

**224. Kurt H. Meyer, H. Hopff und H. Mark:
Bemerkung zu den beiden voranstehenden Arbeiten.**

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Hr. Freudenberg war so freundlich, uns die beiden voranstehenden Mitteilungen in der Korrektur zugänglich zu machen. Wir möchten daher gleich im Anschluß zu ihrem Inhalt Stellung nehmen.

Die bei der Cellulose zuerst mit Sicherheit festgestellte Kettenstruktur veranlaßte den einen von uns (K. H. Meyer) zu prüfen, wie weit das über die Stärke vorliegende chemische Material mit einem ähnlichen Kettenbauprinzip vereinbar ist, und weiter durch verschiedene physikalische Untersuchungen nach einem genaueren Einblick in die Verknüpfung der Glucose-Reste zu suchen, um schließlich ein räumliches Modell aufstellen zu können. Es handelte sich, neben der Verwertung des Drehungsvermögens (Hopff) und gewissen charakteristischen röntgenographischen Befunden (Mark), auch um den Vergleich der Hydrolysen-Geschwindigkeit der Stärke und der Maltose. Die älteren Messungen von Freudenberg, Dürr und Hochstetter an Disacchariden hatten den Wert solcher Vergleiche erkennen lassen und die nötigen Unterlagen für die experimentelle Behandlung dieser Frage gegeben.

Die vorliegenden Arbeiten von Freudenberg und seinen Mitarbeitern stellen eine wesentlich eingehendere und in der Methodik durchgreifendere Behandlung der Frage der Reaktionskinetik langkettiger Systeme dar. Sie bestätigen die Übereinstimmung der Aktivierungswärmen für den Zerfall der einzelnen glucosidischen Bindungen in den Ketten¹⁾, gehen aber infolge der besser durchgebildeten experimentellen Technik insofern erheblich über unsere Arbeit hinaus, als sie erst eine verlässliche Bestimmung des Absolutwertes der Geschwindigkeitskonstanten enthalten²⁾, zu deren Berechnung auch exaktere Formeln abgeleitet worden sind. Diesen gegenüber kann die in unserer Mitteilung verwendete Formel nur als eine erste Näherung aufgefaßt werden, wie es auch in der Freudeneberg'schen Arbeit selbst angegeben ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilungen kann man wohl als eine abschließende Behandlung der reaktionskinetischen Erforschung der Struktur der langkettigen Polysaccharide betrachten.

¹⁾ Freudenberg und Mitarbeiter finden: $U_1 = 29\,000$, $U_2 = 29\,000$; wir fanden: $U_1 = U_2 = 29\,600$ (B. 62, 1107 [1929]).

²⁾ Wir schließen uns ganz der Ansicht Freudenebergs an, daß die Cu-Zahl kein absolut zuverlässiges Maß für die Hydrolysenkonstante darstellt; andererseits beweist die Übereinstimmung der von Freudenberg und uns gefundenen Aktivierungswärme, daß es sich um einen konstanten Fehler handelt, der zwar die absoluten Werte in Frage stellt, die Methode aber doch zu Vergleichsversuchen mit der nötigen Vorsicht brauchbar sein läßt.