

schwach gelben Stäbchen vom Schmp. 118—119° erhalten. Der Vergleich durch Mischprobe und Eigenschaften ergab die Identität mit der durch Abbau erhaltenen Substanz.

0.1853 g Sbst.: 10.1 ccm N (13°, 744 mm).

$C_6H_4O_3NBr$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.30.

325. C. F. Cross und E. J. Bevan: Das Molekular- und das Lösungsvolumen von kolloidalen Kohlehydraten.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

Das Problem, die molekulare Konstitution von komplexen Verbindungen, wie z. B. Stärke und Cellulose, aufzuklären, stellt, der allgemeinen Anschauung entsprechend, seiner Lösung ganz besondere Schwierigkeiten entgegen. Sieht man hierbei von jeglicher Hypothese ab, so muß man zugeben, daß hier die noch am ehesten Erfolg versprechenden Untersuchungsmethoden in der experimentellen Festlegung solcher Konstanten bestehen dürften, die sich in naher Beziehung zu Größen befinden, welche sicherlich molekularer Natur sind; Schlußfolgerungen in Bezug auf die exakte Definition der betreffenden Beziehung werden dagegen am besten noch bis auf weiteres verschoben.

Wir können es jetzt als bereits feststehend betrachten, daß solche fundamentalen Beziehungen, wie das spezifische Volumen, durch die Konstitution und den Molekularzustand bestimmt werden und auch in gewisser Verwandtschaft zu derjenigen Größe stehen, die wir als die »reagierende Einheit« auffassen, nämlich das chemische Molekül.

In der Stärke und der Cellulose haben wir als »reagierende Einheit« den Komplex $C_6H_{10}O_5$ — bzw. im Sinne der herrschenden Anschauung ein Multiplum oder Polymeres dieses »Einheits-Moleküls« — anzusehen.

Wenn man die Grenzen des experimentell Festgestellten streng innehält, lassen sich die synthetischen Reaktionen der in Rede stehenden Substanzen sämtlich gut mit dieser Formel in Einklang bringen. Zieht man aber andererseits die Hydrolyse der Stärke und im logischen Zusammenhang hiermit auch die Vorgänge in Betracht, die sich abspielen, wenn man die Cellulose durch hydrolytisch wirkende Mittel in Lösung bringt, so scheint es, als ob man es hierbei mit hochkomplexen Molekülen zu tun hätte, und dementsprechend sind dann auch Formeln von so extremen Dimensionen wie $(C_6H_{10}O_5)_{36}$ vorgeschlagen worden, mit deren Hilfe man die Gesamtheit der sich

bei diesen Vorgängen ergebenden Produkte zusammenfassen und erklären wollte.

Eine Bestätigung dieser Größen scheinen einige Beobachter in gewissen physikalischen Konstanten zu finden, wie beispielsweise in den Zahlen für den osmotischen Druck, somit also in den Siede- und den Gefrierpunkten der Lösungen, ohne weiter danach zu fragen, ob die osmotischen Methoden auch auf kolloidale Lösungen anwendbar sind.

Wir möchten jedoch auf diesen strittigen Punkt an dieser Stelle nicht weiter eingehen, damit jeder Anlaß zu Kontroversen vermieden bleibt, und uns deshalb auf das rein experimentell zu behandelnde Gebiet des spezifischen Volumens zurückbegeben, das von den Bearbeitern der kolloidalen Kohlehydrate bisher anscheinend etwas vernachlässigt worden ist.

In Bezug auf das Folgende setzen wir voraus, daß die Leser dieser Mitteilung mit den Anschauungen vertraut sind, welche I. Traube in einer Reihe von interessanten Abhandlungen über Molekularvolumen und molekulares Lösungsvolumen entwickelt hat¹⁾.

Wir möchten uns hierbei der auch von Traube selbst geäußerten Auffassung anschließen, daß die Beziehungen, soweit sie hier in Betracht kommen, bis jetzt keine andere als lediglich empirische Bedeutung haben.

Nichtsdestoweniger muß zugegeben werden, daß die schon aufgefundenen empirischen Beziehungen in überraschend großem Umfange allgemeine Geltung besitzen, und daß sie auch die Verheißung in sich tragen, uns eine weit genauere Kenntnis des Zustands der Moleküle zu verschaffen, sobald sie durch weitere experimentelle Resultate und kritische Deduktionen vervollständigt sein werden.

Indem wir uns der Methode Traubes bedienen und die Dichtezahlen zur Aufklärung von Konstitutionsfragen, wie auch des Molekularzustandes verwenden, wollen wir zunächst aus einander setzen, was bis jetzt in dieser Hinsicht in Bezug auf die Stärke bekannt ist.

