

Mit anderen Worten: die Oxydationsgeschwindigkeit sinkt durch die Anwesenheit von Kohlenoxyd auf etwa 5% des Betrages in einem kohlenoxydfreien Gasgemisch gleicher Sauerstoff-Konzentration.

In dem Versuch der Tabelle 2 hemmt Kohlenoxyd die Oxydation des Leuko-thionins, dem kein Kupfer zugesetzt ist. Der folgende Versuch (Tabelle 3) zeigt, daß Kohlenoxyd auch die Wirkung des zugesetzten Kupfers hemmt.

Tabelle 3.

Temp. 20°, je 2.0 mg Leuko-thionin und 0.001 mg Kupfer zugesetzt.

Gasraum	Luft	80% CO, 20% O <sub>2</sub>
ccm Sauerstoff nach 3 Minut.	35	1

Zu der Tabelle ist zu bemerken: 1) daß der Sauerstoff-Verbrauch in Luft im wesentlichen auf der Wirkung des zugesetzten Kupfers beruht (ohne Kupfer-Zusatz beträgt der Sauerstoff-Verbrauch nach Tabelle 1 in 3 Min. 4 cmm), 2) daß der Sauerstoff-Verbrauch in kohlenoxyd-haltigem Gas aus den Werten für längere Beobachtungsdauer (nach 30 Min.: 9 cmm) errechnet ist.

Ganz entsprechend verliefen die Versuche mit Leuko-methylenblau, d. h. Kupfermengen, wie sie in den Laboratoriums-Reagenzien als Verunreinigungen vorkommen, beschleunigen die Oxydation außerordentlich. Kohlenoxyd hemmt sowohl die Oxydation des scheinbar reinen Präparats als auch die Wirkung des zugesetzten Kupfers.

Die Versuche wurden auf Veranlassung von Hrn. Warburg ausgeführt. Sie zeigen, daß unter den Bedingungen meiner Versuche weder Leuko-methylenblau noch Leuko-thionin autoxydabel sind. Spuren von Kupfer, wie sie als Verunreinigungen vorkommen und nicht entfernt werden können ( $\sim \frac{1}{100000}$  mg/ccm) sind durch ihre katalytische Wirkung imstande, die noch gefundene Rest-Oxydation hervorzurufen.

## 287. K. Hess, K. Dziengel und H. Maass: Zur Kenntnis der Einwirkung von Hypojodit-Lösung auf Cellulose-Präparate.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Juni 1930.)

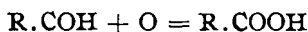
M. Bergmann und H. Machemer<sup>1)</sup> geben ein Verfahren zur Bestimmung der mittleren Molekülgröße von Cellulose-Präparaten an, das darauf beruht, daß diese der oxydierenden Wirkung einer  $n/_{10}$ -Hypoiodit-Lösung ausgesetzt werden. Es wird angenommen, daß der Jodverbrauch (ccm  $n/_{10}$ -Jodlösung/1 g Sbst. = Jodzahl) der Oxydation der Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe am endständigen Glucose-Glied einer Hauptvalenzkette entspricht, so daß die Jodzahl ohne weiteres zur Bestimmung der Molekülgröße benutzt werden kann.

Wir weisen darauf hin, daß für diese Art der Molekülgrößen-Bestimmung eine wichtige Voraussetzung die Einheitlichkeit der Präparate ist. Für die in Frage stehenden Cellulose-Präparate ist diese Voraussetzung

<sup>1)</sup> B. 63, 316 [1930].

nicht ohne weiteres gegeben, da diese Präparate Mischungen aus reduzierenden und nicht reduzierenden Bestandteilen sein können, indem sie u. a. Cellobiose hartnäckig zurückhalten<sup>2)</sup>). In diesem Fall würde die Jodzahl ein Mischungsverhältnis und keine Molekülgröße zum Ausdruck bringen.

