

sind wir der Meinung, daß in den Dispersionen der hochmolekularen Substanzen Gruppen oder Bündel von solchen Ketten vorhanden sind. Man hat viele Anzeichen dafür, daß diese Gruppen keine einheitliche Größe besitzen, sondern daß meist ein Aggregationsgleichgewicht vorliegt, so daß Micelle von verschiedener Größe bis herab zu den isolierten Hauptvalenzketten auftreten können. Was man durch osmotische Messungen bestimmen kann, ist aber nicht ohne weiteres als freie Hauptvalenzkette, sondern als ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch aggregierter Fäden anzusprechen. Durch diese Anschauung ist gleichzeitig einer der wichtigsten Punkte in der Beweisführung Staudingers über die Struktur seiner synthetischen, hochmolekularen Verbindungen in Frage gestellt: seine an polymeren Produkten ermittelten „Molekulargewichte“ sind möglicherweise um ein Mehrfaches zu hoch.

Staudinger nimmt an, daß Assoziation zu Molekülgruppen oder Micellen nur bei Seifen bekannt sei, die durch ihren Salzcharakter eine Sonderstellung einnehmen. Wir möchten darauf hinweisen, daß sie bei allen höhermolekularen Verbindungen (Tannin in Wasser, substantiven Farbstoffen, höheren Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren in Phenol, mittleren Fettsäuren in Wasser) nachzuweisen ist. Das Vorliegen von Micellen in Cellulose und anderen organisierten Körpern ist durch verschiedene Methoden — Stäbchendoppelbrechung, Acimuteffekt, Röntgenanalyse — sichergestellt; daß sie in den Dispersionen weitgehend erhalten bleiben können, zeigen Diffusionsmessungen. Wenn Staudinger seinen Eukolloiden, z. B. Kautschuk, die Micellnatur abspricht und bei ihnen das osmotisch wirksame Teilchen dem „Molekül“ (Hauptvalenzkette) gleichsetzt, so räumt er diesen Substanzen eine durch nichts begründete Sonderstellung ein und zerreißt nicht nur den Zusammenhang mit der Kolloidchemie, sondern auch den Zusammenhang mit den niedriger molekularen Verbindungen.

Wir bemerken noch, daß Polanyi<sup>4)</sup> und Herzog<sup>5)</sup> bereits lange vor Staudinger klar ausgesprochen haben, daß ein kleiner Elementarkörper mit langen durch chemische Valenzen gebundenen Ketten vereinbar ist, und daß ebenfalls bereits vorher K. Weißenberg in ausführlichen systematischen Arbeiten die Möglichkeiten solcher Fälle ganz erschöpfend abgehandelt hat. Die auf Veranlassung von Staudinger durchgeführten Röntgenuntersuchungen haben für diese Fälle wohl außerordentlich interessantes, experimentelles Material erbracht, ihre prinzipielle Möglichkeit war aber schon vorher erkannt und in völliger Klarheit ausgesprochen worden.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um festzustellen, daß R. O. Herzog<sup>6)</sup> seine von mir zitierte Äußerung über die kleinen Struktureinheiten später selbst als zu scharf empfunden hat. Er hat bald darauf seine Meinung dahin präzisiert, daß eine Entscheidung, ob die Hauptvalenzen in diesen Fällen über den Elementarkörper tatsächlich hinausgreifen oder nicht, auf Basis des damals vorliegenden Materials noch nicht möglich sei. In dieser Beurteilung der Sachlage stimmen wir mit Herrn Herzog völlig überein.

### Schlußwort.

Von H. Staudinger.

Die Bemerkungen von K. H. Meyer zeigen, daß eine Reihe Mißverständnisse bestehen, die hiermit aufgeklärt werden sollen.

1. Es wurde von mir nicht behauptet, daß K. H. Meyer meine Arbeiten verschweigt, wie aus der Fußnote 3 seiner Entgegnung hervorgehen könnte, sondern ich habe im Gegenteil angenommen, daß er sie als bekannt voraussetzt, und habe meiner Freude darüber Ausdruck gegeben, daß er sich so weitgehend den von mir in Düsseldorf vorgetragenen und in vielen Arbeiten niedergelegten Ansichten anschließt.

