

155. H. Staudinger und H. Eilers: Über hochpolymere Verbindungen, 136. Mitteil. ¹⁾: Über den Bau der Stärke.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 11. März 1936.)

I) Einleitung.

Durch die Arbeiten der letzten Jahre wurde nachgewiesen, daß die Kolloidteilchen der Cellulose in verd. Lösungen die Makro-moleküle sind, und daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Cellulose-Sorten auf Verschiedenheiten in der Länge dieser Makro-moleküle beruhen²⁾; es existiert also eine polymer-homologe Reihe von Cellulosen und ihren Derivaten.

Das Molekulargewicht der verschiedenen Cellulosen und Cellulose-Derivate läßt sich in einfacher Weise durch Viscositäts-Bestimmungen ermitteln³⁾ und zwar nach der Gleichung: $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$. Dabei ist η_{sp}/c_{gm} die spezifische Viscosität einer grundmolaren Lösung, K_m eine Konstante, die für Cellulose-ester und -äther 10×10^{-4} beträgt⁴⁾ und für Cellulose⁵⁾ in Schweizer's Reagens 8×10^{-4} . So ist die Konstitution der Cellulose und die Natur ihrer kolloiden Lösungen in wesentlichen Punkten aufgeklärt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Stärke. Dort kennt man den Grundbaustein, die Maltose, deren Konstitution von Haworth aufgeklärt worden ist⁶⁾. Aus den Arbeiten von Freudenberg⁷⁾ und Mitarbeitern geht weiter hervor, daß diese Maltose-Reste gleichartig und zwar α -glucosidisch im Makro-molekül zu einer langen Kette gebunden sein müssen, während R. Kuhn⁸⁾ zu der Auffassung kam, daß in der Kette des Stärke-Moleküls Glucose-Reste nicht gleichmäßig gebunden sein können. Von verschiedenen Forschern wurde dann weiter angenommen, daß die Makro-moleküle der Stärke ähnlich gebaut seien wie die der Cellulose, nur daß im ersten Fall die Glucose-Reste β -glucosidisch, im letzteren α -glucosidisch verknüpft sind. Nun zeigt die feste Stärke sehr wesentliche Unterschiede von der festen Cellulose, z. B. gerade in ihren Festigkeits-Eigenschaften. Es lassen sich weder aus Stärke noch aus Stärke-Derivaten haltbare Fäden und Filme⁹⁾ herstellen; ferner sind die Löslichkeits-Eigenschaften der beiden Polysaccharide verschieden, z. B. läßt sich die Stärke in Wasser, Formamid und vor allem in Natronlauge

¹⁾ 135. Mitteil.: H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **19**, S. 204 [1936].

²⁾ H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ bezeichnet; vergl. ferner H. Staudinger, *Naturwiss.* **22**, 797 [1934].

³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, *B.* **68**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, *B.* **68**, 2317, 3132 [1930]; Buch, S. 56.

⁴⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2320 [1935].

⁵⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, *B.* **68**, 1611 [1935].

⁶⁾ W. N. Haworth: Die Konstitution der Kohlenhydrate (Verlag Steinkopff), *B.* **65**, (A) 43 [1932]; vergl. auch Irvine, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 862; Zemplén, *B.* **60**, 1555 [1927].

⁷⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Boltz, G. Steinbrunn, *B.* **68**, 1510 [1930]; K. Freudenberg, K. Friedrich, J. Bumann, *A.* **494**, 41 [1932].

⁸⁾ R. Kuhn, *A.* **448**, 1 [1925]; vergl. dazu K. Freudenberg u. K. Soff, *B.* **66**, 26 [1933].

⁹⁾ Vergl. die Versuche von M. Samec über die Spinnbarkeit von Amyloselösungen, *Kolloid-Ztschr.* **67**, 258 [1934]; *Kolloidchem. Beihefte* **48**, 272 [1936].

leicht auflösen, während höhermolekulare Cellulosen in Wasser und Formamid unlöslich sind, und in Natronlauge sich nur unter besonderen Bedingungen auflösen¹⁰⁾. Dagegen löst sich Cellulose leicht in Schweizers Reagens, in dem die Stärke unlöslich ist. Diese erheblichen physikalischen Unterschiede finden noch keine Erklärung durch die Tatsache, daß in der Cellulose die Glucose-Reste β -glucosidisch, in der Stärke dagegen α -glucosidisch zu langen Ketten gebunden sind. Es sind vielmehr, wie in der nachstehenden Untersuchung nachgewiesen wird, erhebliche Unterschiede im inneren Bau der Makro-moleküle der Cellulose und Stärke vorhanden, und diese bedingen das verschiedene physikalische Verhalten der beiden Polysaccharide.

Nachdem der Aufbau eines kolloidlöslichen, hochmolekularen organischen Körpers aus seinen Grundbausteinen durch chemische Untersuchungen bekannt ist, wird seine Konstitution dadurch weiter aufgeklärt, daß man Bau, Größe und Gestalt der Kolloidteilchen in seinen Lösungen ermittelt. Dadurch ergibt sich ein Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes. So muß heute zur weiteren Konstitutions-Aufklärung der Stärke eine Untersuchung über folgende Punkte einsetzen:

1) Es muß die Frage geklärt werden, ob die Kolloidteilchen in ihren Lösungen Makro-moleküle oder Micellen darstellen, da hiermit ihre Eigenschaften sehr wesentlich zusammenhängen. 2) Sind diese Teilchen makro-molekular gebaut, so kann man durch Bestimmung der Teilchengröße nach einer physikalischen Methode ihr normales Molekulargewicht ermitteln¹¹⁾. 3) Nachdem das Molekulargewicht der Teilchen bestimmt ist, erhält man durch Viscositäts-Messungen Einblick in ihre Länge und kann somit auch Aussagen machen über die Gestalt der Moleküle, die durch röntgenographische Untersuchungen des festen kristallisierten Produktes gestützt werden müssen¹²⁾. Auf Grund der Kenntnis dieser drei Faktoren läßt sich ein Urteil über den Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften der Stärke und dem Aufbau ihrer Makro-moleküle gewinnen.

II) Über den makro-molekularen Bau der Kolloidteilchen in einer Stärke-Lösung.

Über die kolloiden Stärke-Lösungen liegt eine sehr umfassende Literatur vor¹³⁾, und es sind die verschiedenartigsten Auffassungen und Meinungen über den Bau der Kolloidteilchen der Stärke und über die Natur ihrer kolloiden Lösungen geäußert worden. Man hat sowohl von Molekülen als auch von Micellen in der Lösung gesprochen. Da es aber für die Beurteilung der kolloiden Eigenschaften der Hochpolymeren, und so auch der Stärke, sehr wesentlich ist, zu wissen, ob diese einen micellaren oder makro-molekularen Aufbau hat,

¹⁰⁾ Über die Löslichkeit von Cellulose in Natronlauge wird an anderer Stelle berichtet.

¹¹⁾ H. Staudinger, Buch S. 23; B. 62, 2893 [1929]; B. 68, 2357 [1935].

¹²⁾ Vergl. die Untersuchungen über die Gestalt der Poly-äthylenoxyd-Moleküle, H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 287; E. Sauter, Ztschr. physikal. Chem. (B) 21, 161 [1933].

¹³⁾ Vergl. z. B. M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Verlag Steinkopff., Dresden 1927).

und da gerade auf dem Stärke-Gebiet unklare Vorstellungen über den Bau der Kolloidteilchen bestehen, so sei hier nochmals definiert, was unter einem Makro-molekül und einer Micelle zu verstehen ist¹⁴⁾. Makro-molekular gebaut ist ein Kolloidteilchen, in dem sämtliche Atome durch Hauptvalenzen gebunden sind. Eine Micelle ist dagegen ein Kolloidteilchen, das aus vielen kleinen Molekülen aufgebaut ist, die unter sich nur durch van der Waalssche Kräfte bzw. Nebenvalenzen zusammengehalten werden¹⁵⁾.

Es wurde bisher in der Regel angenommen, daß die Kolloidteilchen in der Stärke-Lösung einen micellaren und nicht einen makro-molekularen Aufbau besitzen. Durch Bestimmung der Teilchengewichte in einer Stärke-Lösung würden danach nicht die normalen Molekulargewichte, sondern Micellgewichte ermittelt¹⁶⁾. Derartige Auffassungen über die Natur der kolloiden Stärke-Lösungen wurden im letzten Jahrzehnt von P. Karrer, K. H. Meyer und M. Samec, aber auch von anderen Forschern geäußert. Die Auffassungen der einzelnen genannten Autoren unterscheiden sich dabei nur in Bezug auf den inneren Aufbau der Micellen. P. Karrer¹⁷⁾ nimmt an, daß das Molekül der Stärke ein Maltose-anhydrid sei; in der Stärke-Micelle würden diese kleinen Moleküle durch starke Nebenvalenz-Kräfte zusammengehalten. Für diese Auffassung sprach anfangs die Beobachtung, daß sowohl beim enzymatischen als auch beim acetolytischen Abbau die Stärke in guter Ausbeute in Maltose bzw. in Maltose-Derivate übergeführt werden kann¹⁸⁾. K. H. Meyer¹⁹⁾ glaubt dagegen, daß, ähnlich wie bei der Cellulose, Hauptvalenz-Ketten die Micellen der Stärke aufbauen. Über die Länge der Ketten machen die Autoren keine Angaben; sie sind nur der Ansicht, daß sie kürzer seien als die Hauptvalenz-Ketten der Cellulose, da sie sich schwerer als diese orientieren lassen.

Samec endlich spricht von Molatgewichten der Stärke und bezeichnet damit nach einem Vorschlag von Wo. Pauli das Gewicht von Molekül-Aggregaten. Da gerade Samec umfassende Arbeiten auf dem Gebiet der Stärke geliefert hat, so sei die in seinem Buch niedergelegte Auffassung hier kurz angeführt²⁰⁾:

„C. Nägeli hat die Ansicht begründet, daß die Teilchen, welche uns in Stärke-Lösungen und Stärke-Kleistern entgegentreten, und die Teilchen, welche sich unmittelbar am Aufbau der Stärke-Körner beteiligen, nicht etwa Makro-molekeln repräsentieren, sondern daß sie aus Molekül-Aggregaten bestehen. . . . Unser heutiger Standpunkt deckt sich mit der Anschauung C. Nägelis so gut wie gänzlich.“

Die Unbeständigkeit der Stärke-Lösungen, die Alterungs-Erscheinungen, die man an ihnen beobachtet hatte, vor allem aber kryoskopische

¹⁴⁾ Über den Molekül-Begriff bei Hochmolekularen vergl. H. Staudinger, A. 474, 149 [1929]; B. 68, 2357 [1935]; Buch, S. 5.

¹⁵⁾ Über die Definition der Micelle vergl. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935, [1928]; H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 42, 68, 70 [1929]; B. 68, 2357 [1935].

¹⁶⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

¹⁷⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. Acta 4, 263 [1921]; P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate (Leipzig 1925).

¹⁸⁾ vergl. dazu die Ausführungen von K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin (Verlag Springer, Berlin 1933), S. 111; ferner B. 66, 26 [1933].

¹⁹⁾ K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929].

²⁰⁾ M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Verlag Steinkopff 1927), S. 47.

Molekulargewichts-Bestimmungen²¹⁾ schienen die Auffassung eines micellaren Baues zu bestätigen.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Kolloidteilchen in Stärke-Lösungen einen makro-molekularen oder einen micellaren Bau besitzen, untersuchten wir vorerst nicht das Naturprodukt selbst, denn bei der nativen Stärke liegen besonders komplizierte Verhältnisse vor, da eine Komponente der Stärke einen Phosphorsäure-Gehalt aufweist. Vielmehr wurde ebenso wie bei der Konstitutions-Aufklärung der Cellulose und des Kautschuks das bewährte Verfahren benutzt, und es wurde der Bau der Kolloidteilchen zuerst an Abbau-Produkten aufgeklärt. Eine polymer-homologe Reihe von abgebauten Stärken kann man durch Einwirkung von Diastase oder Säure auf native Stärke darstellen. Die so erhaltenen abgebauten Stärken lassen sich asche-frei oder fast asche-frei gewinnen. Sie haben ein Molekulargewicht von etwa 5000—80000. Wie die Abbauprodukte von Kautschuk und Cellulose sind auch die durch Säure-Abbau erhaltenen²²⁾ Stärken polydispers²³⁾.