Feste (wasserfreie) Stärke hat eine Dichte von 1.654, woraus sich das Gramm-Molekularvolumen zu 98.5 ergibt.

Lösliche Stärke ist besonders sorgfältig von Brown und Morris²⁾, ferner von Millar³⁾ untersucht worden, die sie zur Basis und zum Ausgangspunkt für ihre erschöpfenden Arbeiten über die hydrolytische Lösung der Stärke unter Bildung von Maltose machten.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 410 [1895]; Ann. d. Chem. **290**, 43 [1896].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 1997. ³⁾ Journ. Chem. Soc. **72**. 193.

Aus ihren Zahlen ergibt sich der Wert 92.6—93.3 als das molekulare Lösungsvolumen der »löslichen Stärke«. Berechnen wir nun andererseits mit Hilfe der von Traube ermittelten Konstanten das molekulare Lösungsvolumen für die empirische Einheitsformel $C_6H_{10}O_5$, wobei wir voraussetzen, daß von den 5 Sauerstoffatomen drei in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind, während eines als Carbonyl-Sauerstoff und das letzte ätherartig gebunden anzunehmen ist, so finden wir:

C_6	59.4
H_{10}	31.0
$O_3(OH)$	1.2
$O_1(CO)$	5.5
$O_1(.O.)$	5.5

102.6.

Hierzu ist dann noch die Konstante für das Kovolumen mit 12.4 hinzu zu addieren, so daß wir zu dem Wert 115 kommen, der eine ganz ungewöhnlich große Abweichung von dem tatsächlich beobachteten Volumen darstellt. Es ist dies ein Punkt, der bisher anscheinend stets übersehen worden ist, der aber eine kritische Betrachtung verdient.

Bei seiner Gegenüberstellung der beobachteten und der berechneten Lösungsvolumina der Monosen und Biosen, im besonderen solcher, die man mit einer Aldehyd-Carbonylgruppe zu formulieren pflegt, hat Traube bereits darauf hingewiesen, daß hier die Abweichungen von einer solchen Größe sind, daß sie mit der Aldehydformel unvereinbar erscheinen; er nimmt deshalb an, daß in den Lösungen der betreffenden Substanzen die CHO-Gruppe gar nicht mehr in der gewöhnlichen Form, sondern hydratisiert in Gestalt des Komplexes $.CH(OH)_2$ vorhanden ist, wodurch sich das Volumen dann um $5.5 - 2 \times 0.4 = 4.7$ reduziert. Aber selbst wenn wir auch in der Stärke das Minimalvolumen von 0.4 für die sämtlichen 5 Sauerstoffatome in Rechnung setzen, so kommen wir doch nur zu der Zahl 111, die noch immer ungewöhnlich stark von dem Mittelwert ca. 93 abweicht, wie er sich aus den tatsächlich vorliegenden experimentellen Bestimmungen ergibt.

Feste (wasserfreie) Stärke mit einer Dichte von 1.650 stellt ein Molekularvolumen von 98.2 dar, und wenn auch die Stärke nicht vollkommen der Definition einer »homogenen Substanz« entspricht, wie sie Traube in seiner kritischen Auseinandersetzung gegeben hat, so verdient doch die empirisch gefundene Tatsache unsere Beachtung.

Auch diese Zahl weicht ganz ungewöhnlich stark und in durchaus anomaler Weise von den einheitlichen Beziehungen ab, die sich

nach Traube¹⁾ für eine sehr große Zahl von organischen Verbindungen ergeben haben.

Falls eine homogene Substanz vorliegt, nimmt die Formel für die Berechnung des Volumens folgende Gestalt an:

$$\Sigma nC + 12.4 + \frac{13.5}{A},$$

in welcher A den Assoziationsfaktor darstellt, der nun noch weiter den Wert 111 erhöht, welchen wir oben als äußerstes Minimum für das molekulare Lösungsvolumen der wasserfreien Stärke berechnet haben.

Die hier zutage tretende Anomalie ist so auffällig, daß sie es verdient, zum Ausgangspunkt von Untersuchungen gemacht zu werden, die sich auf die fundamentalen Beziehungen in der Gruppe der hier behandelten Verbindungen beziehen.

Wir wollen nun zunächst die entsprechenden Zahlen für eine Reihe von Kohlehydraten zusammenstellen, die wir der schon zitierten Abhandlung von Traube entnehmen.

		Lösungsvolumen:	
		Ber.	
		Gef.	$\Sigma nC + 12.4$
Pentosen:	Xylose	96.4	} 100.0
	Arabinose	93.2	
Hexosen:	Dextrose	112.0	} 116.5
	Lävulose	111.0	
	Galaktose	110.0	
Biosen:	Rohrzucker	210.0	} 208.9
	Milchzucker	205.0	
	Maltose	205.0	
Cyclosen:	Quercit	105.5	111.0
	Inosit	99.5	111.4.