2. Durch die Untersuchungen an synthetischem Material, bei den Poly-oxymethylenen und den Poly-styrolen, wurde nämlich zum ersten Male der Bau hochpolymerer Verbindungen

widerspruchsfrei aufgeklärt, und zwar dadurch, daß es hier gelang, Reihen von polymer-homologen Verbindungen aufzufinden und so den Übergang von den niedermolekularen zu den hochmolekularen zu verfolgen und auf diese Art das Bauprinzip letzterer festzustellen. Darauf beruht die Bedeutung dieser Untersuchungen an synthetischem Material.

3. Dadurch wurden zum ersten Male die Anschauungen der älteren organischen Chemie experimentell sichergestellt; ich habe in meinen Arbeiten immer betont, daß ich mich diesen Anschauungen anschließe. Nur war die Konstitutionsaufklärung bei den Naturprodukten bisher nicht einwandfrei durchzuführen. Deshalb konnten auch die schwerwiegenden Einwände von Karrer, Heß, Bergmann und Pummerer gegen die alten Anschauungen solch weitgehende Zustimmung finden.

4. Von einem widerspruchsfreien Beweis für den hochmolekularen Bau der Cellulose und anderer Polysaccharide kann erst die Rede sein, wenn die Beobachtungen von Heß<sup>1)</sup> und vor allem die auffallenden Ergebnisse Bergmanns widerspruchsfrei erklärt sind. Dieser Nachweis ist bis jetzt noch nicht geführt, und darum ist gerade hier der Analogieschluß zu den Poly-oxymethylenen von besonderer Bedeutung.

5. Röntgenometrische Untersuchungen allein können keinen endgültigen Entscheid geben. Die Möglichkeiten eines hochmolekularen Baues der kristallisierten Naturprodukte sind außer von Herzog und Weißenberg auch von J. Katz erörtert worden, ohne daß Klarheit darüber gewonnen wurde.

Durch die Untersuchungen bei den Poly-oxymethylenen wurde zum ersten Male bewiesen, daß große Moleküle ein Kristallgitter aufbauen können. Diese Erfahrungen sind von K. H. Meyer und H. Mark auf den Bau der Cellulose übertragen worden.

6. Assoziationserscheinungen bei Makromolekülen habe ich nicht etwa geleugnet. Ich führe z. B. folgende Stelle an: „Bei den Makromolekülen, wie wir sie beim Kautschuk annehmen müssen, treten wohl die Assoziationserscheinungen besonders stark hervor, und es ist zu prüfen, wie weit auch diese die physikalischen Eigenschaften und die Kolloidnatur (der Hochpolymeren) bedingen.“ Dagegen habe ich darauf hingewiesen, daß die Micellen von Seifen ein anderes Bauprinzip haben, da sie aus heteropolaren Substanzen aufgebaut werden, während die Kautschukmoleküle homöopolar sind.

7. Die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Neigung zu Assoziationen nehmen mit wachsender Molekülgröße zu, wie das Studium der Eigenschaften polymer-homologer Verbindungen zeigte. Nur nehme ich zum Unterschied von K. H. Meyer an, daß Einzelmoleküle die primären Kolloidteilchen der eukolloiden Substanzen darstellen.

8. Das Durchschnittsmolekulargewicht ist nach meinen Arbeiten bei den Kautschukmolekülen viel größer, als es K. H. Meyer annimmt. In den Hauptvalenzketten sind nicht 50–100 Isoprene gebunden, sondern in der Größenordnung etwa 1000. Denn Substanzen, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5000–10 000 haben, zeigen hemikolloiden Charakter, während Kautschuk ein Eukolloid ist.

In der Größe der Hauptvalenzketten, die ich als Moleküle bezeichne, bestehen also bemerkenswerte Differenzen, auf die in einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit eingegangen wird.

### Zu „Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen“.

Von Dr. St. Reiner, Duisburg.

Die Arbeit von P. Günther über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf chemische Systeme möchte ich an Hand meiner vor Jahren durchgeführten Versuche<sup>1)</sup> mit nachstehendem Beitrag ergänzen. Gelegentlich meiner Arbeiten über den Basenaustausch von kristallisierten Zeolithen gegen neutrale Salzlösungen habe ich untersucht, ob Röntgenlicht einen Einfluß auf den Ablauf der Austauschreaktion der Zeolithe hat.

