervollkommenet und damit die Voraussetzung geschaffen, die Konstitution der hochmolekularen organischen Verbindungen mittels dieser Methode mathematisch zu beschreiben. Wesentlich dafür waren der Bau geeigneter Röntgenröhren, die Ausarbeitung des Schichtlinienverfahrens und die Entwicklung des Röntgeniometers.

1. Bau geeigneter Röntgenröhren

Am KWI für Faserstoffchemie wurden Röntgenröhren entwickelt, die streng monochromatisches Licht relativ hoher Intensität ausstrahlen. Besonderen Anteil daran hatten Rudolf Brill, Werner Ehrenberg und G. von Susich sowie Johannes Boehm, der im KWI für physikalische Chemie und Elektrochemie arbeitete.⁶ Wenn das normale, direkt von der Antikatode der Röntgenröhre ausgehende Röntgenlicht verwendet wird, tritt neben dem monochromatischen Licht der K_{α} -Serie immer noch ein mehr oder weniger diffuser Teil an Bremsstrahlung auf, der zu einer kontinuierlichen Schwärzung der photographischen Schicht in der Nähe des Zentrums führt. Diese Strahlung stört die genaue Vermessung der Röntgendiagramme erheblich. Deshalb wurde mit Nickelfiltern gearbeitet, die einen Teil der Bremsstrahlung, wie auch die K_{β} -Strahlung, abschwächen. Zum anderen wurden Röntgenröhren entwickelt, bei denen nur die monochromatische K_{α} -Strahlung auftritt, indem das Röntgenlicht an einer Kristallfläche, z.B. des Calcits, reflektiert wird. Die besondere Schwierigkeit der Monochromatisierung bestand darin, die Intensitätsverluste möglichst niedrig zu halten, um die ansonsten notwendige beträchtliche Verlängerung der Belichtungszeit zu umgehen. Als Materialien für die Antikatode kamen Kupfer, Eisen, Molybdän und Chrom zur Anwendung. Die Kamera wurde nach allen Seiten hin mit Blei gegen diffuse Strahlen geschützt, so daß auch schwache Interferenzen, die bei der herkömmlichen Aufnahmetechnik wegen des zu hohen Streuuntergrundes verloren gingen, erfaßt werden konnten. Meistens wurden Plattenaufnahmen hergestellt und der Primärstrahl mittels eines kleinen Bleiplättchens abgefangen. Dadurch wiesen die Aufnahmen in der Nähe des Zentrums größere Klarheit auf.^{7,8}

2. Die Ausarbeitung des Schichtlinienverfahrens

Grundlage für die mathematische Beschreibung der Röntgendiagramme hochmolekularer organischer Verbindungen war die Erkenntnis von Michael Polanyi 1921, daß das Röntgendiagramm von Cellulosefasern prinzipiell mit einem Drehkristalldiagramm übereinstimmt. Das Drehkristall- bzw. Schwenkverfahren

war unabhängig voneinander am KWI für Faserstoffchemie von Michael Polanyi sowie Karl Weissenberg und an der Universität Leipzig von Ernst Schiebold entwickelt worden.³ Bei diesem Verfahren ist der Kristall koaxial zur zylindrischen Filmkamera angeordnet und wird bei der Aufnahme um 360° oder um kleinere Winkelbeiträge gedreht. (Abb. 3a) Beim Drehkristallverfahren ergibt sich ein Bild, bei dem alle Punkte einer Serie von Hyperbeln zuzuordnen sind. (Abb. 3b)

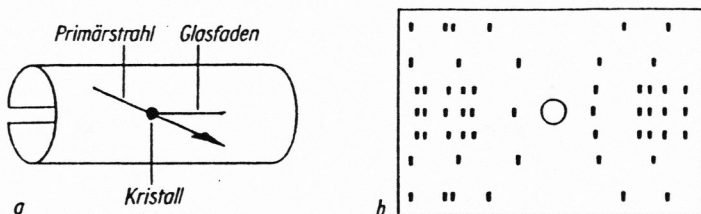


Abb. 3 Versuchsanordnung und Diagramm einer Drehkristallaufnahme

M. Polanyi stellte fest, daß die einzelnen Punkte der Hyperbeln auf Schichtlinien angeordnet sind. Die Schichtlinien ordnen sich symmetrisch um eine Mitte, die Äquator genannt wird. Der Abstand der Schichtlinien vom Äquator steht in einer sehr einfachen Beziehung zum Abstand I der identischen Gitterpunkte. Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen von Polanyi war die Aufstellung der nach ihm benannten Schichtlinienbeziehung, mit der sich der Abstand I der identischen Gitterpunkte, also die Identitätsperiode auf der Faserachse, direkt berechnen läßt.