In dieser Zusammenstellung sind die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für das Volumen durchgängig größer als 1—2 Einheiten, wie man dies bei der Mehrzahl der in dieser Richtung geprüften Verbindungen findet.

Bei den in der obigen Tabelle vereinigten Kohlehydraten ist — mit Ausnahme des Rohrzuckers — das beobachtete Volumen stets kleiner als das berechnete; bei den Monosen können wir hierfür die auch von Traube gemachte Annahme gelten lassen, daß die charakteristische CO-Gruppe in den Lösungen wieder in hydratischer Form als .CH(OH)_2 vorhanden ist. Andererseits haben wir bei den Cyclosen in der ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome eine in

¹⁾ Ann. d. Chem. **290**, 43—122.

der besonderen Konstitution dieser Verbindungen noch besser begründete Erklärung für das Zurückstehen des gefundenen hinter dem berechneten Wert; denn Traube hat an den Beispielen Benzol, Naphthalin, Anthracen und Hexanäthylen nachgewiesen, daß die cyclische Konstitution ein Dekrement im Volumen von 8.1 Einheiten für jeden Ring zur Folge hat. Auch der Furfurolring bedingt in ähnlicher Weise eine Abnahme des Volumens um 6.8 Einheiten.

Wenn wir nun diese Betrachtungen auf die Stärke übertragen, so läßt sich erwarten, daß diese Substanz, sobald sie in Form der »löslichen Stärke« in Lösung geht, durch ausgedehnte Ringbildungen in hohem Maße verändert und in ihrer Konstitution kompliziert wird. Und das Gleiche mag dann auch für die feste Stärke in Bezug auf die beobachteten Volumina zutreffen.

Es ist nun nicht unsere Absicht, diese Hypothese hier ausführlicher zu diskutieren, vielmehr genügt es uns, sie als geeigneten Ausgangspunkt für spätere kritische Untersuchungen zu kennzeichnen. Wie wir bereits weiter oben betonen, möchten wir Schlußfolgerungen aber erst dann ziehen, wenn sich weiteres experimentelles Material angesammelt hat. Wir beschränken uns deshalb auf den Hinweis, daß diese Hypothese ein weites Feld für die experimentelle Arbeit eröffnet, bei dessen Bearbeitung die Chemiker in verschiedenen Richtungen mitwirken können.

Bei der Cellulose ist die Sachlage eine noch kompliziertere, besonders mit Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei der Ermittlung des Lösungsvolumens dieser Substanz darbieten.

Wir können annehmen, daß die strukturlosen amorphen Formen, die aus den Lösungen von Cellulosederivaten erhalten werden, noch in einer nahen Annäherung den tatsächlichen Zustand widerspiegeln, in welchem sich die gelöste Cellulose befindet, und die Dichtebestimmungen gaben dann auch Zahlen, welche den bei der Stärke erhaltenen recht ähnlich sind.

Das Volumen der Cellulose in diesem Zustande eines homogenen, strukturlosen, festen Körpers ist deshalb wiederum erheblich kleiner, als sich für eine polymerisierte Dextrose oder ein Hexoseanhydrid berechnen würde.

In unseren »Untersuchungen über Cellulose« I und II haben wir bereits eine Anzahl von Gründen dafür geltend gemacht, daß die landläufigen Ansichten über die Konstitution dieser natürlichen strukturlosen Kolloide einer Revision unterzogen werden müssen; gleichzeitig brachten wir eine cyclische Formel mit C_6 als »typische Einheit« in Vorschlag und wiesen darauf hin, daß diese »Einheits-Moleküle« sich bei der Cellulose zu Gruppen C_6-C_6 zusammenge-

geschlossen haben könnten. Diese Hypothese steht auch im Einklang mit den anomalen Beziehungen, die hier in Bezug auf das Volumen zu erkennen sind.

In einer »Untersuchungen über Baumwolle und nitrierte Baumwolle« betitelten Arbeit von H. de Moseenthal¹⁾ findet sich nun eine sehr wichtige experimentelle Stütze für unsere Untersuchung, und zwar in den sehr sorgfältig durchgeführten Bestimmungen der Dichte von Lösungen gewisser Cellulosederivate.

Wir haben einige der betreffenden Konstanten nachgerechnet und fanden hierbei, daß ein Dinitrat in Acetonlösung 8.1 ccm pro Gramm-Molekül des Nitrats, und ein Nitrat mit 13.2% Stickstoff 10.2 ccm pro Gramm-Molekül einbüßt.