Für diese abgebauten Stärken wurde nun in der vorliegenden Arbeit bewiesen, daß die Teilchen in ihren Lösungen die Makromoleküle selbst sind, daß sie also nicht micellar gebaut sind. Die Beweisführung ist dabei genau dieselbe wie bei synthetischen Hochpolymeren und wie bei Cellulose und Cellulose-Derivaten: mit verschiedenen Vertretern der polymer-homologen Reihe der abgebauten Stärke wurden Viscositäts-Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Durch solche Untersuchungen läßt sich übersehen, ob man es mit Micellen oder Makromolekülen zu tun hat, denn Lösungen micellar und makro-molekular gebauter Stoffe verhalten sich unter verschiedenen Bedingungen verschieden^{23a)}: micellar gebaute Kolloidteilchen werden sehr leicht zerstört, da nur schwache Kräfte die normalen Moleküle in den Micellen zusammenhalten; makro-molekular gebaute Kolloidteilchen sind dagegen beständig, da die einzelnen Atome bzw. Grundmoleküle durch Hauptvalenzen in dem Makromolekül verbunden sind. Ein wichtiger, rein chemischer Beweis für den makro-molekularen Bau besteht weiter in der Überführung verschiedener Vertreter von polymer-homologen Stärken in polymer-analoge Derivate.

Entsprechende Untersuchungen sollen auch mit der nativen Stärke vorgenommen werden; allerdings sind dort die Verhältnisse besonders kompliziert, da möglicherweise die Phosphorsäure die einzelnen Makromoleküle durch ester-artige Bindungen untereinander verknüpft²⁴⁾.

III) Über das Molekulargewicht der Stärke.

Nachdem der makro-molekulare Bau der abgebauten Stärke nachgewiesen war, ergab die Bestimmung der Teilchengewichte nach einer physika-

²¹⁾ H. Pringsheim u. Meyersohn, B. 60, 1709 [1927]; M. Bergmann u. Knehe, A. 452, 141 [1927].

²²⁾ H. Brintzinger untersuchte die Dialyse von diastatisch abgebauten Stärken und fand dabei, daß diese monodispers sind, vergl. Ztschr. f. anorgan. Chem. 196, 50 [1931].

²³⁾ Über die Polydispersität von hochmolekularen Stoffen vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926]. ^{23a)} Buch S. 82.

²⁴⁾ Vergl. dazu M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 18 ff. K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 213 [1930].

lischen Methode das normale Molekulargewicht und nicht ihr Micellgewicht bzw. ihr Molatgewicht. Solche Molekulargewichts-Bestimmungen an abgebauten Stärken sind schon von verschiedenen Verfassern durchgeführt worden.

So hat kürzlich O. Lamm²⁵⁾ mittels der Svedbergschen Ultra-zentrifuge das Teilchengewicht in Lösungen verschieden abgebauter Stärken bestimmt. Er konnte dabei zeigen, daß mit Säure abgebaute Stärken aus zwei Komponenten bestehen, die wieder polydispers sind. Bei den mit Säure abgebauten Stärken findet er Teilchengewichte von 12000—290000. Bei den durch Erhitzen mit Wasser abgebauten Stärken findet er solche von 28000—54000. In einer kalt bereiteten 40-proz. Chlorzink-Lösung findet er ein Teilchengewicht von 940000. Ob letzteres ein normales Molekulargewicht ist, läßt sich auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht entscheiden. Leider finden sich in dieser Arbeit keine Viscositäts-Messungen an Stärke-Lösungen, so daß sich keine Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht ermitteln lassen.

Dagegen hat in länger zurückliegenden Arbeiten W. Biltz an Lösungen kolloider Farbstoffe, Gelatine und abgebauter Stärken osmotische und viscosimetrische Messungen vorgenommen²⁶⁾ und kommt dabei zu folgendem Resultat²⁷⁾:

„Wir können daher die Regel nunmehr als recht allgemein und speziell von uns als für einige Farbstoffe, Dextrine und Gelatine-Sorten erwiesen aussprechen, daß innerhalb dieser hochdispersen Kolloide die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengröße wächst.“

Für die damalige Kolloidchemie war dies ein sehr wesentliches Ergebnis, denn dieser Befund widersprach dem Einsteinschen Gesetz²⁸⁾, nach dem die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter, kolloider Lösungen unabhängig von der Teilchengröße sein sollte. W. Biltz äußerte sich zu den von ihm bei der Stärke gemachten Befunden wie folgt²⁹⁾:

„Das Ergebnis, wonach die innere Reibung mit der Molekular- oder Teilchengröße wächst, scheint innerhalb gewisser Grenzen des Dispersitätsgrades, nämlich bei sehr feinen Zerteilungen, allgemeiner zu gelten. Für Phenole in Substanz fand F. B. Thole³⁰⁾ die gleiche Beziehung zwischen Assoziationsgrad und Viscosität. Der entgegengesetzte Gang ist dagegen festgestellt worden, als man sich in das Gebiet relativ sehr hoher Teilchengrößen begab. Nach Sven Odén³¹⁾ besitzt ein amikroskopisches Schwefel-Hydrosol (Teilchen-Durchmesser etwa 10 $\mu\mu$) über ein weites Konzentrations-Gebiet eine höhere Viscosität als ein submikroskopisches mit Teilchen von etwa 100 $\mu\mu$ Durchmesser. Es existiert somit in der Beziehung zwischen Viscosität und Dispersitätsgrad bei mittleren Teilchengrößen ein Viscositäts-Optimum³²⁾. Das ist ein Befund, der keineswegs isoliert

²⁵⁾ Kolloid-Ztschr. **69**, 44 [1934]. Die Arbeit ist nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen erschienen und konnte deshalb bei der experimentellen Bearbeitung nicht mehr berücksichtigt werden.

²⁶⁾ B. **46**, 1532 [1913]; Ztschr. physikal. Chem. **88**, 683 [1913].

²⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **91**, 719 [1916].

²⁸⁾ Ann. Physik **19**, 289 [1906], **34**, 591 [1911].

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **83**, 705 [1913].

³⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 2596 [1910].

³¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **80**, 730 [1912].

³²⁾ Vergl. dazu die Zusammenstellung bei Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, II. 7. Aufl., S. 217 [1911].

dasteht: Die Ausprägung mancher Eigenschaften, die für das eigentliche Kolloidgebiet typisch sind, verliert sich symmetrisch beim Übergange sowohl zu den molekularen Lösungen wie zu den Suspensionen."

Durch die Untersuchungen der letzten Jahre finden nun diese Befunde von W. Biltz eine einfache Klärung: Das Einsteinsche Gesetz gilt nur für kolloide Lösungen mit kugelförmigen Teilchen, also für Sphärokolloide. Bei Kolloiden mit länglichen Teilchen, also bei Linear-kolloiden, ist die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen nicht unabhängig von der Größe der Kolloidteilchen, sondern sie nimmt mit der Länge der Kolloidteilchen zu³³⁾. Der innere Aufbau der langgestreckten Kolloidteilchen der verschiedenen Stoffe, bei denen W. Biltz die Beziehung zwischen Viscosität und Teilchengewicht festgestellt hat, ist aber ein ganz verschiedener. Die Kolloidteilchen der Farbstoffe sind micellar gebaut; dagegen haben die Kolloidteilchen der abgebauten Stärken, wie in dieser Arbeit nachgewiesen wird, einen makro-molekularen Bau. Durch die osmotischen Bestimmungen von Biltz wurden also die normalen Molekulargewichte der abgebauten Stärke ermittelt.

Wenn bei der Stärke, wie bei anderen Hochpolymeren, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen und dem Molekulargewicht bestehen, so muß sich bei den verschiedenen Vertretern auch dieser polymer-homologen Reihe nach der Formel $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$ eine K_m -Konstante ergeben, falls die verschieden großen Stärke-Moleküle das gleiche Bauprinzip besitzen. Aus den Viscositäts-Messungen in 1-proz. Lösung wurde durch Umrechnung die spez. Viscosität einer grundmolaren Lösung ermittelt und daraus der Wert der K_m -Konstante berechnet. Die Berechnungen der K_m -Konstante können aber nur einen vorläufigen Charakter haben, da dieselben stark schwanken³⁴⁾.

Tabelle 1.

Substanz	η_r c% = 1 c _{gm} = 0.0618	η_{sp} c _{gm}	Mol.-Gew. von Biltz extra- poliert	$K_m =$ $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot M}$ $\times 10^4$
Amylo-dextrin a	1.262	4.24	22200	1.9
Amylo-dextrin b	1.121	1.96	20500	0.96
Achroo-dextrin nach A. Meyer	1.086	1.39	10200	1.36
Diastase-Dextrin aus Würze	1.094	1.52	11700	1.3
Diastase-Dextrin aus Bier	1.115	1.86	8200	2.28
Erythro-dextrin III	1.041	0.66	6800	0.97
Erythro-dextrin II	1.045	0.73	3000	2.43
Säure-Dextrin	1.033	0.53	4000	1.33
Achroo-dextrin I	1.030	0.49	1800	2.72
Achroo-dextrin II	1.017	0.28	1200	2.34
Dextrin Merck	1.048	0.78	5000	1.56
Dextrin Kahlbaum	1.038	0.62	6000	1.03
Dextrin Merck, dialys.	1.035	0.57	6200	0.92

³³⁾ H. Staudinger, B. 68, 1682 [1935]; Buch, S. 142.

³⁴⁾ Die K_m -Konstante der Stärke wird im hiesigen Institut von Dr. E. Husemann neu bestimmt.

Aus den Versuchen der Tabelle 1 läßt sich nur so viel sagen, daß die K_m -Konstante viel kleiner ist als die der Cellulose, die für Lösungen in Schweizers Reagens 8×10^{-4} beträgt. Zur Abschätzung der Molekulargewichte der abgebauten Stärken wurde vorläufig der Wert 1×10^{-4} benutzt³⁵⁾.

Aus diesen Berechnungen geht also hervor, daß keinesfalls die bei den Cellulosen und Cellulose-Derivaten ermittelten K_m -Konstanten zur Berechnung des Molekulargewichtes der Stärke benutzt werden dürfen³⁶⁾.

Zahlreiche osmotische Bestimmungen an Lösungen von nativen Stärken sind in den letzten Jahren von M. Samec ausgeführt worden³⁷⁾. Er fand dabei auch für abgebaute Stärken Molekulargewichte in derselben Größenordnung wie Biltz, also solche von 10000 und mehr. In neuerer Zeit wird von M. Samec³⁸⁾ auch die Diffusions-Methode benutzt; es ist aber zu erwarten, daß diese zur Bestimmung des Molatgewichtes nicht brauchbar ist, da die einfachen Beziehungen zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht nur für kugel-förmige Teilchen, nicht aber für solche mit fadenförmigen Teilchen gelten³⁹⁾. Aus diesem Grund bedürfen auch die Versuche von Brintzinger⁴⁰⁾, der das Molekulargewicht durch die Dialysen-Methode bestimmen wollte, einer Nachprüfung⁴¹⁾.

