

231. Otto Kratky und Benno Schneidmesser: Die röntgenographische Untersuchung des Schardingerschen α -Dextrins.

[Aus d. I. Chem. Universitätslaborat. in Wien.]

(Eingegangen am 14. Mai 1938.)

K. Freudenberg ist bei einer neuerlichen Untersuchung des Schardingerschen α -Dextrins zur Auffassung gekommen, daß das Molekül dieser Substanz nicht Ketten aus Glucoseresten darstellt, sondern wahrscheinlich als Ring aus 5 Glucoseresten aufzufassen ist¹⁾. Auf Vorschlag von K. Freudenberg haben wir die uns von ihm überlassene Substanz röntgenographisch untersucht. Im folgenden wird hauptsächlich über Ergebnisse im Hinblick auf die chemische Strukturfrage berichtet, während die ausführlichen kristallographischen Unterlagen nach Erweiterung des vorliegenden Materials später mitgeteilt werden.

Röntgenographische Meßergebnisse.

Die Bestimmung der Translationsperiode in der Nadelachse erfolgte durch Schwenkaufnahmen: $c = 9.39 \text{ \AA}^2$.

Da die quer zur Nadelachse verlaufenden Kanten sehr schlecht ausgebildet waren, wurde die Ermittlung der übrigen Elementarkörperdimensionen durch Weißenberg-Äquatoraufnahmen³⁾ um die c -Achse vorgenommen. Es ergab sich zunächst, daß rhombische Symmetrie vorliegt; für die beiden anderen Achsen wurden aus dem reziproken Netz⁴⁾ die Mittelwerte gewonnen: $a = 9.65 \text{ \AA}$, $b = 21.9 \text{ \AA}$.

Das Volumen der Elementarkörper beträgt daher: $V = a \cdot b \cdot c = 2048 \text{ \AA}^3$.

Dichte wurde nach der Schwebemethode in Gemischen von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff bestimmt: $d = 1.49$.

Das röntgenographische Molekulargewicht (Maximalgewicht) ergibt sich dann sofort gemäß: $M_{\text{max}} = V \cdot d \cdot N_L = 1733$.

Die Weissenberg-Aufnahmen um die c -Achse (Äquator, erste und zweite Schichtlinie) ermöglichten die Aufstellung einer Ebenenstatistik, welche, wenn die gefundenen Auslöschungen (uOO) und (OuO) reell sind, nur mehr die Raumgruppen V^3 und V^4 zuläßt⁵⁾.

¹⁾ K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald u. K. Soff, B. **69**, 1266 [1936]; K. Freudenberg, H. Boppel u. M. Meyer-Delius, Naturwiss. **26**, 123 [1938].

²⁾ Sämtliche Achsenwerte sind mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 0.6\%$ behaftet.

³⁾ Eine erhebliche praktische Schwierigkeit entstand dadurch, daß die äußerlich gut aussehenden Krystalle meist nicht einheitlich waren, sondern aus mehreren Individuen bestanden. Da die gegenseitigen Verwerfungen gewöhnlich nur einige Grade betragen, gibt sich die Verwachsung im Polarisationsmikroskop kaum zu erkennen. Obwohl es die Weißenberg-Aufnahmen im Prinzip ermöglichen, die zu den verschiedenen Individuen gehörigen Interferenzen voneinander abzusondern (vergl. F. Halla, Ztschr. Kristallogr. **82**, 316 [1932]), waren die Aufnahmen durch die Aufspaltung jedes Punktes in drei, vier und mehr Punkte doch recht unübersichtlich. Um Irrtümer sicher auszuschließen, haben wir es vorgezogen, eine Zahl von Krystallen durchzuprobieren, bis wir schließlich ein nur aus zwei Individuen bestehendes Exemplar fanden, das eine sichere Auswertung ermöglichte.

⁴⁾ Die Auswertung erfolgte nach W. Schneider, Ztschr. Kristallogr. **69**, 41 [1928].

⁵⁾ Es wurden die Auslöschungstabellen von K. Herrmann, Ztschr. Kristallogr. **68**, 288 [1928], benützt.

Diskussion.

Da es sich vermutlich um ein Dextrin von ringförmigem Aufbau handelt, war zunächst eine Bruttozusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zu erwarten. Dividiert man das röntgenographische Molekulargewicht $M_{\max} = 1793$ durch das Gewicht von $C_6H_{10}O_5 = 162$, so erhält man $n = 1793/162 = 11.1$, ein Ergebnis, für welches keine vernünftige Deutung gegeben werden kann.

Die Elementaranalyse der lufttrocknen Krystalle führte auf eine Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

3.420 mg Sbst.: 2.029 mg H_2O , 5.036 mg CO_2 .

$C_6H_{12}O_6$. Ber. C 40.00, H 6.65. Gef. C 40.16, H 6.63.

Bei der Krystallwasserbestimmung (Trocknung zur Gewichtskonstanz bei $100^\circ/12$ mm) zerfielen die Krystalle, doch trat keine Zersetzung ein, da durch Auflösen im Wasser und Verdunstenlassen wieder die gleichen Krystalle erhalten wurden.

19.388 mg Sbst.: 1.933 mg H_2O .

$C_6H_{12}O_6(C_6H_{10}O_5 + H_2O)$. Ber. H_2O 10.0. Gef. H_2O 9.97.

Verbrennung und Wasserbestimmung erweisen also, daß eine chemische Verbindung der Bruttoformel $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ vorliegt.

Dividieren wir nunmehr das röntgenographisch gefundene Maximalgewicht durch $C_6H_{12}O_6 = 180$, so finden wir $n = 1793/180 = 9.96 \approx 10$.

Nun können ganz allgemein außer der Einheit nur solche Zahlen krystallographisch bedingt sein, welche sich in die Faktoren 2 oder 3 zerlegen lassen. Der in der Zahl 10 steckende Faktor 5 muß also auf die chemische Konstitution zurückgehen. In der Raumgruppe V^3 gibt es zwei- und vierzählige, in V^4 nur vierzählige Punktlagen. Eine vierzählige Punktlage kann aber nicht besetzt sein, weil die Zahl 10 den Faktor 4 nicht enthält. Dadurch wird V^4 ausgeschlossen und verbleibt V^3 als wahrscheinlichste Raumgruppe. Die Schwerpunkte der chemisch bedingten Komplexe sitzen dann in einer zweizähligen Punktlage und haben die Formel $(C_6H_{12}O_6)_5$ bzw. ohne Krystallwasser $(C_6H_{10}O_5)_5$. Dieses vollkommen hypothesenfrei erhaltene Ergebnis steht in bestem Einklang mit der von Freudenberg gegebenen Vorstellung eines großen Rings aus fünf Glucoseresten. Die weitere Untersuchung wird zu prüfen haben, ob ein entsprechendes räumliches Modell gegeben werden kann, das mit Elementarkörperdimensionen und Interferenzintensitäten im Einklang steht.

Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg sprechen wir für die Überlassung der Präparate, durch welche die Untersuchung überhaupt ermöglicht wurde, unseren besten Dank aus. Hr. Prof. Dr. H. Mark hat sie in jeder Hinsicht gefördert, wofür wir ihm auch hier vielmals danken.