<sup>4)</sup> Naturwiss. 9, 288 [1921].

<sup>5)</sup> Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

<sup>6)</sup> Ich verdanke Herrn R. O. Herzog den freundlichen Hinweis auf die letzte Anmerkung in der Arbeit in der Kolloid-Ztschr. 37, 24, Anmerkung 13 [1924].

<sup>1)</sup> Speziell dessen Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten.

<sup>2)</sup> Kautschuk 1927, 64.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

<sup>4)</sup> Zement 13, 525–527 u. 539–543 [1924].

Hierzu werden 2 g feingepulverter Desmin von Berufford von nachstehender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	58,41%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,81%
CaO . . . . .	8,28%
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,10%
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,27%
H <sub>2</sub> O . . . . .	17,28%
	100,15%

mit 50 ccm der  $n_{10}$ -Lösung verschiedener Salze versetzt und der Bestrahlung durch Röntgenlicht eine Stunde lang ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem offenen Becherglas, das auf einer Bleiplatte aufgestellt war. Der Abstand zwischen Antikathode und Flüssigkeitsspiegel betrug etwa 25 cm. Die Lösung wurde abfiltriert und das Calcium gravimetrisch bestimmt. Das Ergebnis war überraschend: Es gelang nämlich, auf diese Art Metalle in den Desmin einzuführen, mit deren Salzlösungen sonst keine Austauschreaktion<sup>5)</sup> stattfindet. Ein Blindversuch, bei dem Desmin im Wasser der Bestrahlung ausgesetzt wurde, ergab keine Veränderung des Minerals.

<sup>5)</sup> loc. cit.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 21. Mai 1928,

gemeinsam mit dem Nordbayerischen Bezirksverein im Verein deutscher Chemiker.

Vorsitz: R. Pummerer.

L. Kalb, München: „Über den gegenwärtigen Stand der Ligninforschung.“ (Referat fehlt.)

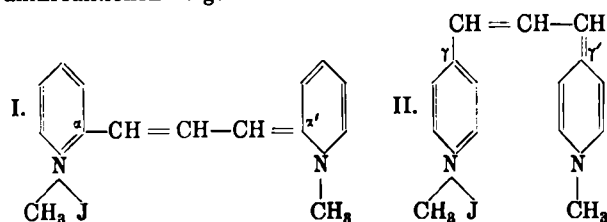
Sitzung am 22. Juni 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

E. Rosenhauer (mit F. Barlet): „Über Carbocyanine der Pyridinreihe.“

Vortr. berichtet über die Synthese der bis jetzt noch unbekannten Carbopyridincyanine. Es wurde im Prinzip nach dem Höchster Patent (D.R.P. 172 118, Kl. 22e; Friedl. VIII, 533) für die Gewinnung von Carbochinocyaninen verfahren, nach dem 2 Mol.  $\alpha$ -( $\gamma$ -Methylchinolinjodalkylat in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd (Chloroform, Bromoform, Jodoform) bei Gegenwart von 1 Mol. alkoholischer Kalilauge einige Stunden zum Sieden erhitzt werden. Bei der Darstellung der Carbopyridincyanine muß diese Vorschrift abgeändert werden. Man arbeitet in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß an alkoholischem Kali und Chloroform und führt die stürmische Reaktion durch starkes Erhitzen auf dem Drahtnetz während einiger Minuten zu Ende. (Das in neuerer Zeit von W. König angegebene Verfahren zur Darstellung von Carbocyaninen<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -( $\gamma$ -Methylcyclammoniumjodiden und Orthoameisenester, das sonst sehr gute Ausbeuten liefert, führte auch hier zum Ziel, doch sind die Ausbeuten sehr schlecht.)

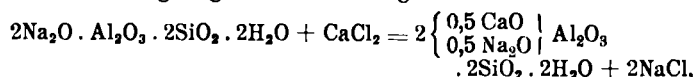
Man erhält so aus  $\alpha$ -Picolinjodmethylat das in schönen stahlblauen Nadeln kristallisierende N,N'-Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -carbopyridincyaninjodid (I), das mit fuchsinroter Farbe in Lösung geht und alle charakteristischen Cyaninreaktionen zeigt.



