

2) Un coefficient thermique positif de la tension, caractéristique du caoutchouc, n'a été trouvé qu'avec les fils de l'acétate de cellulose; dans les autres cas on a trouvé des coefficients zéro ou négatifs. Pour ces derniers le mécanisme de l'élasticité diffère donc essentiellement de celui du caoutchouc. Ce sont les forces moléculaires des valences qui sont responsables de l'élasticité.

3) Les modules d'élasticité des fibres natives, d'orientation très élevée (ramie, chanvre, lin) tendent vers une valeur d'environ $11\,000 \text{ kg/mm}^2 \pm 10\%$.

4) Le calcul du module d'élasticité E à partir du modèle de la cellulose de *Meyer* et *Mark* et des forces moléculaires de rappel qui se déduisent des spectres *Raman* fournit, si l'on admet pour les forces angulaires une valeur de 10% de la force de valence principale, $E = 8000 \text{ kg/mm}^2$, et $E = 12000 \text{ kg/mm}^2$, si on évalue à 20% la force angulaire. La coïncidence de cette valeur avec celle de l'expérience montre que dans la cellulose les forces d'angle de valence valent environ $\frac{1}{5}$ des forces de valence proprement dites.

5) Des échantillons en cellulose non native ou en dérivés de cette substance montrent des modules entre 100 et 5000 kg/mm^2 . L'influence de différents facteurs a été discutée. Il se trouve que ces nombres plus faibles sont dûs à des défauts de la texture.

Genève, Lab. de Chimie inorg. et organique de l'Université.

10. Zur Aufklärung des Verlaufes der Photolyse von Fructose im Quarzlicht mit Hilfe des langwelligen ultravioletten Lichtes

von Remy Cantieni.

(24. XII. 35.)

Während Quarz fast für das gesamte (lang- und kurzwellige) UV des Quecksilberdampfbogens durchlässig ist, lässt Glas vom UV des Quecksilberlichtes nur den Spektralbereich um $\lambda = 366 \text{ m}\mu$, neben sehr geringen Mengen $\lambda = 313 \text{ m}\mu$, hindurch.

Es ist anzunehmen, dass die Photolyse der Fructose in einem relativ kleinen Wellenbereich des langwelligen UV einfacher verlaufen wird als im gesamten UV des Quecksilberlichtbogens.

Es soll mit Hilfe des Spektralbereiches um $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ des Quecksilberlichtes der Verlauf der Photolyse von Fructose gedeutet werden.

Gasometrische Untersuchungen.

Es werden zwei Fructoselösungen von mittlerer (1:10) und von hoher (1:1) Konzentration dem glasfiltrierten Quarzlicht ausgesetzt und die entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte untereinander und mit denen aus entsprechenden Fructoselösungen, erhalten im unfiltrierten Quarzlicht, verglichen.

1. Versuch: Fructosekonzentration 1 : 10.

Eine Fructoselösung des Mischungsverhältnisses 1 : 10¹⁾ wird in einem zylindrischen Gefäß aus gewöhnlichem Glas (150 mm lang, 11 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke), das durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäß kommuniziert, in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe, 120 V Netzspannung (3,45 A Strombelastung bei 67 V Lampenspannung) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung des Reaktionsgefäßes) 7 Stunden belichtet. Das ausgeschiedene Gas wird analysiert und in der belichteten Fructoselösung das gelöste CO₂ durch Titrieren mit 0,1-n. Bariumhydroxyd bestimmt.

Analyse: CO ₂	0,25 cm ³
O ₂	—
CO	10,05 cm ³
CO ₂ gelöst ²⁾	0,34 cm ³
CO ₂ gesamt	0,59 cm ³

2. Versuch: Fructosekonzentration 1 : 1.

Analog 1. Versuch, jedoch 3 Stunden belichtet.

Analyse: CO ₂	0,4 cm ³
O ₂	—
CO	10,6 cm ³
CO ₂ gelöst ³⁾	1,0 cm ³
CO ₂ gesamt	1,4 cm ³

Tabelle 1.

Fructose-Konzentration	% CO	% CO ₂
1 : 10	94,5	5,5
1 : 1	88,3	11,7

In Tabelle 2 findet sich die Zusammensetzung der Gase, erhalten aus Fructoselösungen bei ähnlichen Versuchsbedingungen wie oben; jedoch im unfiltrierten Quarzlicht⁴⁾.

Tabelle 2.

Fructosekonzentration	% CO	% CO ₂	% H ₂
1 : 10	91,8	7,1	1,1
1 : 1	83,5	15,5	1,0

¹⁾ Ausgekochtes dest. Wasser.