$$I = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu} \quad \mu = \arctan \frac{e_n}{r}$$

I = Abstand der identischen Gitterpunkte auf der Faserachse

e_n = Abstand der n-ten Schichtlinie vom Äquator

r = Radius der Kamera

λ = Wellenlänge

Polanyi stellte weiter fest, daß das Röntgendiagramm der Cellulose prinzipiell mit einem Drehkristalldiagramm übereinstimmt, daß sich also auch hier Reflexe ergeben, die auf Schichtlinien angeordnet sind. Damit hatte er die Voraussetzung geschaffen, das Röntgendiagramm der Cellulose mathematisch auszuwerten.¹⁰

Aus den normalen Debye-Scherrer-Diagrammen von Cellulose lassen sich die Abstände der ersten fünf bis sechs Schichtlinien vom Äquator mit großer Sicherheit bestimmen. Um für die Berechnung der Identitätsperiode auf der Faserachse noch weitere Schichtlinien heranzuziehen, schlugen M. Polanyi und K. Weissenberg vor, sogenannte "schiefe" Aufnahmen herzustellen.^{10,11} Bei diesen Aufnahmen schließt die Faserachse mit der Durchstrahlrichtung einen spitzen Winkel ein. Somit kommen auch solche Netzebenen zur Reflexion, die bei normalen Aufnahmen nicht beobachtet werden können. Die Berechnung der Identitätsperiode auf der Faserachse erfolgt dabei nach folgender Gleichung:

$$I = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu + \sin \beta}$$

β = Winkel zwischen Faserachse und Durchstrahlrichtung

Es erwies sich jedoch, daß die Interferenzen bei "schiefen" Aufnahmen teilweise zu größeren Segmenten verschmiert waren und sich somit schlecht vermessen ließen.¹²

3. Die Entwicklung des Röntgengoniometers

Eine weitere Verfeinerung der Röntgenstrukturanalyse, die insbesondere für komplizierte Kristallsysteme von Bedeutung ist, stellt das Röntgengoniometer dar, das 1923/24 von K. Weissenberg im KWI für Faserstoffchemie entwickelt wurde. Mit Hilfe dieser Apparatur war es möglich, die einzelnen Schichtlinien in besonderer Weise aufzulösen. Dazu werden alle Schichtlinien einer Drehkristallaufnahme bis auf die zu untersuchende ausgeblendet, wobei parallel zur Kristalldrehung eine Filmtranslation vorgenommen wird. Die Kopplung von Kristalldrehung und Filmtranslation ermöglicht es, daß alle Reflexe einer Schichtlinie, die bei der normalen Drehkristallaufnahme auf einer Geraden lagen, nun auf dem gesamten Film verteilt sind. Mit Hilfe des Weissenbergschen Röntgengoniometers war es erstmals möglich, den Winkelabstand zwischen zwei Netzebenen in einem Kristall zu messen, indem jede Netzebene für sich relativ zu einem festen Koordinatensystem gemessen wird und daraus die Winkel zwischen je zwei Netzebenen berechnet werden.^{13,14} Hochmolekulare organische Verbindungen wurden auf diese Weise erstmals Ende der zwanziger Jahre von Hermann Mark und G. v. Susich im Hauptlabo-

ratorium der IG Farbenindustrie Ludwigshafen genauer untersucht.¹⁵

4. Aufnahmen bei Extrembedingungen

Im KWI für Faserstoffchemie wurden darüber hinaus Röntgenapparaturen entwickelt, die es ermöglichten, Aufnahmen bei sehr niedrigen oder hohen Temperaturen, im Vakuum oder unter sehr hohem Druck vorzunehmen.⁶

Alle genannten Entwicklungen trugen wesentlich dazu bei, daß die Röntgenstrukturanalyse relativ leicht handhabbar wurde und sich Mitte der 20er Jahre zu einer analytischen Standardmethode entwickelte, die auch auf hochmolekulare organische Verbindungen anwendbar war.