Auf ganz anderem Wege haben in den letzten Jahren die Frage nach dem Molekulargewicht der Stärke Haworth⁴²⁾ und Hirst⁴³⁾ zu lösen versucht. Sie führten Stärke durch energisches Methylieren in Stärke-trimethyläther über, die dann zu Glucose-Derivaten gespalten wurden. In diesen Abbauprodukten wurde die Menge der Tetramethyl-glucose neben Trimethyl-glucose bestimmt und aus der Menge der ersteren Rückschlüsse auf das Molekulargewicht der Stärke gezogen. Ein gleiches Verfahren wurde schon früher von Haworth und Machemer⁴⁴⁾ bei der Cellulose durchgeführt. Dort wurden von den Autoren Werte erhalten, die mit den früheren, durch

³⁵⁾ Im Buch, S. 75, findet sich eine erste Umrechnung der K_m -Konstante auf Grund der Biltzschen Versuche. Dort wurden die η_{sp} -Werte in 2-proz. Lösung der Berechnung zugrunde gelegt. Da die η_{sp}/c_{gm} -Werte in einer 1—2-proz. Lösung nicht die gleichen sind, sondern in einer 2-proz. Lösung schon ansteigen, ist die dort angegebene K_m -Konstante, 2×10^{-4} , zu hoch.

³⁶⁾ vergl. W. N. Haworth, E. L. Hirst u. D. K. Baird, Journ. chem. Soc. London 1935, 1201; W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. M. T. Plant, Journ. chem. Soc. London 1935, 1214.

³⁷⁾ vergl. M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 240; ferner Kolloidchem. Beihfte 37, 91 [1933], 39, 438 [1934].

³⁸⁾ M. Samec, L. Knop u. Z. Pankovič, Kolloid-Ztschr. 59, 266 [1932].

³⁹⁾ D. Krüger u. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 115 [1930], 170, 161 [1934]. R. O. Herzog u. H. Kudar, Ztschr. physikal. Chem. (A) 167, 343 [1933], 172, 239 [1935].

⁴⁰⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 196, 50 [1931].

⁴¹⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, B. 68, 2313 [1935].

⁴²⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London 1929, 2479; E. L. Hirst, M. M. T. Plant u. M. D. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London 1932 II, 2375; W. N. Haworth, Nature 129, 365 [1932]; Transact. 29, 14 [1933]; D. K. Baird, W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1935, 1201; W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. M. T. Plant, Journ. chem. Soc. London 1935, 1214; W. N. Haworth, E. L. Hirst u. A. C. Waive, Journ. chem. Soc. London 1935, 1299.

⁴³⁾ E. L. Hirst, M. M. T. Plant, M. D. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London 1932 II, 2375.

⁴⁴⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, Journ. chem. Soc. London 1932, 2270.

Viscositäts-Messungen gewonnenen Werten für das Molekulargewicht der Acetyl-cellulose einigermaßen in Übereinstimmung stehen⁴⁵⁾. Bei dieser Bestimmung des Molekulargewichts nach der Endgruppen-Methode muß aber natürlich die Voraussetzung gemacht werden, daß die Faden-Moleküle der Cellulose und der Stärke aus Glucose-Resten gleichartig zu einem langen Faden-Molekül gebunden sind⁴⁶⁾; denn nur dann kann man aus dem Gehalt an Tetramethyl-glucose etwas über die Länge der Faden-Moleküle aussagen. Diese Voraussetzung trifft bei den Cellulosen zu, da man dort durch Viscositäts-Untersuchungen an hoch- und niedermolekularen Produkten weiß, daß die Moleküle den gleichen faden-förmigen Bau besitzen; denn die K_m -Konstante der höchstmolekularen Cellulose-ester ist dieselbe wie die des Cellopentaose-acetates, also eines Abbau-Produktes von bekannter Konstitution⁴⁷⁾.

Bei der Stärke ist dagegen noch nicht bewiesen, daß ihre Moleküle einen derartigen faden-förmigen Bau besitzen; gerade die Versuche von Haworth lassen vermuten, daß die Moleküle der Stärke anders gebaut sind als die der Cellulose. Denn auf Grund dieser Endgruppen-Bestimmung geben nun Haworth und Hirst relativ kleine Molekulargewichte für die Stärke an, und zwar solche von 5000—6000. An einer Reihe derartiger Präparate wurden von den Autoren auch Viscositäts-Messungen ausgeführt und unter Benutzung der K_m -Konstante 10×10^{-4} die Molekulargewichte berechnet. Dabei ergab sich, daß beide Methoden nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen, und zwar sind die viscosimetrischen Molekulargewichte vielfach größer als die durch Endgruppen-Bestimmung erhaltenen. Die Bestimmung des Molekulargewichts der Stärke und der Stärke-acetate auf Grund von Viscositäts-Messungen unter Benutzung der Cellulose-Konstante 10×10^{-4} ist nun aber, wie oben gesagt, unrichtig, da die K_m -Konstante der Stärke ungefähr 10-mal kleiner ist. Bei Benutzung der oben angegebenen Konstante sind die aus den Viscositäts-Messungen sich errechnenden Molekulargewichte etwa 10-mal größer als nach den Haworthschen Berechnungen. Die Unterschiede zwischen den Molekulargewichten, die sich aus den Endgruppen-Bestimmungen ergeben, und den wirklichen Molekulargewichten der Stärke sind also sehr beträchtlich. Die in manchen Fällen brauchbare Methode⁴⁸⁾.

Tabelle 2.

Molekulargewichte von Amylosen nach der Viscositäts- und Endgruppen-Bestimmungsmethode⁴⁹⁾.

	Mol.-Gew.- Bestimmung nach der Endgruppen- Methode	Molekulargewicht aus Viscositäts-Messungen	
		$K_m = 10 \times 10^{-4}$	$K_m = 1 \times 10^{-4}$
Methyliertes Acetat I	5000	4—5000	40—50000
Methyliertes Acetat II	5000	20000	200000

⁴⁵⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; A. **501**, 173 [1933].

⁴⁶⁾ vergl. dazu K. Freudenberger u. Mitarbeiter, B. **63**, 1510 [1930].

⁴⁷⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934]; H. Staudinger, B. **68**, 2361 [1935].

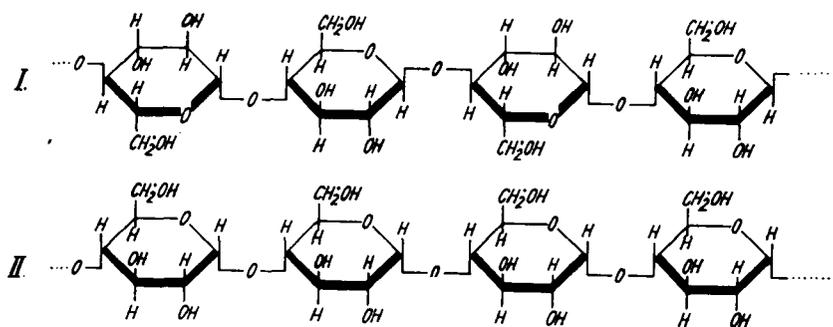
⁴⁸⁾ Buch, S. 47.

⁴⁹⁾ Aus der Arbeit D. K. Baird, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201.

das Molekulargewicht von Stoffen mit Faden-Molekülen durch Ermittlung einer charakteristischen Endgruppe zu bestimmen, führt bei der Stärke nicht zu den richtigen Ergebnissen, denn ihr Molekulargewicht ist nicht klein, wie dies Haworth und andere Autoren meinen, sondern die Stärke-Moleküle haben ein relativ hohes Gewicht bei kurzer Ketten-Länge.

IV) Über die Gestalt der Stärke-Moleküle und den Aufbau der Stärke.

Mehrfach wurde angenommen, daß Cellulose und Stärke aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, die sich wesentlich dadurch unterscheiden, daß bei ersteren Polysacchariden die Glucose-Reste β -glucosidisch, bei letzteren α -glucosidisch gebunden sind⁵⁰⁾:



I. Cellulose. II. Stärke.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, können dadurch die großen Unterschiede zwischen Cellulose und Stärke nicht erklärt werden. Auf Grund der heute bekannten Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge, bzw. Viscosität und Molekulargewicht, lassen sich jetzt genauere Angaben über den Unterschied zwischen dem Bau der Cellulose und der Stärke machen.

Die Makro-moleküle in den Lösungen abgebauter Stärken sind langgestreckt, denn die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Stärken verschiedenen Molekulargewichtes nimmt mit dem Molekulargewicht zu. Bei kugel-förmiger Gestalt der Makro-moleküle müßte die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen der verschiedenen Stärken unabhängig vom Molekulargewicht dieselbe sein. Für die langgestreckte Gestalt der Moleküle spricht weiter die Beobachtung, daß nur in niederviscosen Sol-Lösungen die spez. Viscosität proportional der Konzentration zunimmt, um nachher in höherkonzentrierten Lösungen weit stärker anzusteigen.

Die Form dieser langgestreckten Moleküle muß aber eine ganz andere sein als die der Cellulose-Moleküle. Die K_m -Konstante der Cellulosen ist 8×10^{-4} und diejenige ihrer verschiedenen Derivate, also von Nitraten, Acetaten und Äthern, ist 10×10^{-4} . Die ähnliche Größe der Konstante beweist, daß die Moleküle der Cellulose und ihrer Derivate die gleiche Form, also das gleiche Bauprinzip, haben, wie es Formel I wiedergibt. Sollte die Stärke entsprechend Formel II gebaut sein, so müßte die K_m -Konstante an-

⁵⁰⁾ W. N. Haworth, B. 65, (A) 43 [1932].

nähernd dieselbe Größe haben, da dann die gleichen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge bestehen müßten wie bei den Cellulosen. Da aber die K_m -Konstante der Stärke etwa 1×10^{-4} ist, also 8 bis 10-mal kleiner als die der Cellulose, so hat ein Stärke-Molekül von gleicher Länge wie ein Cellulose-Molekül ungefähr das 8- bis 10-fache Gewicht, enthält also etwa die 8- bis 10-fache Menge von Glucose-Resten.

Deshalb können die Glucose-Reste im Stärke-Molekül nicht entsprechend obiger Formel zu einer geraden Kette verbunden sein, sondern sie sind in ihm vielleicht spiralig angeordnet, da infolge der α -glucosidischen Bindungen die Ausbildung einer geraden Kette aus sterischen Gründen nicht möglich ist⁶¹⁾. Dabei können die Glucose-Reste noch unter sich in den Spiralen durch Nebenvalenzen verbunden sein⁶²⁾. Allerdings läßt sich bei einer derartigen Annahme über den Bau der Stärke-Moleküle die Haworthsche Beobachtung nicht erklären, daß eine relativ große Menge von Tetramethyl-glucose bei der Spaltung der vollmethylierten Stärke auftritt. Es ist darum nicht ausgeschlossen, daß die Makro-moleküle der Stärke verzweigt sind; dann könnten an den Verzweigungen Glucose-Reste auftreten, die bei der Methylierung und nachfolgenden Spaltung Tetramethyl-glucose liefern. Zwar würde eine derartige Annahme wiederum mit den Befunden von Freudenberg in Widerspruch stehen, der aus der Kinetik des Abbaues der Stärke und aus Drehwerts-Bestimmungen auf eine gleichartige Bindung der Glucose-Reste im Stärke-Molekül schließt⁶³⁾.

Auf die verschiedenen Bau-Möglichkeiten der Stärke-Moleküle sei hier nicht weiter eingegangen, da sich auf Grund der bisherigen Untersuchungen keine Entscheidung darüber treffen läßt. Der Nachweis, daß die Stärke-Moleküle jedenfalls eine ganz andere Form haben als die der Cellulose, erklärt die großen Unterschiede im Verhalten dieser beiden Polysaccharide. Infolge der regelmäßigen Gestalt ihrer Faden-Moleküle sind relativ niedermolekulare Cellulosen vom Polymerisationsgrad 100 in Wasser, Formamid und Ameisensäure unlöslich, während sie sich in Natronlauge nur unter besonderen Bedingungen auflösen. Die unregelmäßige Gestalt der Stärke-Moleküle bedingt dagegen, daß Stärken vom gleichen Polymerisationsgrad in Natronlauge, Formamid, Ameisensäure und auch in Wasser leicht löslich sind, und daß auch höhermolekulare Stärken in den drei erstgenannten Lösungsmitteln gelöst werden können. Es ist ja schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Löslichkeit eines hochmolekularen Stoffes nicht nur von der Größe der Moleküle, sondern vor allem auch von deren Gestalt abhängt. So können bei unregelmäßiger Gestalt

⁶¹⁾ K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 62, 1111 [1929], ziehen eine zickzackförmige Anordnung der Glucose-Reste in dem Stärke-Molekül in Betracht, doch ist diese Annahme noch nicht ausreichend, um die großen Unterschiede der K_m -Konstanten zu erklären.