²⁾ Zur Neutralisation (Phenolphthalein) der Lösung verbraucht: 0,3 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂.

³⁾ Zur Neutralisation (Phenolphthalein) der Lösung verbraucht: 0,9 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂.

⁴⁾ Helv. 15, 126 (1932).

Aus den beiden Tabellen resultiert:

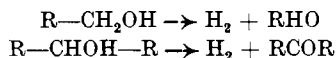
1) Das aus Fructoselösungen sowohl durch unfiltriertes Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV) wie auch durch glasfiltriertes Quarzlicht (langwelliges UV) gebildete Gas besteht hauptsächlich aus Kohlenmonoxyd, neben geringen Mengen Kohlendioxyd.

2) Während das Gas, gebildet durch unfiltriertes Quarzlicht, etwas Wasserstoff enthält, ist das durch glasfiltriertes Quarzlicht entwickelte Gas wasserstofffrei.

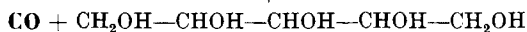
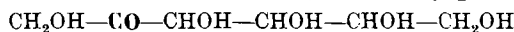
3) Hochkonzentrierte Fructoselösungen zeigen im unfiltrierten wie auch im glasfiltrierten Quarzlicht eine reichlichere Kohlendioxyd-Bildung als mässig konzentrierte Lösungen.

Die Bildung von Wasserstoff aus Fructose im unfiltrierten Quarzlicht ist auf Angriff der Hydroxyl-Gruppen der Fructose durch das kurzwellige UV des Quarzlichtes zurückzuführen. Der Primärvorgang der Photolyse einer Alkoholgruppe besteht in der Abspaltung von einem Mol Wasserstoff, wobei sich ein Aldehyd (im Fall einer primären Alkoholgruppe) oder ein Keton (im Fall einer sekundären Alkoholgruppe) bildet.

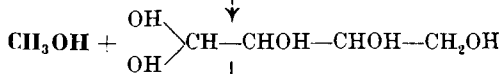
Im Schema:



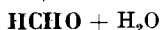
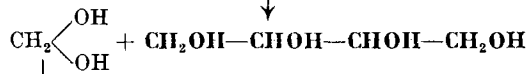
Nach der Annahme von *Berthelot* und *Gaudechon* ist das aus Fructoselösung im UV erhaltene Kohlenmonoxyd durch Abspaltung der CO-Gruppe der Fructosemolekel entstanden, wobei sich die beiden restierenden Radikale zu einem Pentit (Penta-oxy-pentan) vereinigen¹⁾.



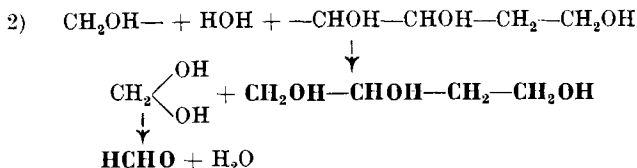
Zur Deutung der Bildung von Kohlendioxyd soll vorerst der Verlauf einer eventuellen Reaktion der bei der Spaltung der Fructose entstandenen Radikale mit Wasser erörtert werden.



Man erhält Methylalkohol und Erythrose.



¹⁾ C. r. 151, 395 (1910).



Im 1. Fall der Hydrolyse erhält man Methylalkohol und 1,3-Di-oxy-butyraldehyd, im 2. Fall: Formaldehyd und 1,2,4-Tri-oxybutan.

Da die beiden Fructoseformen als selbständige Verbindungen anzusehen sind, haben sie auch ihre spezifischen Eigenschaften, wie verschiedenes Lichtabsorptionsvermögen. Es ist wahrscheinlich, dass die verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeiten der beiden Fructoseformen (gemessen an der Menge des gebildeten Kohlenmonoxyds, resp. Kohlendioxyds) auf verschiedenes UV-Absorptionsvermögen der offenen Keton- und der Cyclohalbacetalform beruhen.

So würde der offenen Ketonform ein grosses UV-Absorptionsvermögen zukommen, während die Cyclohalbacetalform durch ein schwaches UV-Absorptionsvermögen charakterisiert wäre. Für diese Annahme spricht die Tatsache, dass der Kohlendioxyd-Gehalt des aus stark konzentrierter Fructoselösung gebildeten Gases höher ist als der des Gases aus mässig konzentrierter Fructoselösung.

Zu bemerken ist noch, dass die offene Keton- und die Cyclohalbacetalform in der Fructoselösung sich in einem Gleichgewichtszustand befinden. Eine relative Verarmung der Lösung an offener Ketonform durch deren lebhaftere Zersetzung kann nicht eintreten, da sich das Gleichgewicht durch Übergang der Halbacetalform in die offene Ketonform wieder einstellt.