Im KWI für Faserstoffchemie wurde die Röntgenstrukturanalyse erstmals zur quantitativen Beschreibung des molekularen Aufbaus hochmolekularer organischer Verbindungen eingesetzt und somit ein wesentlicher Beitrag für die Entwicklung der Strukturvorstellungen über diese Verbindungen geleistet. Den ersten Versuch, das Röntgendiagramm einer hochmolekularen organischen Verbindung mathematisch auszuwerten, d.h. die Bestimmung der Elementarzelle vorzunehmen, wurde von M. Polanyi unternommen. Ihm kommt das Verdienst zu, die Größe der Elementarzelle von Cellulose bereits 1921 relativ genau bestimmt zu haben. M. Polanyi ermittelte folgende Kantenlängen: $a = 8,45 \text{ \AA}$, $b = 10,2 \text{ \AA}$ (Faserachse), $c = 7,9 \text{ \AA}$. Es gelang ihm dabei jedoch nicht, alle beobachteten Interferenzpunkte eindeutig zu erklären, da er das Kristallsystem der Cellulose fälschlicherweise als rhombisch ansah. Aus den Berechnung M. Polanyis folgte, daß die Elementarzelle der Cellulose nur 4 Glucoseeinheiten enthalten kann. M. Polanyi nahm an, daß sich die Cellulose entweder ringförmig aus 4 Glucoseeinheiten aufbaut oder als ein Kettenmolekül aufzufassen ist.¹⁶ Er ging also davon aus, daß die Molekülgröße die Größe der Elementarzelle durchaus überschreiten könne. Diese Annahme fand jedoch kaum Beachtung.

Im KWI für Faserstoffchemie wurden bis Mitte der 20er Jahre neben Cellulose auch andere hochmolekulare organische Verbindungen, wie Seide, Kautschuk, Chitin und Kollagen, eingehend röntgenstrukturanalytisch untersucht.¹⁷ Unter diesen Arbeiten haben die Untersuchungen an Seidenfibroin von Rudolf Brill besondere Bedeutung erlangt.¹⁸ Seidenfibroin war chemisch bereits so weit untersucht, daß festgestellt war, daß diese Verbindung sich aus Aminosäuren aufbaut, die umfangreiche Seitenketten enthalten, wie z.B. Tyrosin. Die von R. Brill ermittelte Elementarzelle war aber eindeutig zu klein, um solche Bausteine enthalten zu können. R. Brill glaubte diesen Sachverhalt nur so erklären zu können, daß Seidenfibroin aus einem Gemisch von Proteinen besteht, aus einer

kristallinen Komponente, die röntgenstrukturanalytisch zu erfassen ist und aus amorphen Proteinen, in denen Tyrosin als Baustein enthalten ist. Aus dieser Schlußfolgerung ist ersichtlich, wie festgefügt die Vorstellung war, daß ein Molekül die Größe der Elementarzelle nicht überschreiten könne. Die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen am Kautschuk erhielten durch die Arbeiten von Johan Katz (Universität Amsterdam) starken Auftrieb. J. Katz konnte 1925 zeigen, daß Kautschuk in gedehnter Form kristallisiert.¹⁹ Daher konnten nun auch von Kautschuk Röntgendiagramme erhalten werden, die ein Linienspektrum erkennen ließen, das nach der Polanyischen Schichtlinienbeziehung ausgewertet werden konnte. Hermann Mark, Mitarbeiter am KWI für Faserstoffchemie, nahm in Zusammenarbeit mit Ernst Alfred Hauser, Leiter des Kolloidchemischen Laboratoriums der Metallgesellschaft-AG Frankfurt/Main, erstmals eine solche mathematische Auswertung vor, wobei für die Identitätsperiode des Kautschuks auf der Faserachse ein Wert von $7,68 \text{ \AA}$ ermittelt wurde.²⁰

Die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an Cellulose, Kautschuk und Seidenfibroin in den 20er Jahren hatten gezeigt, daß die Elementarzelle dieser Verbindungen klein ist. Allgemein wurde dieses Ergebnis dahingehend diskutiert, daß damit das Vorliegen kleiner Moleküle quantitativ bewiesen sei. M. Polanyi hatte zwar 1921 die Auffassung geäußert, daß die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an Cellulose sowohl im Sinne langer Kettenstrukturen als auch im Sinne von kleinen Molekülen gedeutet werden können. Dieses Ergebnis wurde jedoch kaum beachtet. Die röntgenstrukturanalytischen Arbeiten über hochmolekulare organische Verbindungen haben somit eine rasche Durchsetzung der Staudingerschen Strukturvorstellungen über hochmolekulare organische Verbindungen verhindert. Sie haben jedoch eine rege Diskussion zwischen den Vertretern der Staudingerschen Strukturvorstellung und seinen Gegnern in Gang gesetzt und somit wesentlich dazu beigetragen, daß das Makromolekularkonzept tiefgründigen experimentellen Untersuchungen unterzogen und in relativ kurzer Zeit umfangreiches experimentelles Material über hochmolekulare organische Verbindungen vorgelegt wurde. 1926 gelang es schließlich, die Annahme, daß ein Molekül nicht größer als die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Elementarzelle sein könne, zu durchbrechen. Dieses Verdienst kommt H. Mark zu, ebenfalls Mitarbeiter am KWI für Faserstoffchemie. H. Mark machte 1926 auf einer Sondersitzung der Abteilung Chemie während der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf auf der Grundlage umfassender eigener Untersuchungen mit der Methode der Röntgenstrukturanalyse bekannt.²¹ Er zeigte in diesem Zusammenhang, daß die Schärfe der Interferenzerscheinungen mit der Anzahl der bei den Interferenzerscheinungen beteiligten