Man begegnet großen Schwierigkeiten, um die Grundlagen des Verfahrens für die in Frage stehenden Objekte sicherzustellen. Da ihre Konstitution unbekannt ist, ist man darauf angewiesen, eine Reihe von Voraussetzungen hinzunehmen, deren Richtigkeit nur schwer nachgeprüft werden kann. Im Gegensatz zu den von Bergmann und Machemer zum bestätigenden Vergleich herangezogenen Zuckern handelt es sich bei der Einwirkung der Jodlösung auf Cellulose-Präparate nicht um eine homogene, sondern um eine heterogene Reaktion. Infolgedessen vermittelt die gefundene Jodzahl nur unter der weiteren Voraussetzung eine Molekülgröße, daß der Bodenkörper bzw. bei weitergehender Zerteilung unter Umständen eine kolloid-disperse Phase mit dem Reagens molekular nach dem von Bergmann und Machemer angegebenen stöchiometrischen Verhältnis im Sinne der Gleichung



quantitativ durchreagiert. Eine derartige Reaktionsweise ist nach anderen Beobachtungen nicht wahrscheinlich.

W. Weltzien und K. Nakamura<sup>3)</sup> haben für Cellulose-Präparate die Möglichkeit der Verwertung der Kupferzahl für Konstitutionsfragen durch die Feststellung ausschließen müssen, daß diese vom Verteilungsgrad der Cellulose in der Kupferlösung abhängt. Diese Reaktion ist eine Oberflächenreaktion, die in ihrem Verlauf der Wirkung alkalischer Kupferlösung auf einfache Zucker nicht an die Seite gestellt werden kann<sup>4)</sup>). Diese Schwierigkeit für die Beurteilung der Kupferzahl hat uns zu einer Nachprüfung der Verhältnisse bei der Jodzahl-Bestimmung veranlaßt, für die deshalb mit ähnlichen Störungen gerechnet werden muß, weil sie ähnlich wie die Kupferzahl-Bestimmung auf einer Oxydation der Cellulose in alkalischem Medium beruht.

Aus Tabelle 1 ist zunächst ein Einfluß der Zeit auf die Jodzahl unter den von Bergmann und Machemer angegebenen Bedingungen zu entnehmen.

Das verwendete Kohlenhydrat-acetat (Biosan-acetat nach Hess und Friese) zeigte den Schmp. von 260–270°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16.0^{\circ}$  und einen Essigsäure-Gehalt von 62.32%. Es wurde mit 2-n. methylalkoholischer Natronlauge wie üblich verseift, Aschengehalt des Verseifungsproduktes 0.1%.

<sup>2)</sup> K. Hess, B. 62, 926 [1929]; und frühere Mitteilungen; K. Freudenberg, Naturwiss. 17, 959 [1929].

<sup>3)</sup> A. 440, 294 [1924].

<sup>4)</sup> Aus diesem Grunde muß auch der Auffassung von K. Freudenberg (B. 62, 385, 3082 [1929]) erneut widersprochen werden (vergl. dazu K. Hess, B. 62, 927 [1929]). der der Kupferzahl-Bestimmung zur Ermittlung der Gliederzahl der Glucose-Ketten „im Gegensatz zu K. Hess die größte Bedeutung“ beimißt. Nach einer neueren Bemerkung (B. 63, 1512 [1930]) scheint auch dieser Forscher jetzt an einer weitergehenden Bedeutung der Kupferzahl zu zweifeln.

Tabelle 1.

Wechselnde Einwirkungsdauer der Jod-Alkali-Lösung.

Nr.	g Kohlenhydrat	Vorlage <sup>5)</sup>		Zeit	ccm $n_{10}$ -Jodverbrauch	Jodzahl
		ccm $n_{10}$ -Jodlösung	ccm $n_{10}$ -NaOH			
1	1.0003	65	370	20 Min.	3.73	<b>3.73</b>
2	1.0010	65	370	2 Std.	5.10	<b>5.09</b>
3	1.0012	65	370	4 „	5.50	<b>5.94</b>
4	1.0011	65	370	8 „	6.10	<b>6.09</b>
5	1.0015	65	370	16 „	6.95	<b>6.94</b>

Da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht auf den Vergleich verschiedenartiger Präparate ankam, wurde dasselbe Präparat auch für die in Tabelle 2 und 3 sowie in Anm. 5 wiedergegebenen Versuche benutzt. Nur die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche, die unmittelbar am Acetat ausgeführt wurden, wurden mit einem anderen Präparat durchgeführt. Die Eigenschaften dieser Präparate (vergl. auch S. 1926) zeigen, daß es sich um ähnliche Präparate handelt, wie sie Bergmann und Machemer benutzt haben<sup>6)</sup>. In allen Fällen wurde das der Titration zu unterwerfende Präparat durch 5-stdg. starkes Schütteln in Wasser mit Glasperlen in einen möglichst gleichmäßigen Verteilungszustand gebracht.