Polarimetrische Untersuchungen.

Es werden folgende drei Versuche ausgeführt:

1) Bestrahlung der Fructoselösung durch Glas mit der Quarzlampe (langwelliges UV).

2) Bestrahlung der Fructoselösung durch Quarz mit einer oft gebrannten Quarzlampe (langwelliges und geschwächt kurzwelliges UV).

3) Bestrahlung der Fructoselösung durch Glas mit einer wenig gebrannten Quarzlampe (langwelliges und ungeschwächt kurzwelliges UV).

40 cm³ einer 10-proz. Fructoselösung werden bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung des Reaktionsgefässes¹⁾) in nächster Nähe einer horizontalen Quarzqueck-

¹⁾ Als Reaktionsgefäss dient für den 1. Versuch ein Rohr aus gewöhnlichem Glas von 90 cm Länge, 11 mm lichter Weite und 0.7 mm Wandstärke. Für Versuch 2 und 3 wird der mittlere Teil des Rohres durch ein gleich weites Quarzrohr von 15 cm Länge ersetzt, wobei die Rohrstücke durch (mit Vaseline präparierte) Gummischlauchstücke miteinander verbunden werden. Der obere Teil des Rohres ist durch einen (mit Vaseline behandelten) Gummistopfen mit Glashahn verschlossen. Der untere Teil des Rohres kommuniziert mittels eines Gummischlauches mit einem Niveaugefäss. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber.

silberlampe 120 V (62 V, 3,6 A) bis zur Ausscheidung von ca. 30 cm³ Gas bestrahlt. Nach vollständigem Aufhören der Gasentwicklung wird die Drehabnahme der Lösung im 40 cm-Rohr bei konstanter Temperatur mit Hilfe des grünen Quecksilberlichtes (Quarzquecksilberlampe und Merkurgrünfilter *Ilford*) bestimmt¹⁾, das Gas analysiert und das in der bestrahlten Fructoselösung gelöste Kohlendioxyd durch Titration mit 0,1-n. Bariumhydroxyd ermittelt.

Tabelle 3.

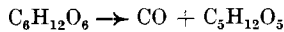
	1		2		3	
	21,7°; 738,8 mm	0°; 760 mm	20,7°; 743,6 mm	0°; 760 mm	21,4°; 741,9 mm	0°; 760 mm
cm ³ CO	33,45	30,13	31,05	28,24	27,80	25,17
cm ³ CO ₂ im Gas .	0,60	0,54	0,40	0,36	0,40	0,36
cm ³ CO ₂ in der Lösg.		1,07		0,59		0,56
cm ³ CO ₂ gesamt . .		1,61		0,95		0,92
cm ³ H ₂	—		0,46	0,42	1,00	0,90
cm ³ CO + CO ₂ . .		31,74		29,19		26,09
cm ³ CO + CO ₂ + H ₂				29,61		26,99
Drehabnahme . . .	2,69°		2,60°		2,79°	

In der folgenden Tabelle finden sich die Verhältniszahlen, gebildet aus den cm³ CO, CO + CO₂, CO + CO₂ + H₂ und der Drehabnahme.

Tabelle 4.

Versuch	$\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Drehabnahme}}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ CO} + \text{CO}_2}{\text{Drehabnahme}}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2}{\text{Drehabnahme}}$
1	11,20	11,80	
2	10,86	11,23	11,39
3	9,02	9,35	9,67

Für den Reaktionsverlauf der Fructose im langwelligen UV:



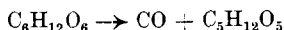
erhält man für die Verhältniszahl $\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Drehabnahme}}$ theoretisch den Wert 11,85²⁾. Experimentell wurde bloss 11,2 erhalten. Somit ist

¹⁾ Die Anwendung der polarimetrischen Methode zur Bestimmung der Fructosekonzentration in der UV-belichteten Lösung ist zulässig, da optisch aktive Körper mit starkem Drehvermögen durch die UV-Bestrahlung nicht gebildet werden. *Helv.* 15, 129 (1932).

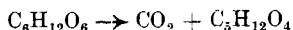
²⁾ 1 Grammol Fructose = 180 g geben 1 Grammol CO = 2240 cm³. 4 g Fructose (enthalten in 40 cm³ der 10-proz. Fructoselösung) geben $4 \frac{2240}{180} = 498,7$ cm³ CO (0° 760 mm). Die Drehung der 10-proz. Fructoselösung beträgt 42,1°. Also $\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Drehabnahme}} = \frac{498,7}{42,1} = 11,85$.

mehr Fructose verändert worden, als nach der obigen Gleichung möglich wäre.