⁶²⁾ Die Unlöslichkeit der Stärke in Schweizers Reagens kann dadurch bedingt sein, daß infolge der gegenseitigen Absättigung der Hydroxylgruppen in den Glucose-Resten durch Nebenvalenzen eine komplexe Bindung von Kupfer-Ionen nicht mehr stattfinden kann.

⁶³⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn u. Mitarbeiter, B. 68, 1510 [1930]; K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, A. 494, 41 [1932]. Durch diese Drehwert-Untersuchungen kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob unter 20 und 30 Glucose-Resten ein Glucose-Rest, an dem die Verzweigung stattfindet, anders gebunden ist.

der Moleküle auch sehr hochmolekulare Stoffe in Lösung gehen⁵⁴⁾. Eukolloide Poly-äthylenoxyde vom Polymerisationsgrad 500—1000⁵⁵⁾ sind infolge der mäander-förmigen Gestalt ihrer Moleküle noch leicht löslich. Poly-oxymethylene, deren Moleküle langgestreckt und regelmäßig gebaut sind, sind dagegen vom Polymerisationsgrad 100 an schon nahezu unlöslich; darum wurden früher die Poly-oxymethylene⁵⁶⁾ als ein Modell der Cellulose, die Poly-äthylenoxyde⁵⁷⁾ als ein Modell der Stärke bezeichnet.

Das physikalische Verhalten der hochmolekularen Stoffe im festen Zustand wie in Lösung wird vor allem durch die Länge der Makro-moleküle bedingt und nicht so sehr durch ihr Gewicht. Stärke-Moleküle vom Molekulargewicht 50000 haben ungefähr die gleiche Länge wie Cellulose-Moleküle vom Molekulargewicht 5000. Letztere, die hemi-kolloiden Cellulosen, sind pulvrige Substanzen, die ohne Quellungs-Erscheinungen in Lösung gehen, niedrigviscose Lösungen geben und keine festen Fäden und Filme liefern. Stärken vom Molekulargewicht 50000 haben infolge der geringen Länge der Faden-Moleküle noch den Charakter einer hemi-kolloiden Substanz; sie sind pulvrig, lösen sich ohne Quellungs-Erscheinungen und geben ebenfalls niederviscose Lösungen; dagegen sind Cellulosen vom gleichen Molekulargewicht, wie sie z. B. in den Kunstseiden vorliegen, infolge der langgestreckten Gestalt ihrer Faden-Moleküle recht faserige, zähe Stoffe, die sich bereits unter Quellen lösen und schon recht hochviscose Lösungen liefern. Nach den physikalischen Eigenschaften haben also Stärken vom Molekulargewicht 10000—100000 mehr den Charakter von Hemi-kolloiden, während sie nach dem Gewicht der Teilchen zu den Meso-kolloiden⁵⁸⁾ zu zählen sind. Deshalb wurden früher häufig die Stärken für relativ niedermolekular angesehen, während sie tatsächlich hochmolekular sind. In den eu-kolloiden Stärken liegen wahrscheinlich Makro-moleküle von ganz besonders hohem Molekulargewicht vor, aber die physikalischen Eigenschaften auch dieser Produkte unterscheiden sich wesentlich von denen von Cellulosen gleichen Polymerisationsgrades.

Beschreibung der Versuche.

1) Herstellung von abgebauten Stärken.

Zu den Versuchen der folgenden Arbeit wurde Kartoffel-Stärke angewandt. Aus dieser wurden durch enzymatischen Abbau Stärken hergestellt, die ein Molekulargewicht von etwa 10000—20000 besitzen. Diese sind sehr schwer rein und asche-frei zu erhalten. Wesentlich reinere abgebaute Stärken erhält man aus Kartoffel-Stärke durch Säure-Abbau. Mit derartigen Stärken wurden deshalb die meisten Versuche der folgenden Arbeit angestellt; man kann so je nach den Versuchs-Bedingungen Produkte⁵⁹⁾ vom Molekulargewicht etwa 10000—100000 darstellen. Aus diesen, und vor allem aus den niedermolekularen Produkten, lassen sich durch Fraktionieren und Umfällen asche-arme bzw. ganz asche-freie Präparate gewinnen. Diese Stärken besitzen trotz wochenlangem Trocknen im Hochvakuum nur

⁵⁴⁾ Buch, S. 35; ferner H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* 15, 221 [1932].

⁵⁵⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 287; A. 505, 41 [1933].

⁵⁶⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* 126, 425 [1927]; Buch, S. 224. ⁵⁷⁾ Buch, S. 287.

⁵⁸⁾ Über die Einteilung der Kolloide vergl. H. Staudinger, B. 68, 1682 [1935].

⁵⁹⁾ Mit Jodlösung tritt tiefblaue Färbung auf.

einen Gehalt von 43.5–44.0% C, statt wie berechnet 44.44% C⁶⁰). Der Säure-Abbau der Stärke wurde sowohl in 2-n. Salzsäure als auch in konz. Ameisensäure vorgenommen.

Es wurden 20 g Kartoffel-Stärke in 400 ccm 2-n. Salzsäure gleichmäßig verrührt und dann unter dauerndem Schütteln auf 100° erwärmt, wobei sich die Stärke zuerst zu einer trüben, viscosen Lösung auflöste, die nach längerem Erwärmen immer klarer und dünnflüssiger wurde. Nach einer bestimmten Einwirkungs-Dauer wurde unter weiterem Schütteln rasch mit Kälte-Mischung abgekühlt und nach dem Dekantieren bzw. Filtrieren von geringen unlöslichen Anteilen die Lösung sofort in 2 l Methanol unter Turbinieren hineingegeben; dabei schied sich die Stärke pulverförmig aus. Sie wurde bis zum Verschwinden der Chlor-Ionen-Reaktion mit Methanol ausgewaschen. Zum Abbau mit Ameisensäure wurden 20 g Kartoffel-Stärke mit 250 ccm der konz. Säure auf 100° erwärmt, und aus der wie oben behandelten Lösung die abgebaute Stärke durch Einfließenlassen in 1½ l Methanol ausgefällt. Der Abbau mit Salzsäure geht viel rascher vor sich

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen an hemi-kolloiden Stärken in Ameisensäure bei 20°.

Nr. des Produkts	Dauer d. Säure-Einwirkung in Min.	Asche-Gehalt in %	c%*) cgm**)		η_r	η_{sp} cgm	Mol.-Gew., geschätzt aus: $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$ $K_m = 1 \times 10^{-4}$	Polymerisat.- Grad = $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{162}$
			c%*)	cgm**)				
1) Abbau mit 2-n. Salzsäure								
1	1¼		0.324	0.02	1.135	6.8	70000	430
			0.486	0.03	1.220	7.3		
2	2¼		0.486	0.03	1.145	4.8	50000	310
			0.648	0.04	1.202	5.1		
3	2½	0.15	0.324	0.02	1.093	4.7	47000	290
			0.648	0.04	1.187	4.7		
4	3¼		0.648	0.04	1.079	2.0	20000	120
			1.458	0.09	1.177	2.0		
5	3½	0.07	1.134	0.07	1.120	1.7	18000	110
			1.620	0.10	1.180	1.8		
2) Abbau mit konz. Ameisensäure bei 100°								
6	6	0.14	0.486	0.03	1.174	5.8	58000	360
			0.810	0.05	1.284	5.7		
7	9	0.08	0.648	0.04	1.129	3.2	33000	200
			0.972	0.06	1.195	3.3		

*) c% bedeutet die Konzentration der Lösung in %; c% = 1 heißt: 10 g Substanz in 1 Liter Lösung.

**) cgm gibt die Anzahl der Grundmoleküle in 1 Liter Lösung an, also 162 g pro Liter = eine grundmolare Lösung.

⁶⁰) Die trocknen Stärken sind sehr hygroskopisch und nehmen schon beim Abwiegen Feuchtigkeit aus der Luft auf; deshalb wurden sie zu den mikro-analytischen Bestimmungen in geschlossenen kleinen Glas-Schiffchen abgewogen. Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikro-analysen wurden von Dr. S. Kautz, Freiburg, ausgeführt.

als der mit Ameisensäure und führt zu stärker abgebauten Produkten, wie Tabelle 3 zeigt. Die für die einzelnen Präparate angegebenen Molekulargewichte wurden aus den η_{sp}/c_{gm} -Werten mit der K_m -Konstante 1×10^{-4} berechnet, sind aber nur als vorläufige Werte zu betrachten.

Diese durch Säure-Abbau erhaltenen hemi-kolloiden Stärken sind nicht einheitlich, sondern bestehen aus einem Gemisch von Polymer-homologen⁶¹⁾. Mehrere mit Salzsäure abgebaute Stärken wurden durch stufenweises Ausfällen aus der wäßrigen Lösung mit Methanol in einzelne Fraktionen zerlegt. Bei geringer Zugabe von Methanol scheidet sich nach mehrstündigem Stehen in der Kälte eine gewisse Menge der Stärke schleimig aus, die relativ stark asche- und phosphor-haltig ist. Wenn diese durch Abzentrifugieren entfernt ist, erhält man durch weiteren tropfenweisen Methanol-Zusatz, wobei die Lösung stets kräftig gerührt wurde, die Stärke in pulvriger Form, und derartige Stärken haben nur einen sehr kleinen Asche-Gehalt oder sind sogar ganz asche-frei. Dabei sind die Fraktionen, bei denen sich die Stärke relativ grobkörnig ausscheidet, reiner als die, bei denen sie feinpulvrig ausfällt.

Tabelle 4.

Fraktionierungen von hemi-kolloiden, durch Säure-Abbau gewonnenen Stärken durch stufenweise Zugabe von Methanol. Messungen in Ameisensäure.

Fraktion	Aussehen der durch Methanol-Zusatz ausgefallten Produkte	Asche-Gehalt in % der getrockneten Substanz ⁶²⁾	Phosphorsäure-Gehalt ber. auf P_2O_5 in % der Aschen-Menge ⁶³⁾	$c\%$	c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. geschätzt
I	feinkörnig	0.1	etwa 50	0.648	0.04	1.130	3.3	34 000
				0.972	0.06	1.204	3.4	
II	grobkörnig	<0.01	0	0.648	0.04	1.092	2.3	24 000
				0.810	0.05	1.120	2.4	
III	feinkörnig	0.04	etwa 50	0.648	0.04	1.093	2.3	23 000
				0.972	0.06	1.138	2.3	
I	feinkörnig	0.18	0	0.648	0.04	1.093	2.3	23 000
				0.972	0.06	1.138	2.3	
II	grobkörnig	0	0	0.648	0.04	1.084	2.1	20 000
				0.972	0.06	1.119	2.0	
III	feinkörnig	0.05	Spuren	0.972	0.06	1.084	1.4	14 000

2) Viscositäts-Messungen an abgebauten Stärken in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Wie schon früher an zahlreichen Beispielen nachgewiesen wurde⁶⁴⁾, kann der Bau der Kolloidteilchen in kolloiden Lösungen durch Viscositäts-Messungen unter verschiedenen Bedingungen, z. B. in verschiedenen Lösungs-

⁶¹⁾ Die Polydispersität der abgebauten Stärke ist auch von O. Lamm, Kolloid-Ztschr. 69, 44 [1934], durch ultra-zentrifugale Untersuchungen festgestellt worden.

⁶²⁾ Die Aschen-Gehalts-Bestimmungen wurden mit etwa 1.5 g Substanz ausgeführt.