Der Zeiteinfluß kann so gedeutet werden, daß die Jodzahl von der Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens in das Korn-Innere bzw. in das Innere der Kolloidteilchens abhängt. In diesem Fall entsprächen die nach 20 Min. beobachteten Jodzahlen zu großen Molekulargewichten. Andererseits kann der Zeiteinfluß so gedeutet werden, daß neben der obigen Gleichung entsprechenden Reaktion eine zweite Jod verbrauchende Reaktion einhergeht. Unter diesen Umständen wäre dann die von Bergmann und Machemer eingehaltene Reaktionsdauer von 20 Min. willkürlich gewählt und das angenommene stöchiometrische Verhältnis für eine Ermittlung der Molekülgröße unbrauchbar.

Die Undurchsichtigkeit der Reaktionsverhältnisse kommt noch stärker zum Ausdruck, wenn man den Bodenkörper nach der Jodzahl-Bestimmung von der Titrierflüssigkeit abtrennt, sorgfältig mit Wasser auswäscht und einer in gleicher Weise mehrmals wiederholten Einwirkung der alkalischen Jodlösung unterwirft. Wäre im Sinne der Autoren eine hochmolekulare Gluconsäure als ein reales Endprodukt der Reaktion entstanden, so sollte bei einer unter denselben Bedingungen durchgeführten erneuten Einwirkung des Reagens kein Jod mehr verbraucht werden.

<sup>5)</sup> Das Verhältnis des Volumens  $n_{10}$ -Jodlösung zur angewandten Substanzmenge ist innerhalb gewisser Grenzen auf die Jodzahl ohne erkennbaren Einfluß: 1.0000 g Kohlenhydrat, 300 ccm  $n_{10}$ -NaOH, 20 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung, 3.70 ccm Jodverbrauch: Jodzahl 3.70. 1.0002 g desselben Präparates, 300 ccm  $n_{10}$ -NaOH, 200 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung, 3.77 ccm Jodverbrauch: Jodzahl 3.77.

<sup>6)</sup> Wir halten es für möglich und werden darüber demnächst ausführlich zu berichten haben, daß die von den HHrn. Bergmann u. Machemer benutzten Präparate ähnlich wie die früher von Hess u. Friese sowie auch von Bergmann u. Knehe beschrieben noch gewisse Mengen, infolge acetolytischer Wirkung entstandener Zucker enthalten.

In Tabelle 2 sind die Jodzahlen zusammengestellt, die erhalten werden, wenn man den Bodenkörper unmittelbar nach der Titration bzw. wiederholter Titration und sorgfältigem Auswaschen mit Wasser unter stets gleichen Bedingungen, ohne zu trocknen, der erneuten Einwirkung der Jodlösung aussetzt. Das Kohlenhydrat-Präparat war in allen Fällen praktisch aschenfrei. Es enthielt keinen Schwefel und nur sehr geringe Mengen Jod <sup>7)</sup>. Die Jodzahlen entsprechen nicht exakt den Einwägen. Da einerseits beim Auswaschen organische Substanz vom Waschwasser aufgenommen wird und andererseits die Substanz wegen einer möglichen Veränderung bei der Trocknung nicht vollständig entwässert werden sollte, so wurde die bei Versuch 2 bis 5 in Tabelle 2 jeweils in Arbeit genommene Substanzmenge durch Interpolieren zwischen der Ausgangsmenge (Versuch Nr. 1 3.0005 g) und der nach Versuch Nr. 5 zurückgebliebenen Substanzmenge (1.4830 g) berechnet, wobei angenommen wurde, daß jedesmal die gleiche Menge an Substanz durch die Titrierflüssigkeit bzw. das Waschwasser mit abgeführt worden ist. Das trifft exakt wahrscheinlich nicht zu, aber das Ergebnis wird hierdurch nicht beeinträchtigt, da den Jodzahlen zweifellos zu entnehmen ist, daß der Bodenkörper nach der ersten Jodzahl-Bestimmung nicht gegen das Reagens stabil geworden ist, sondern damit beliebig weit oxydiert werden kann.

Die Jodzahlen der Tabelle 2 würden der Deutung entsprechen, daß oberflächlich oxydiertes Material durch das Waschwasser fortgelöst und dadurch weitere Substanz der Reaktion zugänglich wird.

Tabelle 2.

Wiederholte Einwirkung der Jod-Alkali-Lösung auf den Bodenkörper  
(nach dem Auswaschen nicht getrocknet).