Elementargebilde korreliert. Je weniger Elementarkörper beteiligt sind, desto weniger scharf sind die Interferenzerscheinungen. Hochmolekulare organische Verbindungen geben unschärfere Interferenzerscheinungen als organische Verbindungen normaler Größe. Das weist auf eine kleine Zahl beteiligter Elementargebilde hin, so daß geschlossen werden konnte, daß das Molekül größer ist als die Elementarzelle. Die Aussage Marks, daß ein Molekül größer sein könne als die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Elementarzelle, stellte einen Durchbruch bei der Interpretation der Röntgendiagramme dar. Denn nun war immerhin nachgewiesen, daß eine kleine Elementarzelle durchaus mit dem Vorliegen großer Moleküle in Einklang stand.

1926 wurden auch in den USA röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an Cellulose vorgenommen, die darauf hindeuteten, daß das Cellulosemolekül die Größe der Elementarzelle überschreitet. Olenus Lee Sponsler und sein Mitarbeiter W.H. Dore (University of California) ermittelten die Größe der Elementarzelle mit $a = 10,80 \text{ \AA}$, $b = 12,20 \text{ \AA}$, $c = 10,25 \text{ \AA}$. Sie zeigten, daß die Glucosereste in der Cellulose zu einem Sechsring geschlossen sind und nahmen an, daß Cellulose sich aus mindestens 8 Glucoseeinheiten aufbaut. Bei der weiteren Interpretation der Ergebnisse unterlief ihnen jedoch ein Fehler. Sie nahmen an, daß die Celluloseketten durch alternierende 1,1- und 4,4-Bindungen zwischen den Glucoseresten charakterisiert seien.⁷² Dieses Ergebnis war aber für Cellulosechemiker unannehmbar, hatten doch die Arbeiten von Karl Freudenberg und Walter Norman Haworth eindeutig gezeigt, daß Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist.^{73,74}

Diese Diskrepanz der Röntgenstrukturanalyse mit den Ergebnissen der organischen Chemie verlangte eine rasche, sorgfältige Nachprüfung. 1927 wurden daher von H. Mark, der inzwischen im Hauptlaboratorium der IG-Farbenindustrie arbeitete und von Kurt Hans Meyer, dem Leiter dieses Laboratoriums, weitere Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse von Cellulose vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten erhärteten die Vorstellung, daß das Röntgendiagramm der Cellulose mit dem Vorliegen großer Moleküle korreliert.⁷⁵ Grundlage dafür war der Vergleich der ermittelten Dimensionen der Elementarzelle mit den Dimensionen, die sich bei der Annahme folgender Vorstellungen über den Molekülbau der Cellulose ergeben.

1. 1 : 5 Ringschluß im Hexose-Baustein
2. 1 : 4 Bindung von Hexose zu Hexose
3. Cellubiosereste sind in Richtung der Faserachse durch glucosidische Sauerstoff-Brücken miteinander verknüpft.

Diese Annahmen standen mit dem Röntgendiagramm in guter Übereinstimmung. 1928 erschienen noch drei weitere Arbeiten von H. Mark und K.H. Meyer über Seidenfibroin, Chitin und Kautschuk, in denen gezeigt wurde, daß die Ergebnisse der

Röntgenstrukturanalyse mit dem Vorliegen großer Kettenmoleküle in Übereinstimmung stehen. ^{76,2128} Somit war es auf der Grundlage der Arbeiten im KWI für Faserstoffchemie gelungen, den Vorbehalt auszuräumen, das Vorliegen einer kleinen Elementarzelle sei mit dem Vorliegen kleiner Moleküle gleichzusetzen. Folglich war ein entscheidendes Kriterium, das gegen die Staudingerschen Strukturvorstellungen über hochmolekulare organische Verbindungen zu sprechen schien, gegenstandslos geworden, so daß sich die Vorstellung von der Existenz riesengroßer, durch Hauptvalenzen gebundener Moleküle in den 30er Jahren allgemein durchsetzen konnte.