⁶³⁾ Die Phosphorsäure-Bestimmungen wurden nach der Mikro-Methode ausgeführt, s. Buch von Biltz: Quantitative Analyse.

⁶⁴⁾ Buch, S. 85.

mitteln oder bei verschiedener Temperatur, aufgeklärt werden. Micellar gebaute Kolloidteilchen werden bei Temperatur-Erhöhung weitgehend verändert, weil die normalen Moleküle in der Micelle nur durch schwache Kräfte zusammengehalten werden. Infolge Verkleinerung der Micelle ist z. B. die Viscosität der Seifen-Lösung bei höherer Temperatur viel geringer als bei Zimmer-Temperatur. Liegen dagegen makro-molekular gebaute Kolloidteilchen in Lösung vor, so nimmt die spez. Viscosität einer verdünnten Lösung beim Erwärmen von 20° auf 60° nur um einen geringen Betrag ab und zwar um 10—20 % ⁶⁵⁾.

Viscositäts-Untersuchungen an Stärke-Lösungen zeigen, daß die Temperatur-Abhängigkeit ⁶⁶⁾ beim Erwärmen von 20° auf 60° in den verschiedenen Lösungsmitteln 0.8—0.9 ist, also die gleiche Größe wie bei anderen makro-molekular gebauten Stoffen hat. Es wurden dazu Lösungen von abgebauter Stärke in Wasser, Formamid und Ameisensäure untersucht. Im letzteren Lösungsmittel erleiden die abgebauten Stärken auch bei 12-stdg. Stehen in der Kälte keine Veränderung. Ein niedermolekulares Produkt vom Molekulargewicht 10000 verträgt auch ein kurzes Erwärmen auf 60° ohne Veränderung. Ein höhermolekulares Produkt vom Molekulargewicht etwa 50000 wird beim Erwärmen auf 60° etwas abgebaut; denn nach dem Abkühlen hat die Viscosität der Lösung nicht mehr den ursprünglichen Wert.

Tabelle 5⁶⁷⁾.

Temperatur-Abhängigkeit von Lösungen mit Salzsäure abgebauter Stärken in verschiedenen Lösungsmitteln.

Mol.-Gew. geschätzt	Lösungs- mittel	c%	c _{gm}	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ 20°	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ 60°	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ 20°	nach Abküh- lung	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
50000	Wasser	0.648	0.04	4.7	4.2	4.7		0.89
		0.648	0.04	4.7	4.3	4.7		0.91
10000	Wasser	1.944	0.12	1.1	0.9	1.1		0.82
		2.268	0.14	1.1	0.8	1.1		0.73
35000	Form-amid	0.648	0.04	3.6	3.3	3.7		0.92
		0.972	0.06	3.6	—	—		—
50000	1-n. Natron- lauge	0.486	0.03	5.8	5.0	5.7		0.86
		0.810	0.05	6.1	5.3	5.8		0.87
20000	1-n. Natron- lauge	1.134	0.07	2.1	1.8	1.9		0.86
		1.296	0.08	2.1	1.7	1.9		0.81
50000	Ameisen- säure	0.324	0.02	4.7	4.1	4.0		0.87
		0.486	0.03	4.7	4.1	4.0		0.87
10000	Ameisen- säure	1.62	0.1	1.2	1.0	1.2		0.83
		1.944	0.12	1.2	1.0	1.2		0.83

⁶⁵⁾ Buch, S. 59.

⁶⁶⁾ Unter Temperatur-Abhängigkeit wird in dieser und anderen Arbeiten, vergl. Buch, S. 59, das Verhältnis von $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$ verstanden.

⁶⁷⁾ Die Tabelle enthält nur eine kleine Auswahl von zahlreichen Versuchen.

Besonders sorgfältig muß bei den Viscositäts-Messungen an Lösungen der Stärke in Natronlauge vorgegangen werden, da in der alkalischen Lösung die Stärke ebenso wie die Cellulose sehr leicht oxydativ abgebaut wird. Das Lösen der Stärke in Natronlauge sowie sämtliche Viscositäts-Messungen in diesem Lösungsmittel wurden unter vollständigem Ausschluß von Luft in sorgfältig gereinigtem Stickstoff ausgeführt⁶⁸⁾.

Viscositäts-Messungen an abgebauten Stärken wurden weiter in verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Wie in anderen Lösungen makromolekular gebauter Stoffe steigt auch hier die spez. Viscosität annähernd proportional mit der Konzentration an, solange in verd. Lösungen gearbeitet wird, die eine spez. Viscosität zwischen 0,05 und 0,2 besitzen; je nach dem Molekulargewicht der Stärke ist dies bei 0,2—2-proz. Lösungen der Fall. In höherkonzentrierten Lösungen steigt die Viscosität weit stärker als die Konzentration an, die Stärken zeigen also ein Verhalten wie die Lösungen anderer makromolekularer Stoffe, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Makromoleküle in der Stärke-Lösung langgestreckte Gestalt besitzen und nicht kugelförmige Moleküle darstellen; denn sonst müßte in einem weit größeren Konzentrations-Bereich die Viscosität proportional mit der Konzentration zunehmen⁶⁹⁾.

Tabelle 5a.

Viscositäts-Messungen an abgebauter Stärke, Mol.-Gew. etwa 20000, in Ameisensäure in verschiedenen Konzentrationen.

c%	C _{gm}	η_r	η_{sp}	η_{sp}/C_{gm}
0.5	0.0309	1.061	0.061	1.98
1.0	0.0618	1.124	0.124	2.00
2.0	0.1235	1.282	0.282	2.28
3.0	0.185	1.48	0.48	2.59
4.0	0.247	1.672	0.672	2.72
5.0	0.309	1.95	0.95	3.08
6.0	0.370	2.16	1.16	3.14

Die abgebauten Stärken lösen sich in Natronlauge und Ameisensäure in der Kälte leicht zu klaren Lösungen auf. Ein weiteres gutes Lösungsmittel ist Formamid; allerdings muß bei höhermolekularen Produkten dabei etwas erwärmt werden, damit Lösung eintritt⁷⁰⁾. In Wasser lösen sich nur niedermolekulare Stärken vom Molekulargewicht etwa 10000 leicht auf; höhermolekulare Produkte bis zum Molekulargewicht 50000 gehen nur langsam in Lösung, während noch höhermolekulare vielfach keine klaren Lösungen mehr geben. Die trüben Lösungen von höhermolekularen Stärken in Wasser scheiden bei langem Stehen einen Niederschlag ab. Aus diesen Beobachtungen

⁶⁸⁾ Unter völligem Luft-Ausschluß ist eine Lösung von abgebauter Stärke in Natronlauge beständig, man beobachtet keine Viscositäts-Änderungen, die man früher vielfach als Alterungs-Erscheinung auffaßte.

⁶⁹⁾ vergl. H. Staudinger: Über die Einteilung der Kolloide, B. 68, 1682 [1935].

⁷⁰⁾ Formamid löst Polyhydroxyverbindungen in der Regel leicht auf. Die Löslichkeit von Stärke in Formamid wurde zum erstenmal in der Dissertation von K. Frey, Zürich 1926, beschrieben

ist zu schließen, daß das Wasser die Stärke nur schwach solvatisiert. Wenn man bei höhermolekularen Produkten durch Erwärmen eine Lösung von Stärke hergestellt hat, so tritt beim Abkühlen Trübung und schließlich Ausscheidung ein, da die in der Wärme solvatisierten Faden-Moleküle sich beim Abkühlen wieder zusammenlagern und so größere Teilchen bilden, die sich abscheiden.

An diastatisch bzw. mit Säure abgebauten Stärken wurden auch Viscositäts-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt mit dem Ergebnis, daß die spez. Viscosität einer Stärke in gleichkonzentrierter Lösung von Ameisensäure, Formamid und Wasser annähernd die gleiche ist. Es sind also die η_{sp}/c_{gm} -Werte in diesen Lösungsmitteln nahezu dieselben. In Natronlauge sind dagegen die η_{sp}/c_{gm} -Werte um etwa 20% höher. Dies rührt daher, daß beim Lösen von Stärke in Natronlauge nicht eine einfache Solvataion der gelösten Moleküle eintritt, sondern daß die Stärke mit Natronlauge unter Salzbildung reagiert⁷¹⁾. Deshalb kann die spez. Viscosität einer grundmolaren, also 16.2-proz. Lösung von Stärke in Natronlauge nicht mit der von grundmolaren Lösungen in anderen Lösungsmitteln verglichen werden; denn das Grundmolekül ist hier das Natriumsalz der Stärke, es ist also größer. Genaue Angaben über die Größe desselben lassen sich nicht machen, da die Zusammensetzung dieses Stärke-Natriumsalzes in Lösungen nicht bekannt ist⁷²⁾. Eine grundmolare Lösung eines Stärke-Natriums ist also nicht eine 16.2-proz., sondern eine um 10—20% höher konzentrierte Lösung. Berücksichtigt man dies, so ist es verständlich, daß die Lösung von Stärke in Natronlauge um etwa 20% höherviscos ist als in anderen Lösungsmitteln.

Der Befund, daß die Stärke in den verschiedenen Lösungsmitteln ungefähr die gleiche Viscosität hat, beweist den makro-molekularen Bau der Kolloidteilchen; denn ein micellar gebauter Stoff sollte in verschiedenen

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an hemi-kolloider Stärke, durch diastatischen Abbau⁷³⁾ aus Kartoffel-Stärke gewonnen, in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

Lösungsmittel	c%	c _{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}
Ameisensäure	1.296	0.08	1.164	2.1
	1.620,	0.10	1.223	2.2
Wasser ⁷⁴⁾	0.5	0.0308	1.05	1.62
	1.0	0.0616	1.1	1.62
Formamid	1.296	0.08	1.157	2.0
	1.620	0.10	1.205	2.1
1-n. Natronlauge	1.296	0.08	1.188	2.4
	1.620	0.10	1.241	2.4

⁷¹⁾ Th. Pfeiffer u. B. Tollens, A. 210, 285 [1881]; P. Karrer, Helv. chim. Acta 4, 811 [1921].

⁷²⁾ Nach P. Karrer, Helv. chim. Acta 4, 811 [1921], ist im festen Salz auf zwei Glucose-Reste ein Mol Ätznatron gebunden. ⁷³⁾ W. Biltz, B. 46, 1532 [1913].

⁷⁴⁾ Die wäßrigen Lösungen der diastatisch abgebauten Stärken sind weniger viscos als die in Ameisensäure und Formamid, eine Beobachtung, die wir bei mehreren Präparaten machten. Wir vermuteten anfangs, daß durch Spuren von Diastase diese Stärke weiter abgebaut wird, konnten aber einen solchen Abbau nicht definitiv nachweisen.

Lösungsmitteln Micellen verschiedener Größe liefern, oder wie die Seifen in dem einen Lösungsmittel micellar, in anderen molekular gelöst sein. Solche Unterschiede in der Dispergierung eines micellar gebauten Stoffes müßten sich leicht durch starke Unterschiede in der Viscosität in verschiedenen Lösungsmitteln zu erkennen geben. So sollte sich vor allem die Viscosität von Lösungen der Stärke in Natronlauge von der in Ameisensäure stark unterscheiden, falls dieselbe micellar gebaut wäre. Dies ist aber nicht der Fall.

Tabelle 7.