Nr.	g Kohlen- hydrat	Vorlage		Zeit	ccm n/10- Jodverbrauch	Jodzahl
		ccm n/10- Jodlösung	ccm n/10- NaOH			
1	3.0005	200	1100	20 Min.	11.30	<b>3.76</b>
2	2.6970	200	1100	20 „	18.25	<b>5.76</b>
3	2.3935	200	1100	20 „	30.50	<b>12.73</b>
4	2.0900	200	1100	20 „	15.30	<b>7.32</b>
5	1.7865	200	1100	20 „	10.20	<b>5.72</b>

Die Möglichkeit soll nicht außer acht bleiben, daß das Auswaschen eine Änderung des Oxydationsproduktes in dem Sinne zur Folge hat, daß dabei ein neuer Körper mit reduzierenden Eigenschaften entsteht. Dafür würde aber die Annahme von Bergmann und Machemer keine Erklärung bieten, nach der eine gegen ein Oxydationsmittel empfindliche Glucosegruppe in eine dagegen stabile Gluconsäuregruppe übergegangen sein soll, die nach den Erfahrungen an der Gluconsäure gewiß nicht durch Wasser in einen reduzierenden Körper übergeht.

In Tabelle 3 und 4 sind die Versuche mit der Abänderung wiederholt, daß das oxydierte Kohlenhydrat nach jeder Titration nicht nur ausgewaschen,

<sup>7)</sup> Eine quantitativ durchgeführte Jod-Bestimmung ergab z. B. 0.3% Jod.

sondern auch völlig entwässert wurde (Hochvakuum  $P_2O_5$  100<sup>0</sup>). Die Jodzahlen entsprechen hier exakt den angegebenen Substanzmengen.

Tabelle 3.

Wiederholte Einwirkung von Jod-Alkali-Lösung auf den Bodenkörper (nach dem Auswaschen getrocknet).

Nr.	g Kohlenhydrat	Vorlage		Zeit	ccm $n/_{10}$ -Jodverbrauch	Jodzahl
		ccm $n/_{10}$ -Jodlösung	ccm $n/_{10}$ -NaOH			
1	3.0010	200	1100	20 Min.	11.20	<b>3.73</b>
2	2.8332	200	1100	20 „	4.80	<b>1.69</b>
3	2.6000	200	1100	20 „	3.80	<b>1.46</b>
4	2.2301	200	1100	20 „	3.00	<b>1.35</b>
5	1.8811	200	1100	20 „	2.25	<b>1.20</b>

Tabelle 4.

1	2.9923 (Acetat)	60	900	20 Min.	11.87	<b>7.08<sup>a)</sup></b>
2	1.2072	60	900	20 „	1.81	<b>1.5</b>
3	1.0497	60	900	20 „	7.74	<b>6.5</b>
4	0.7710	60	900	20 „	3.24	<b>4.2</b>
5	0.5447	60	900	20 „	1.24	<b>2.2</b>

Das für Tabelle 4 verwendete Acetat zeigte folgende Eigenschaften: Schmp. 200—260<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = 12.4^0$ , Essigsäure-Gehalt 64.18%. Das Präparat wurde nach Bergmann und Machemer mit 1-n. NaOH-Lösung verseift und unmittelbar nach Verdünnen auf  $n/_{10}$ -NaOH mit Jod titriert. Das Acetat war ein Rohprodukt, das nachweislich noch durch acetolytische Wirkung entstandene Zucker enthielt. Die Jodzahlen fielen indessen bei diesem Präparat grundsätzlich ähnlich aus wie bei den wesentlich einheitlicheren Präparaten. Auch hieraus dürfte hervorgehen, wie wenig diese Jodzahlen für die Charakterisierung der Präparate geeignet sind.

Bei Vergleich von Tabelle 2 mit 3 bzw. 4 fällt auf, daß der Jodverbrauch bei den Präparaten, die nicht entwässert wurden, größer als bei den scharf getrockneten ist. Dies kann mit der bekannten Eigenschaft zusammenhängen, daß derartige Präparate beim Entwässern wahrscheinlich infolge Veränderung der Oberfläche an Reaktionsfähigkeit einbüßen.