Bei dem gleichen Ester stellten wir fest, daß die nach einander in das Molekül eingeführten Nitrogruppen immer ein gleiches molekulares Volumen einnehmen, und zwar von 26.8 ccm, während die Nitrate von anderen Verbindungen mit Alkoholcharakter, z. B. des Glycerins, eine Verminderung des Volumens der Nitrogruppe von der ersten bis zur dritten erkennen lassen.

Möglicherweise finden diese Erscheinungen darin eine Erklärung, daß sich auch in diesen Fällen Kohlenstoffringe öffnen und schließen.

Die Zahlen von Moseenthal sind allerdings noch nicht genügend erklärt, als daß sie uns schon jetzt in den Stand setzten, irgendwelche positiven Schlußfolgerungen in dieser Richtung zu ziehen, aber seine Beobachtungen können doch als Beispiel dienen für die Art der weiteren Untersuchung, die noch notwendig ist, und die wir auch bereits in Angriff genommen haben.

Wir beabsichtigen, das Volumen der Cellulose in Kupfer-Ammoniaklösung zu ermitteln, und ferner die Dichte der mercerisierten Cellulosen möglichst genau zu bestimmen; auch mit den Produkten der Einwirkung von Säuren, die gewöhnlich »Hydrocellulosen« genannt werden, wollen wir uns beschäftigen. Schließlich sollen unsere Studien dann noch auf die Lignocellulosen und ähnliche Stoffe ausgedehnt werden.

Die Sammlung des zur Prüfung unserer Hypothese notwendigen experimentellen Materials wird noch eine ziemlich erhebliche Menge Zeit in Anspruch nehmen. Wir hielten es aber für angezeigt, mit dieser vorläufigen Mitteilung schon jetzt an die Öffentlichkeit zu treten, da wir nicht den Anspruch erheben können, ein so weites Feld allein für uns zu reservieren; vielmehr glauben wir, daß die voranstehenden Mitteilungen unsere Fachgenossen dazu anregen könnten, ähnliche Untersuchungen in Erwägung zu ziehen.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Industr. **26**, 443 [1907]. — Ztschr. f. angew. Chem. **26**, 1970 [1907].

Hr. Prof. I. Traube hatte sich auf Grund einer brieflichen Verabredung freundlichst bereit erklärt, unsere zur Publikation bestimmte Mitteilung einer kritischen Durchsicht zu unterziehen; er hat dann die Liebeshwürdigkeit gehabt, uns die nachstehende »Anmerkung« zu unserer Arbeit für die Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen.

Anmerkung des Hrn. Prof. I. Traube.

Ich gestatte mir in Bezug auf meine von den HHrn. Cross und Bevan hier benutzte Methode der Molekulargewichts- und Konstitutionsbestimmung Folgendes zu bemerken:

Die Atomvolumina und Kovolumina wurden von mir nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt:

1) Nach der Methode von Kopp durch Vergleich der Molekularvolumina und molekularen Lösungsvolumina homologer und sonstiger verwandter Verbindungen¹⁾.

2) Mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals, indem ich aus den für zwei Temperaturen beobachteten Volumenwerten die Konstanten b , das ist die Summe der Atomvolumina, und damit auch das Kovolumen $v-b$ berechnete.

Die erstere Methode, deren sich hier die HHrn. Cross und Bevan bedienen, führt unter anderem zu dem Ergebnis, daß die Kovolumina in wäßriger Lösung pro Mol gleich groß sind. Dagegen führt die zweite Methode, welche theoretisch weit zuverlässiger, aber in konstitutioneller Hinsicht weniger verwertbar ist, zu dem abweichenden Ergebnis, daß die molekularen Kovolumina in wäßriger Lösung nicht gleich groß sind, sondern von dem Haftdrucke des betreffenden Stoffes in Wasser abhängen²⁾. Ich möchte daher hier betonen, daß die von den HHrn. Cross und Bevan angewandte Methode nur empirische Bedeutung besitzt; aber dies hindert nicht, daß dieselbe für Zwecke der Konstitutionsbestimmung in wertvollster Weise verwendet werden kann, wie ich das in meinen Arbeiten hinlänglich gezeigt habe. Ich bin mit den HHrn. Cross und Bevan durchaus der Ansicht, daß die geringen Volumenwerte der löslichen Stärke und Cellulose höchst auffallend sind, und wie ich den betreffenden Herren schrieb, weiß ich keine andere Deutung als die Annahme von Ringbildungen. Auch bin ich ganz der Meinung der HHrn. Cross und Bevan, daß die Moleküle der gelösten Stärke und Cellulose bei weitem nicht so groß sind, wie dieselben bisher angenommen wurden. Die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen kolloidaler Stoffe halte ich für absolut verwerflich.

I. Traube.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Phys. (4) **5**, 548 [1901].

²⁾ Vergl. Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **10**, 922 [1908].