Viscositäts-Messungen an hemi-kolloiden Stärken, durch Salzsäure-Abbau aus Kartoffel-Stärke gewonnen, in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

Mol.-Gew. geschätzt	Lösungsmittel	c%	C _{gm}	η_r	η_{sp}/C_{gm}
50 000	Ameisensäure	0.324	0.02	1.093	4.7
		0.486	0.03	1.141	4.7
	Formamid	0.648	0.04	1.183	4.6
		1-n. Natronlauge ..	0.324	0.02	1.110
			0.486	0.03	1.175
	40 000	Ameisensäure	0.810	0.05	1.187
1.134			0.07	1.265	3.8
Wasser		0.972	0.06	1.226	3.8
		Formamid	0.648	0.04	1.145
			0.972	0.06	1.217
		1-n. Natronlauge ..	0.567	0.035	1.153
	0.810		0.05	1.222	4.4
20 000	Ameisensäure	1.134	0.07	1.120	1.7
		1.296	0.08	1.139	1.7
		1.620	0.1	1.180	1.8
	1-n. Natronlauge ..	1.134	0.07	1.149	2.1
		1.296	0.08	1.164	2.1
10 000	Ameisensäure	1.296	0.08	1.090	1.1
		1.62	0.1	1.122	1.2
		1.944	0.12	1.138	1.2
	Wasser	1.620	0.1	1.101	1.0
		1.944	0.12	1.130	1.1
		2.268	0.14	1.150	1.1

3) Überführung von Stärke in polymer-analoge Stärke-acetate.

Der eindeutige Beweis⁷⁵⁾ für die Identität der Kolloidteilchen in den Lösungen Hochmolekularer mit den Makro-molekülen wird durch Überführung von verschiedenen Vertretern einer polymer-homologen Reihe in polymer-analoge Produkte geführt⁷⁶⁾; denn damit wird gezeigt, daß man mit den reaktionsfähigen Gruppen der Moleküle Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß sich ihr Polymerisationsgrad ändert. So können z. B. Cellulose-

⁷⁵⁾ vergl. die Reduktion von Poly-styrol und Poly-indenen in polymer-analoge Produkte, B. 59, 3019 [1926]; H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. 62, 2406 [1929] Buch, S. 46.

⁷⁶⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

acetate in polymer-analoge Cellulose-methyläther⁷⁶⁾ umgewandelt werden, und weiter lassen sich aus Cellulose⁷⁷⁾ die polymer-analogen Cellulose-acetate herstellen und diese wieder zu polymer-analogen Cellulosen verseifen⁷⁸⁾. Mittlerweile sind derartige Untersuchungen auf dem Gebiet der Stärke auch von M. Samec und L. Knop⁷⁹⁾ vorgenommen worden. Die Autoren sagen über ihre Versuche in der Zusammenfassung folgendes:

„Es wurden Amylosen aus Kartoffel-Stärke, aus Lintner-, Zulkowsky- und Fouard-Stärke, sowie eine bei 265° desaggregierte Amylose acetyliert und desacetyliert, und die mittlere Molatgröße der Amylose (osmotisch), der Acetyl-amylose (diffusio-metrisch in Acetanhydrid sowie in Eisessig) und der Desacetyl-Acetylamylose (diffusio-metrisch in Wasser) bestimmt. Ferner wurde der Zerteilungsgrad der anderen genannten Stärke-Substanzen vor dem Acetylieren und nach dem Desacetylieren diffusio-metrisch in Wasser ermittelt. Es ergab sich, daß durch die beiden Operationen entweder gar keine oder eine nur geringe Peptisation erfolgt, daß aber eine Teilchengröße kristalloider Dimensionen nicht erreicht wird.“

Sie belegen die Resultate durch Experimente, die in Tabelle 8 zusammengefaßt sind.

Tabelle 8.

Versuche von M. Samec und L. Knop über die Molatgröße von Stärke vor und nach dem Acetylieren.

		Lintner-Stärke	Zulkowski-Stärke	Fouard-Stärke	Amylose-Hitze-Desaggregat
vor dem Acetylieren die mittlere Molatgröße	osmo-metrisch	30000			
	diffusio-metrisch	8050	8840	8852	21300
nach d. Acetylieren u. Desacetylieren	diffusio-metrisch	30240	10231	6200	14165 ⁸⁰⁾

Überträgt man auf diese Versuche die Anschauungen der makro-molekularen Chemie, so kann man in ihnen einen Beweis für den makro-molekularen Bau der Stärke erblicken; allerdings ist die Übereinstimmung der Molekülgrößen der unacetylierten oder desacetylierten Stärke nicht gut. Dieses mag damit zusammenhängen, daß einmal die Durchführung dieser Versuche schwierig ist⁸¹⁾; weiter ist, wie oben schon erwähnt, die Diffusions-Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Stärken nicht brauchbar.

Wir hatten schon vor der Veröffentlichung von Samec und Knop Versuche auf diesem Gebiet unternommen, um den Nachweis zu führen, daß die Kolloidteilchen der abgebauten Stärke die Makro-moleküle selbst sind⁸²⁾.

⁷⁷⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, B. 68, 1611 [1935].

⁷⁸⁾ Buch, S. 484.

⁷⁹⁾ M. Samec u. L. Knop, Kolloidchem. Beihefte 89, 462 [1934].

⁸⁰⁾ 5 Tage acetyliert.

⁸¹⁾ Die Autoren machen z. B. keine Angaben darüber, ob sie die Verseifung der Stärke-acetate unter völligem Luft-Ausschluß vorgenommen haben. Dies ist notwendig, da sonst ein Abbau eintritt.

⁸²⁾ Diese Versuche wurden größtenteils schon im Jahre 1933 abgeschlossen.

Zu diesem Zweck wurden durch Salzsäure-Abbau aus Kartoffel-Stärke 4 Stärken hergestellt, die durch sorgfältiges, mehrfaches Fraktionieren möglichst polymer-einheitlich und praktisch asche-frei gemacht wurden. An diesen Produkten, deren Molekulargewicht zwischen etwa 20000 und 75000 lag, wurden Viscositäts-Messungen in Ameisensäure bei 20° vorgenommen und aus den η_r -Werten einmal die spez. Viscosität einer grundmolaren und weiter die einer 1.4-proz. Lösung berechnet.

Tabelle 9.

Viscositäts-Messungen an fraktionierten hemi-kolloiden Stärken in Ameisensäure bei 20°.

Nr. des Produktes	c%	c_{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}	η_{sp} (1.4%) Mittelwert
I	0.162	0.01	1.077	7.7	0.66
	0.243	0.015	1.112	7.5	
	0.324	0.02	1.152	7.6	
II	0.324	0.02	1.099	5.0	0.43
	0.486	0.03	1.148	4.9	
	0.648	0.04	1.203	5.1	
III	0.810	0.05	1.187	3.7	0.32
	0.810	0.05	1.183	3.7	
	1.134	0.07	1.265	3.8	
IV	0.972	0.06	1.113	1.9	0.16
	1.296	0.08	1.154	1.9	
	1.620	0.1	1.193	1.9	

Da bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Säure oder Chlorzink bei der Stärke wie auch bei der Cellulose eine Spaltung der glucosidischen Bindungen, also ein Abbau, eintritt, so schieden diese Acetylierungs-Verfahren bei der Überführung der Stärken in polymer-analoge Stärke-acetate von vornherein aus⁸³⁾. Am Beispiel der Cellulose wurde gezeigt, daß man eine Reihe polymer-homologer Produkte mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin in Cellulose-acetate von gleicher Kettenlänge überführen kann⁸⁴⁾. Stärke läßt sich, wie aus den früheren Versuchen hervorgeht, ebenfalls unter diesen Bedingungen acetylieren⁸⁵⁾. Wir führten so die vier verschiedenen Stärken in Stärke-acetate über und bestimmten die spez. Viscosität ihrer Lösungen gleichfalls in Ameisensäure. Aus den Messungen wurde auch hier wieder die Viscosität einer grundmolaren und 1.4-proz. Lösung berechnet.

⁸³⁾ Über den acetolytischen Abbau der Cellulose vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2331 [1930].

⁸⁴⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, B. 68, 1611 [1935].

⁸⁵⁾ H. Pringsheim u. M. Laßmann, B. 55, 1409 [1922]; M. Bergmann u. E. Knehe, A. 452, 141 [1927]; H. Friese u. F. A. Smith, B. 61, 1975 [1928].

Tabelle 10.

Viscositäts-Messungen an polymer-homologen Stärke-acetaten, gewonnen durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid aus den polymer-analogen Stärken der Tabelle 9.
Viscositäts-Messungen in Ameisensäure bei 20°.

Nr. des Produktes	Essigsäure-Gehalt gef. (ber. für Triacetat: 62.5%)	C-H-Analysen ber. für $C_{12}H_{14}O_8$		c%	c _{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}	$\eta_{sp}(1.4\%)$ (Mittelwert)
		gef.						
		% C	% H					
I	62.1	49.42	6.04	0.231	0.008	1.135	17.0	0.85
				0.288	0.01	1.181	18.1	
				0.403	0.014	1.244	17.4	
II	62.3	49.95	5.98	0.288	0.01	1.117	11.7	0.57
				0.432	0.015	1.179	11.9	
III	63.1	50.09	5.90	0.432	0.015	1.122	8.1	0.39
				0.576	0.02	1.161	8.1	
				0.864	0.03	1.244	8.1	
IV	62.4	49.60	5.78	0.864	0.03	1.121	4.0	0.20
				1.152	0.04	1.165	4.1	
				1.440	0.05	1.205	4.1	

*) Das Grundmolekulargewicht der Stärke-acetate beträgt 288, eine c_{gm}-Lösung ist also eine 28.8-proz.

Wie die Acetate der Cellulose lassen sich auch die der Stärke leicht verseifen. Es wurde die Verseifung mit 0.5-n. methylalkohol. Natron unter Stickstoff vorgenommen, und zwar wurde auf je 1 g Acetat 50 ccm Lösung angewendet⁸⁶⁾. Nach 1/2-stdg. Schütteln bei 15–20° ist die Verseifung beendet. Dann wurde vorsichtig tropfenweise mit 50-proz. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Um die Stärke vollständig auszufällen, wurde Methanol zugesetzt, die Stärke abzentrifugiert und mit warmem Methanol und Aceton mehrmals ausgewaschen. Um die letzten Reste von Natriumacetat zu entfernen, wurde schließlich in der Kälte in wenig Ameisensäure gelöst. Dabei tritt, wie schon vorher nachgewiesen, kein Abbau dieser Stärken ein. Die klare Ameisensäure-Lösung wurde tropfenweise unter Turbinieren in überschüssiges Methanol hineingegeben und so die Stärke als feiner Niederschlag erhalten, der dann wiederum mehrmals mit reinem Methanol ausgewaschen und abzentrifugiert wurde. Die so erhaltenen Stärken sind asche-frei.

Bei der Verseifung der Stärke-acetate muß weiter beachtet werden, daß Luft-Sauerstoff völlig ausgeschlossen wird, solange die Lösung alkalisch ist; denn sonst entstehen bei dem Verseifen keine polymer-analogen Produkte, da die Stärke bei Gegenwart von Alkali durch Luft-Sauerstoff oxydativ abgebaut wird, und zwar tritt dieser Abbau um so leichter ein, je höhermole-

⁸⁶⁾ M. Samec: Über die Verseifung von Stärke-acetaten, Kolloidchem. Beihefte 39. 438 [1934]; M. Bergmann u. E. Knehe, A. 452, 141 [1927].

kular die Stärke ist. Um Luft-Sauerstoff vollständig zu entfernen, wurde der Methylalkohol durch Destillation im Stickstoffstrom von Luft-Sauerstoff befreit und die Verseifung in einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Stickstoff vorgenommen⁸⁷⁾. Mit den so erhaltenen Stärken wurden Viscositäts-Messungen in Ameisensäure vorgenommen (vergl. Tabelle 11).

Tabelle 11.

Viscositäts-Messungen an polymer-homologen Stärken, dargestellt durch Verseifung aus polymer-analogen Stärke-acetaten der Tabelle 10. Viscositäts-Messungen in Ameisensäure bei 20°.