Wir haben zur Beurteilung der Jodzahl schließlich noch die Beobachtung verwertet, daß die weniger reinen Präparate von Kohlenhydrat in verdünnter Natronlauge gelöst oder nahezu gelöst bleiben, wenn man sie zunächst in höher konzentrierter Lauge löst und entsprechend verdünnt<sup>b)</sup>. Diese Beobachtung ermöglicht eine vergleichende Jodzahl-Bestimmung eines in 2-proz. Natronlauge „gelösten“ Kohlenhydrat-Präparates und desselben in 2-proz. Natronlauge suspendierten Präparates. Wie nach den vorangehenden

<sup>a)</sup> Zum Vergl. mit Versuch 2—5, bezogen auf die dem Acetat entsprechende Menge Kohlenhydrat.

<sup>b)</sup> Die Präparate verlieren diese Eigenschaft, wenn man ihnen die infolge acetolytischen Abbaus entstandenen Zucker entzieht.

Feststellungen zu erwarten war, ist die Jodzahl bei kolloid-disperser Verteilung größer<sup>10)</sup>.

1.0002 g Kohlenhydrat-acetat<sup>11)</sup>, 60 ccm  $n/2$ -NaOH, 20 ccm  $n/10$ -Jodlösung, 3.60 ccm Jodverbrauch in 20 Min.; Jodzahl 5.74<sup>12)</sup>.

1.0002 g desselben Präparates, zunächst in 30 ccm  $n$ -NaOH gelöst, auf 60 ccm mit Wasser verdünnt, 20 ccm  $n/10$ -Jodlösung, 4.60 ccm Jodverbrauch in 20 Min.; Jodzahl 7.33<sup>12)</sup>.

Auch das aus Ansätzen mit kolloid-disperser Verteilung nach der Titration wie oben regenerierte Kohlenhydrat zeigt, erneut der Jodtitration unterworfen, immer wieder hohe Jodzahlen, z. B. Jodzahl 8.77 (erste Titration), Jodzahl 10.30 nach erster Regenerierung, Jodzahl 6.15 nach zweiter Regenerierung, so daß sich die Jodzahl auch bei dieser Abänderung für den vorgeschlagenen Zweck leider als völlig unbrauchbar erweist.

Man muß nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen bezweifeln, daß die angegebene Jodzahl-Bestimmung bei den in Frage stehenden Präparaten für Molekülgrößen-Bestimmungen geeignet ist. Als unerfüllte Voraussetzungen werden hervorgehoben: 1. Die Einheitlichkeit der Präparate in dem Sinne, daß die Möglichkeit von Mischungen reduzierender Zucker mit nicht reduzierenden Bestandteilen ausgeschlossen ist. 2. Ein gleichmäßiges Durchreagieren des Bodenkörpers bzw. der kolloid-flüssigen Phase. 3. Die Kenntnis des Oxydationsmechanismus im Sinne des angenommenen stöchiometrischen Verhältnisses.

Nach den bisherigen Versuchen scheint die Hypojodit-Reaktion bei Cellulose-Präparaten ein ähnliches Bild zu bieten<sup>13)</sup> wie im Falle der zahlreichen Reaktionen, die zur Gewinnung von „Oxycellulose“ vorgeschlagen worden sind. Diese Reaktionen sind undurchsichtig und führen schnell zu niedermolekularen Abbauprodukten, die sich von chemisch unangegriffenem Material abtrennen lassen. Wir haben nicht untersucht, welcher Natur die Abbauprodukte im Falle der Hypojodit-Einwirkung sind. Ihr exaktes Studium sollte weitergehenden Folgerungen vorangehen, die man an die nicht zu bezweifelnde Feststellung von Bergmann und Machemer knüpfen will, daß durch die in Frage stehenden Cellulose-Präparate alkalische Jodlösung reduziert wird.

<sup>10)</sup> Selbstverständlich sind diese beiden Jodzahlen nur miteinander vergleichbar und nicht mit denen bei anderer Alkali-Konzentration bestimmten; genau unter den von Bergmann und Machemer angegebenen Verhältnissen titriert, ist die Jodzahl 7.08.

<sup>11)</sup> Das zugehörige Acetat war dasselbe wie das für Tabelle 4 benutzte.

<sup>12)</sup> Bezogen auf das essigsäure-freie Kohlenhydrat.

<sup>13)</sup> K. Hess, Der Papierfabrikant **23**, 125 [1925]. Die Chemie der Cellulose (1928), S. 455f. K. Hess u. G. Katona, A. **455**, 214 [1927]; L. Kalb u. F. v. Falkenhausen, B. **60**, 2514 [1927].