<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3293; 57, 684; Journ. prakt. Chem. 109, 326.

Zur Kontrolle über den Verlauf der Reaktion wurden einige Bodenkörper analysiert, die den erfolgten Basenaustausch bestätigt haben. Auch der Einfluß der Bestrahlungszeit wurde untersucht, aber eine nennenswerte Zunahme an CaO konnte trotz Erhöhung der Bestrahlungszeit nicht festgestellt werden; es scheint also, daß die Reaktion ganz plötzlich vor sich geht und nach erfolgter Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Salzlösung und Desmin eintritt. Man hat hier zweifelsohne ebenfalls mit einer zerstörenden Wirksamkeit bewegter Elektronen auf komplizierte Moleküle zu tun.

Während ein gewöhnlicher Basenaustausch zwischen Zeolith und Salzlösung folgendermaßen dargestellt werden kann:



wodurch ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, so wird der Basenaustausch durch Einwirkung von Röntgenstrahlen wahrscheinlich durch Bombardement bewirkt, zumal in das Zeolithskelett Metalle hineinwandern, die sonst von ihm nicht aufgenommen werden. Das Gesetz der Massenwirkung kommt dabei wahrscheinlich nicht in Betracht. Vielleicht wird es P. Günther möglich sein, gelegentlich solche Basenaustauschversuche aufzunehmen, da ich mich heute mit Problemen ganz anderer Natur beschäftigt.

Aus  $\gamma$ -Picolinjodmethylat läßt sich ebenso glatt das N,N'-Dimethyl- $\gamma,\gamma'$ -carbopyridincyaninjodid (II) gewinnen, das in prächtigen grünblauen Prismen kristallisiert; die Lösungsfarbe ist blau. Auch diese Verbindung hat die typischen Cyanineigenschaften.

Die Darstellung von  $\alpha,\gamma$ -Carbopyridincyaninen wurde ebenfalls versucht. Symmetrisches Collidinjodmethylat lieferte ein Farbstoffgemenge, aus dem zwei kristallisierte Cyanine (Lösungsfarbe rotviolett bzw. violett) isoliert werden konnten. Die nähere Untersuchung und Konstitutionsaufklärung dieser Collidincyanine ist im Gange. —

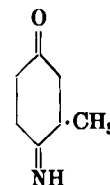
G. Scheibe: „Übergänge zwischen verschiedenen Bindungsarten auf Grund der Lichtabsorption im gelösten und kondensierten Zustand.“ (Referat s. Ztschr. angew. Chem. 1928, Seite 884.)

Sitzung am 23. November 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

F. Henrich: „Über Chinonmonimine.“

Vortr. demonstrierte an der Hand einer Reihe von Versuchen Darstellung und Eigenschaften von Chinonmonimin. Er zeigt, daß das einfachste Chinonmonimin in einer Lösung von gut getrocknetem Äther einige Tage lang beständig ist. Bei Versuchen aber, es in festem Zustand darzustellen, zersetzt es sich sehr bald. Eines seiner Homologen ist dagegen auch in



festem Zustand so beständig, daß es umkristallisiert mehrere Tage lang unverändert aufbewahrt werden kann. Eine ähnliche, z. T. noch größere Beständigkeit zeigen Chinonmonimine aus Monaminen des Orcinmonomethyläthers, die zudem eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit besitzen. —

A. Rieche: „Methyläthylperoxyd und refraktometrische Untersuchungen an Alkylperoxyden.“ (Versuche mit F. Hitz.)

Methyläthylperoxyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{OO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  wird durch Methylieren von Monoäthylhydroperoxyd mit Dimethylsulfat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 40° und spez. Gewicht 0,8337 bei 17° erhalten. Es explodiert im flüssigen wie im dampfförmigen Zustand auf Stoß und beim Erhitzen. Wie die anderen Alkylperoxyde, zeigt es auffallend geringe Oxydationswirkungen. Mit allen seinen Eigenschaften steht es zwischen Dimethylperoxyd<sup>2)</sup> und Diäthylperoxyd<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 951.

<sup>3)</sup> Bayer u. Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3387.