Nr. des Produktes	Analysen, ber. für $C_4H_{10}O_5$: 44.44% C, 6.17% H		c%	c _{grm}	η_r	η_{sp}/c_{grm}	η_{sp} (1.4%)
	% C gef.	% H gef.					
I	43.26	5.79	0.324	0.02	1.146	7.3	0.64
			0.405	0.025	1.186	7.4	
			0.486	0.03	1.223	7.4	
II	43.44	5.63	0.405	0.025	1.117	4.7	0.41
			0.486	0.03	1.138	4.6	
			0.648	0.04	1.196	4.9	
III	44.02	5.69	0.648	0.04	1.134	3.4	0.29
			0.810	0.05	1.165	3.3	
			0.972	0.06	1.197	3.3	
IV	441.15	6.25	0.972	0.06	1.106	1.8	0.16
			1.296	0.08	1.154	1.9	
			1.620	0.1	1.202	2.0	

In der Tabelle 12 ist die spez. Viscosität gleichkonzentrierter und zwar 1.4-proz. Lösungen⁸⁸⁾ der Stärke in Ameisensäure vor und nach der Verseifung zusammengestellt, weiter ist auch die spez. Viscosität 1.4-proz. Lösungen der Stärke-acetate im gleichen Lösungsmittel angegeben. Daraus geht hervor, daß die verschiedenen polymer-homologen Stärken nach Verwandlung in die Acetate und Wiedergewinnung aus den Acetaten sich nicht verändern, denn ihre Lösungen besitzen genau dieselbe spez. Viscosität wie

⁸⁷⁾ Gleiche Vorsichts-Maßregeln sind früher beim Arbeiten mit Kautschuk angewendet worden, wo ebenfalls die Lösungsmittel durch Destillation im Stickstoffstrom von Luft-Sauerstoff befreit werden mußten, da sonst durch den Sauerstoff-Gehalt des Lösungsmittels ein Abbau erfolgt; vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 68, 730 [1930].

⁸⁸⁾ Um die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen zu vergleichen, wird hier wie in früheren Untersuchungen aus den Viscositäts-Messungen in verschiedenen Konzentrationen die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung berechnet. Man könnte natürlich hier genau so gut die Viscosität 1-proz. Lösungen vergleichen. Bei Viscositäts-Messungen an Kohlenwasserstoffen, die aus Faden-Molekülen bestehen, ist eine 1.4-proz. Lösung eine grundmolare, und diese Konzentration wurde deshalb auch für sauerstoffhaltige Verbindungen gewählt. Sie wird hier beibehalten, denn so kann man die Viscosität dieser 1.4-proz. Stärke-Lösungen sehr leicht mit denen von anderen hoch- und niedermolekularen Stoffen vergleichen.

vor der chemischen Umwandlung. Damit ist bewiesen, daß man mit Stärken chemische Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß sich die Größe ihrer Teilchen, also der Bau derselben ändert. Diese Beständigkeit der Teilchen bei chemischen Umsetzungen ist nur verständlich, wenn die Kolloidteilchen die Makro-moleküle selbst sind. Man kann also die Stärke in Derivate überführen, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert, gerade so wie man ein Disaccharid, z. B. Maltose, in Derivate vom gleichen Polymerisationsgrad verwandeln kann. Sollte die Stärke, wie man früher annahm, einen micellaren Bau besitzen, so müßte mit so tiefgreifenden chemischen Veränderungen, wie Acetylierung oder Verseifung, eine Zerstörung oder mindestens Änderung der Micelle verbunden sein, und dies müßte Änderungen in der Viscosität der zurückgewonnenen Produkte zur Folge haben.

Aus der Tabelle 12 geht hervor, daß die spez. Viscosität der Stärke um etwa 20—25% geringer ist als die der polymer-analogen Stärke-acetate. Nach dem Viscositäts-Gesetz sollte die spez. Viscosität polymer-analoger Produkte die gleiche sein⁸⁹⁾, falls ihre Solvation dieselbe ist. Die höhere Viscosität der Stärke-acetat-Lösungen deutet darauf hin, daß diese durch Ameisensäure stärker solvatisiert werden als die Stärke selbst⁹⁰⁾. In der Reihe der polymer-homologen Cellulosen wurden übrigens die gleichen Erfahrungen gemacht. Lösungen von Cellulose-acetaten zeigen nicht dieselbe spez. Viscosität wie die von polymer-analogen Cellulosen, sondern die Viscosität der letzteren ist auch hier um etwa 20—25% geringer als die der ersteren⁹¹⁾.

Tabelle 12.

Vergleich der $\eta_{sp}(1.4\%)$ -Werte von polymer-homologen Stärken mit denen der Stärke-acetate und den daraus hergestellten Stärken. Nach Viscositäts-Messungen in Ameisensäure bei 20°.

Nr. des Produktes	$\eta_{sp}(1.4\%)$ der Stärke vor der Acetylierung	$\eta_{sp}(1.4\%)$ der Stärke-acetate	$\eta_{sp}(1.4\%)$ der Stärke nach der Verseifung der Acetate	$\eta_{sp}(1.4\%)$ Stärke vor der Acetylierung
				$\eta_{sp}(1.4\%)$ Stärke-acetat
I	0.66	0.85	0.64	0.78
II	0.43	0.57	0.41	0.75
III	0.32	0.39	0.29	0.82
IV	0.16	0.20	0.16	0.80

4) Viscositäts-Untersuchungen an Stärke-acetaten.

Um das Verhalten von Stärke-acetaten in Lösungen kennenzulernen, wurden Viscositäts-Messungen in verschiedenen Konzentrationen, bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Die Stärke-acetate lösen sich zum Unterschied von Cellulose-triacetaten in zahlreichen Lösungsmitteln, und zwar außer in Chloroform, Dioxan und Ameisensäure auch in Äthylenbromid und Aceton, welch letztere Lösungs-

⁸⁹⁾ Buch, S. 69.

⁹⁰⁾ Über den Zusammenhang zwischen spez. Viscosität und Solvation vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

⁹¹⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935].

mittel die höhermolekularen Cellulose-acetate nicht lösen. Die große Löslichkeit der Stärke-acetate hängt wie die der Stärke selbst mit dem unregelmäßigen Bau ihrer Moleküle zusammen; wie Tabelle 13 zeigt, ist aber die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen recht verschieden je nach dem Lösungsmittel.

Tabelle 13.

Viscositäts-Messungen an fraktionierten Stärke-acetaten in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

Acetat	Essigsäure-Gehalt ber. für Triacetat 62.5 % gef.	C-H-Analysen ber. für $C_{12}H_{16}O_5$		c%	c _{gm}	Chloroform		Dioxan		Äthylendibromid		Ameisensäure		Aceton	
		C = 50.00 % gef. C %	H = 5.56 % gef. H %			η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$
A	62.7	49.75	5.09	0.288	0.01	1.121	12.1	1.134	13.4	1.091	9.1	1.090	9.0	1.077	7.7
				0.432	0.015	1.180	12.0	1.209	14.0	1.138	9.2	1.132	8.8	1.113	7.5
B	62.7	49.53	5.80	0.864	0.03	1.194	6.5	1.203	6.8	1.153	5.1	1.132	4.4	1.123	4.1
				1.152	0.04	1.254	6.4	1.300	7.5	1.201	5.0	1.180	4.5	1.165	4.1
C	62.2	49.67	5.64	1.008	0.035	1.172	4.9	1.171	4.9	1.139	4.0	1.120	3.4	1.110	3.1
				1.152	0.04	1.196	4.9	1.196	4.9	1.163	4.1	1.141	3.5	1.135	3.4

Es ist noch zu prüfen, ob die Stärke-acetate in den beiden Lösungsmitteln, in denen sie hochviscose Lösungen geben, leichter löslich sind als in den drei letzteren; denn bei Poly-styrolen⁹²⁾ wurde gefunden, daß die höchstviscosen Lösungen mit solchen Lösungsmitteln erhalten werden, die die Poly-styrole besonders gut lösen, also besonders stark solvatisieren.

Tabelle 14.

Verhältnis der η_{sp}/c_{gm} -Werte der Stärke-acetate in verschiedenen Lösungsmitteln, bezogen auf Chloroform = 1 (niedrigere Konz.).

Acetat	Dioxan	Äthylendibromid	Ameisensäure	Aceton
A	1.11	0.75	0.74	0.64
B	1.06	0.80	0.69	0.64
C	1.0	0.82	0.69	0.65

Die Viscosität dieser Stärke-acetate wurde in Ameisensäure und Aceton bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dabei festgestellt, daß diese Lösungen dieselbe Temperatur-Abhängigkeit⁹³⁾ besitzen wie die Cellulose-acetate. Die Viscosität der Lösungen bei 60° ist ungefähr um 10–15% geringer als die bei 20° (vergl. die Tabellen 15 und 16).

⁹²⁾ Über die Viscosität von Poly-styrolen in verschiedenen Lösungsmitteln vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 171, 129 [1934].

⁹³⁾ Buch, S. 59.

Tabelle 15.

Temperatur-Abhängigkeit von Lösungen mit Salzsäure abgebauter Stärke-acetate in Ameisensäure und Aceton.

Acetat	Lösungsmittel	c%	c _{gm}	η_r 20°	η_{sp}/c_{gm} 20°	η_{sp}/c_{gm} 60°	η_{sp}/c_{gm} 20° *)	η_{sp} 60°
								η_{sp} 20°
A	Ameisensäure	0.432	0.015	1.132	8.8	7.4	9.1	0.84
	Aceton	0.432	0.015	1.113	7.5	6.8	7.6	0.91
B	Ameisensäure	0.864	0.03	1.132	4.4	3.7	4.4	0.84
	Aceton	0.864	0.03	1.123	4.1	3.6	4.1	0.88
C	Ameisensäure	1.152	0.04	1.141	3.5	3.1	3.5	0.89
	Aceton	1.152	0.04	1.135	3.4	3.0	3.4	0.88

*) nach dem Abkühlen.

Tabelle 16.

Temperatur-Abhängigkeit von Stärke-acetat-Lösungen in Dioxan.

Acetat **)	c%	c _{gm}	η_r 20°	η_{sp}/c_{gm} 20°	η_{sp}/c_{gm} 60°	η_{sp}/c_{gm} 20° *)	η_{sp} 60°
							η_{sp} 20°
1	0.288	0.01	1.205	20.5	16.0	20.6	78
2	0.232	0.008	1.124	15.5	12.5	15.4	81
3	0.288	0.01	1.113	11.3	9.7	11.5	86
4	0.864	0.03	1.218	7.3	6.0	7.3	82
5	1.440	0.05	1.237	4.7	3.8	4.7	81
6	2.016	0.07	1.224	3.2	2.5	3.1	78

*) Nach dem Abkühlen.

***) Nicht identisch mit den Acetaten der voranstehenden Tabelle.

5) Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen von Stärke und Stärke-acetaten.

Die im vorigen Abschnitt behandelten abgebauten Stärken und ihre Derivate besitzen Molekulargewichte über 10000, wie sich aus den η_{sp}/c_{gm} -Werten abschätzen läßt. Nach der kryoskopischen Methode lassen sich die Molekulargewichte solcher Produkte nur sehr ungenau bestimmen, da die Gefrierpunkts-Depressionen zu gering sind. Man hat allerdings schon früher mehrfach versucht, das Molekulargewicht von Stärke-acetaten in Phenol und Eisessig nach der kryoskopischen Methode zu ermitteln^{*)}, und hat dabei sehr große Gefrierpunkts-Depressionen beobachtet. Daraus hat man vielfach irrtümlicherweise geschlossen, daß die Stärke in diesen Lösungsmitteln niedermolekular gelöst sei, also daß das normale Molekül der Stärke ein Monose- oder Biose-anhydrid sei, und daß in den kolloiden Lösungen dieser

*) M. Bergmann u. E. Knehe, A. 452, 141 [1927]; M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, A. 458, 93 [1927].