- 1 Eine gewisse Ausnahme stellt folgende Arbeit dar:
Herbert Morawetz, *The origins and growth of a science* (New York 1985), S. 70-85
- 2 Vgl. Claus Priesner, H. Staudinger, H. Mark und K.H. Meyer - *Thesen zur Größe und Struktur der Makromoleküle* (Weinheim/Deerfield Beach, Florida/Basel 1980) S. 3-31
- 3 Vgl. ebd. S. 33-49
- 4 Reginald Oliver Herzog, Willi Jancke, "Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose", *Z. f. Physik* 3 (1920), 196-198, 343-348
Reginald Oliver Herzog, Willi Jancke, "Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen", *Ber. dtsh. chem. Ges.* 53(1920), 2162-2164
- 5 Paul Scherrer, *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, hrsg. von Richard Zsigmondy, *Kolloidchemie* (Leipzig 1920), S. 408-409
- 6 Hermann Mark, "Recollections of Dahlem and Ludwigshafen" hrsg. von Peter Paul Ewald, *Fifty years of x-ray diffraction*, (Utrecht 1962), S. 603-607
- 7 Reginald Oliver Herzog, Willi Jancke, "Das Röntgendiagramm der Cellulose", *Z. physik. Chemie* 139(1928), 235-262
- 8 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe* (Leipzig 1930), S. 97-98

- 9 Michael Polanyi, Ernst Schiebold, Karl Weissenberg, "Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens", Z.f. Physik 23(1924), 337-340
- 10 Michael Polanyi, Karl Weissenberg, "Das Röntgen-Faserdiagramm", Z. f. Physik 10(1922), 44-53
- 11 Michael Polanyi, "Das Röntgen-Faserdiagramm", Z.f. Physik 7(1921), S. 149-180
- 12 vgl. Hermann Mark, Physik und Chemie der Cellulose, hrsg. von Reginald Oliver Herzog, Technologie der Textilfasern (Berlin 1932) I. Band, 1. Teil, S. 132-133
- 13 Karl Weissenberg, "Ein neues Röntgengoniometer", Z.f. Physik 23(1924), 229-238
- 14 Johannes Böhm, "Das Weissenbergsche Röntgengoniometer", Z.f. Physik 39(1926), 557-561
- 15 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, Der Aufbau der hochmolekularen organischen Naturstoffe, S. 103-104
- 16 Michael Polanyi, "Die chemische Konstitution der Zellulose", Naturwiss. 9(1921), 288
- 17 Jahresbericht der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft April 1921-Oktober 1922, Oktober 1922-Dezember 1923, Zentrales Staatsarchiv Potsdam, Reichsministerium des Innern Nr. 8970/6 Bl. 304, 335
- 18 Rudolf Brill, "Über Seidenfibroin", Liebigs Ann. Chem. 434(1923), 204-217
- 19 Johan Katz, "Röntgenspektrogramme von Kautschuk bei verschiedenen Dehnungsgraden, Chemiker-Zeitung 49(1925), 353-354
- 20 Ernst Alfred Hauser, Hermann Mark, "Zur Kenntnis der Struktur gedehnter Kautschukproben", Kolloidchemische Beihefte 22(1926), 63-94
- 21 Hermann Mark, "Über die röntgenographische Ermittlung der Struktur organischer besonders hochmolekularer Substanzen", Ber. dtsh. chem. Ges. 59(1926), 2982-3000
- 22 Olenus Lee Sponsler, W.H. Dore, "The structure of ramie cellulose as derived from x-ray data", 174-202, zitiert nach: Chem. Abstracts 21(1927), 3268

- 23 Karl Freudenberg, "Zur Kenntnis der Cellulose", Ber. dtsch. chem. Ges. 54(1921), 767-772
- 24 Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst, "The Constitution of the Disaccharides, Part V. Cellobiose (Cellulose) J. chem. Soc. London 119(1921), 193-201
- 25 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, "Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose", Ber. dtsch. chem. Ges. 61(1928), 593-614
- 26 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, "Über den Aufbau des Seiden-Fibroins", Ber. dtsch. chem. Ges. 61(1928), 1932-1936
- 27 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, "Über den Aufbau des Chitins", Ber. dtsch. chem. Ges. 61(1928), 1936-1939
- 28 Kurt Hans Meyer, Hermann Mark, "Über den Kautschuk", Ber. dtsch. chem. Ges. 61(1928), 1939-1949