Nimmt man dagegen als Zersetzungsvorgang die beiden Gleichungen:



und



an, dann erhält man experimentell als Verhältniszahl 11,8. Dieser Wert nähert sich der theoretischen Grösse 11,85¹⁾ recht gut.

Das durch unfiltriertes Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV) aus Fructoselösungen gebildete Gas enthält Wasserstoff. Rechnet man damit, dass aus einem Mol Fructose ein Mol Wasserstoff abgespalten wird, dann erhält man experimentell als Verhältniszahl für das unfiltrierte Quarzlicht mit geschwächt kurzwelligem UV 11,37 und für dasjenige mit ungeschwächt kurzwelligem UV 9,65. Diese Werte weichen relativ stark vom theoretischen Wert 11,85 ab. Daraus folgt, dass ein Teil der Fructose im unfiltrierten Quarzlicht ohne Gasbildung (wohl durch thermische Absorption) verändert wird²⁾.

In Tabelle 6 geben die Zahlen in Prozenten den Teil der zersetzten Fructose an, der nach einem der vier Reaktionsschemata reagierte.

Tabelle 5³⁾.

	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO$	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2$	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow H_2$
Langwelliges UV	94,5	99,5	
Langwelliges UV und geschwächt kurzwelliges UV	91,6	94,7	95,9
Langwelliges UV und ungeschwächt kurzwelliges UV	76,2	79,0	81,5

¹⁾ Da die Grammole der gasförmigen Körper in guter Annäherung gleiche Volumen haben, können die Verhältniszahlen $\frac{cm^3 CO}{Drehabnahme}$ und $\frac{cm^3 CO_2}{Drehabnahme}$ gleichgesetzt werden.

²⁾ Schon früher wurde (im unfiltrierten Quarzlicht) festgestellt, dass mehr Fructose verändert wird als CO nach der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO + C_5H_{12}O_5$ gebildet wird. Die Nichtübereinstimmung der beiden Grössen (CO-Menge und Fructose-Menge) wurde damals dahin gedeutet, dass CO über ein Zwischenprodukt gebildet wird. Helv. 15, 130 (1932).

³⁾ Die Zahlen dieser Tabelle sind aus denen der Tabelle 4 nach der Proportion 11,85: $\frac{cm^3 Gas}{Drehabnahme} = 100 : x$ gebildet worden, wobei 11,85 den theoretischen Wert der Verhältniszahlen und $\frac{cm^3 Gas}{Drehabnahme}$ die experimentell gefundenen Werte der Verhältniszahlen bedeuten. Aus dieser Tabelle (5) entwickelt sich die nächstfolgende Tabelle (6).

Tabelle 6.

Reaktion	langwelliges UV	langwelliges UV und geschwächt kurzwelliges UV	langwelliges UV u. ungeschwächt kurzwelliges UV
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO + C_5H_{12}O_5$	94,5	91,6	76,2
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2 + C_5H_{12}O_4$	5,0	3,1	2,8
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow H_2 + C_6H_{10}O_6$	—	1,2	2,5
Veränderung von $C_6H_{12}O_6$ ohne Gas-Bildung . . .	—	4,1	18,5

Bloss im langwelligen UV entspricht in Annäherung die gebildete Menge $CO + CO_2$ der zersetzten Fructosemenge.

Diese Übereinstimmung (Äquivalenz zwischen zersetzter Fructose und gebildetem $CO + CO_2$) beweist die Richtigkeit 1) der Annahme von *Berthelot* und *Gaudechon* (Kohlenmonoxyd = Ketongruppe der Fructose) und 2) die der Zersetzung der Fructose nach der Cyclohalbacetalformel (Bildung von CO_2) durch UV.

Zusammenfassung.

Auf Grund von gasometrisch-polarimetrischen Untersuchungen und theoretischen Überlegungen ergibt sich, dass bei der Photolyse der Fructose durch das langwellige UV des Quarzlichtes zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen:

1) Zerfall der Fructose nach der offenen Ketonformel unter Bildung von Kohlenmonoxyd.

2) Zerfall der Fructose nach der Cyclohalbacetalformel unter Bildung von Kohlendioxyd.

Im unfiltrierten Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV) kommen noch zwei weitere Reaktionen hinzu:

3) Zerfall der Fructose unter Wasserstoffbildung (Reaktion der Fructose als Alkohol).

4) Veränderung der Fructose ohne Bildung von gasförmigen Produkten (thermische Reaktion).

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.