Stärke-acetate diese kleinen Moleküle zu Micellen zusammengeballt seien⁹⁵). Nachdem nun nachgewiesen ist, daß die Kolloidteilchen in der Stärke-Lösung Makro-moleküle darstellen, muß man die starken Gefrierpunkts-Depressionen, die beim Lösen von Stärke-acetaten in Phenol und Eisessig auftreten, als anomale Erscheinungen betrachten. Auch beim Lösen von Cellulose-acetaten in Eisessig wurden solche starken Gefrierpunkts-Depressionen beobachtet, die dann fälschlicherweise vielfach zur Bestimmung des Molekulargewichtes ausgewertet wurden⁹⁶). Solche anomalen Depressionen sind auch in Lösungen anderer hochpolymerer Stoffe beobachtet worden; sie haben bisher noch keine einwandfreie Erklärung gefunden⁹⁷).

Nachdem wir festgestellt hatten, daß die mit Salzsäure abgebauten Stärken in Ameisensäure in der Kälte unverändert löslich sind, untersuchten wir die Gefrierpunkts-Depressionen zweier Präparate in Ameisensäure-Lösung und beobachteten hier sehr hohe Depressionen, die bei der Auswertung zu sehr geringen Molekulargewichten führen. Wir halten es für möglich, daß bei der Ameisensäure als Lösungsmittel Veränderungen an den koordinativen Molekülen der Säure die anomalen Gefrierpunkts-Depressionen verursachen.

Tabelle 17.

Versuch kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen mit Salzsäure abgebauter, asche-freier Stärken in Ameisensäure⁹⁸).

g Substanz in 24.48 g Ameisensäure	Mol.-Gew. nach Viscositäts-Messung	Δ^{99}	Mol.-Gew. kryoskopisch
0.1890 g Stärke I	16000	0.144	149
0.2070 g Stärke II	20000	0.100	234

Weiter führten wir einige Molekulargewichts-Bestimmungen von Stärke-acetaten in Dioxan und Äthylbromid aus. Die Messungen der Tabelle 18 zeigen, daß Glucose-acetate und Cellobiose-acetate sich in diesen Lösungsmitteln normal verhalten.

⁹⁵) vergl. z. B. H. Pringsheim u. P. Meyersohn, B. **60**, 1709 [1927]; vergl. auch die Ausführungen in dem Buch von H. Pringsheim, Die Polysaccharide (Springer, Berlin 1931), S. 267.

⁹⁶) vergl. die Arbeiten von K. Heß u. G. Schultze, A. **448**, 99 [1926]; K. Heß u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; vergl. dazu H. Staudinger, B. **68**, 474 [1935].

⁹⁷) vergl. H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935]; H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, B. **68**, 2346 [1935].

⁹⁸) Über die Herstellung 100-proz. Ameisensäure: Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Friedländer, Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 49; A. J. Ewins, Journ. chem. Soc. London **105**, 351 [1914]; J. Kendall, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1228 [1914]; für die molare Gefrierpunkts-Erniedrigungskonstante der Ameisensäure ist im Landolt-Börnstein der Wert 2.77 angegeben. Die Konstante ist von Raoult an verschiedenen einfachen organischen Verbindungen kryoskopisch ermittelt worden, vergl. Zanninowich-Tessarini, Gazz. chim. Ital. **26a**, 311 [1896]. Zucker sind bei derartigen Untersuchungen als Testsubstanzen nicht benutzt worden.

⁹⁹) Die Depressionen sind dabei nicht konstant; doch sehen wir von der Angabe weiteren Zahlenmaterials ab.

Tabelle 18.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen an niedermolekularen Zucker-acetaten in Dioxan und Äthylendibromid. Konstante für Gefrierpunkts-Erniedrigung E für Dioxan = 5.01, für Äthylendibromid = 12.5. Mol.-Gew. ber. für Monose-pentaacetat = 390; Biose-octaacetat = 678.

Substanz	Einwage in g in 20.07 g Dioxan	Δ	Mol.-Gew. in Dioxan	Einwage in g in 43.55 g Äthylendibromid	Δ	Mol.-Gew. in Äthylendibromid
Maltose-octaacetat..	—	—	—	0.2520	0.105	690
Cellobiose-octaacetat..	0.1840	0.068	675	unlös.	—	—
	0.2900	0.102	710	—	—	—
Glucose-pentaacetat..	0.1910	0.116	410	0.1550	0.109	410
	0.2220	0.131	425	0.3340	0.229	420

Es wurden an einer größeren Reihe von polymer-homologen Stärke-tri-acetaten, die Unterschiede in ihren η_{sp}/c_{gm} -Werten aufweisen, also ganz verschiedene Molekulargewichte besitzen, kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Dioxan durchgeführt. Die Gefrierpunkts-Depressionen, die

Tabelle 19.

Viscositäts-Messungen und kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen an Stärke-acetaten in Dioxan¹⁰⁰⁾.

Einwage in g in 20.66 g Dioxan	Δ	Mol.-Gew.	Mittelwert	η_{sp}/c_{gm}	Mol.-Gew., ge- schätzt aus Viscositäts- Messungen
0.2730	0.025	2640	2700	20.5	200000
0.1655	0.014	2860			
0.2555	0.024	2580			
0.2600	0.039	1620	1530	15.5	150000
0.1790	0.029	1500			
0.1260	0.021	1450			
0.1840	0.018	2480	2200	7.3	70000
0.2015	0.026	1880			
0.0990	0.011	2180			
0.2310	0.033	1700	1900	4.7	50000
0.2054	0.025	1950			
0.2790	0.032	2120			
0.2720	0.039	1690	1700	3.2	30000
0.3460	0.047	1780			
0.2290	0.028	1980			

¹⁰⁰⁾ Die kryoskopische Konstante für Dioxan ist 5.01; vergl. W. Herz u. E. Lorentz, Ztschr. physikal. Chem. (A) 140, 406 [1929].

diese ganz verschiedenen Produkte zeigen, sind dabei in gleicher Konzentration ungefähr die gleichen. Aus den Gefrierpunkts-Depressionen in Dioxan errechnen sich also für alle Acetate annähernd die gleichen Molekulargewichte, die mit denen aus Viscositäts-Messungen berechneten nicht übereinstimmen. Die aus Viscositäts-Messungen berechneten Molekulargewichte stehen dabei mit den osmotischen Molekulargewichten nach den Versuchen von E. Husemann in guter Übereinstimmung. Die in Dioxan gefundenen Gefrierpunkts-Depressionen müssen danach auch als anomale Erscheinungen betrachtet werden.

Es wurden schließlich auch noch kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Äthylbromid ausgeführt. In diesem Lösungsmittel sind die Gefrierpunkts-Depressionen sehr gering, so daß sich aus den Depressionen Molekulargewichte von 10000 und mehr berechnen; doch sind wegen der Geringfügigkeit der Depressionen genaue Bestimmungen nicht möglich. Darum seien auch die Ergebnisse hier nicht angeführt.

6) Stärke-nitrate.

Bei einer größeren Reihe von polymer-homologen Cellulosen¹⁰¹⁾ wurde festgestellt, daß diese durch Behandeln mit einem Nitriergemisch aus 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. 100-proz. Salpetersäure in der Kälte in Cellulose-nitrate übergeführt werden können, deren Lösungen in Aceton oder Butylacetat die gleiche spez. Viscosität aufweisen wie gleichkonzentrierte Lösungen der Cellulosen in Schweizers Reagens, die zur Darstellung der Nitrate gedient hatten¹⁰²⁾. Nach dem Viscositäts-Gesetz¹⁰³⁾ folgt daraus, daß beim Überführen von Cellulose in Cellulose-nitrate nach obigem Verfahren kein Abbau eingetreten ist, vielmehr sind dabei die polymer-homologen Cellulosen in polymer-analoge Nitrate übergeführt worden. Diese Beobachtung war merkwürdig, da man erwarten sollte, daß die Makro-moleküle der Cellulose und ihrer Nitrate bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure durch Sprengung der glucosidischen Bindungen einen Abbau erleiden.

Auf Grund dieser Beobachtung hofften wir, verschiedene Vertreter der polymer-homologen Reihe der Stärken, die durch Säure-Abbau aus der nativen Stärke erhalten worden sind, durch Behandeln mit dem obigen Nitriergemisch in polymer-analoge Stärke-nitrate überführen zu können. Über die Nitrierung der Stärke ist schon vielfach gearbeitet worden¹⁰⁴⁾. Bei unseren Nitrierversuchen wurde dasselbe Nitriergemisch wie bei den Cellulosen angewandt. 50 Tle. davon wurden auf 1 Tl. Stärke bei 0° 6 bzw. 12 Stdn. zur Einwirkung gebracht. So wurden Stärke-nitrate erhalten, die etwa 12.5% N enthielten (für ein Trinitrat ber. 14.14% N). Diese Nitrate wurden aus drei verschiedenen Stärken hergestellt, deren Molekulargewichte zwischen 20000 und 60000 lagen.

¹⁰¹⁾ Es handelt sich dabei nicht um native Cellulose, sondern um Cellulosen, die entweder aus Acetaten durch Verseifen erhalten sind, oder durch Umfällen aus der nativen Cellulose hergestellt wurden, also um Hydrat-cellulosen.

¹⁰²⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498, vor allem die Tabelle Nr. 369, S. 506.

¹⁰³⁾ Buch, S. 69.

¹⁰⁴⁾ vergl. z. B. E. Berl u. R. Bütler, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 82—84 [1910]; C. 1910 I, 2074. Ferner E. Berl u. W. C. Kunze, A. 520, 270 [1935]. Literaturzusammenstellung älterer Arbeiten über Nitro-stärken s. Kessler u. Böhm, Ztschr. angew. Chem. 35, 135 [1922].

Die spez. Viscosität dieser Stärke-nitrate wurde in Aceton-Lösungen bestimmt und daraus die spez. Viscosität gleichkonzentrierter und zwar 1.4-proz. Lösungen berechnet¹⁰⁵⁾. Dieser Viscositätswert der Nitrate wurde mit den spez. Viscositäten der betreffenden abgebauten Stärken in 1.4-proz. Ameisensäure-Lösung verglichen. Wie Tabelle 20 zeigt, sind in allen Fällen die Aceton-Lösungen der Stärke-nitrate weniger viscos als gleichkonzentrierte Lösungen der Stärken in Ameisensäure. Es ergibt sich also hier der umgekehrte Befund wie bei den Cellulosen; dort haben die Lösungen der Nitrate in Aceton die gleiche oder vielfach sogar eine höhere Viscosität als gleichkonzentrierte Lösungen der Ausgangs-cellulose in Schweizers Reagens¹⁰⁶⁾.

Tabelle 20.

Vergleich der spez. Viscositäten von 1.4-proz. Lösungen einiger Stärke-nitrate mit den Stärken, aus denen sie hergestellt wurden. Viscositäts-Messungen der Stärke-nitrate in Aceton bei 20°.

Geschätzt. Mol.-Gew. d. Stärke	Nitrier- dauer in Stdn. bei 0°	Stickstoff- Gehalt in % ¹⁰⁷⁾	c%	η_r	$\eta_{sp}(1.4\%)$	$\eta_{sp}(1.4\%)$ der Stärke in Amei- sensäure	$\frac{\eta_{sp}(1.4\%) \cdot \text{Stärke}}{\eta_{sp}(1.4\%) \text{ Stärke-nitrat}}$																																						
20 000	6	12.5	1.092	1.087	0.11	0.17	1.5																																						
			1.638	1.128	0.11			25 000	12	12.4	1.35	1.099	0.10	0.21	1.7	1.34	1.118	0.12	etwa 60 000	6	12.2	1.62	1.110	0.10	0.70	2.1	12.3	1.34	1.118	0.12	etwa 60 000	6	12.7	0.297	1.063	0.30	0.70	2.3	0.594	1.124	0.29	12	12.5	0.297	1.063
25 000	12	12.4	1.35	1.099	0.10	0.21	1.7																																						
			1.34	1.118	0.12			etwa 60 000	6	12.2	1.62	1.110	0.10	0.70	2.1	12.3	1.34	1.118	0.12	etwa 60 000	6	12.7	0.297	1.063	0.30	0.70	2.3	0.594	1.124	0.29		12	12.5	0.297	1.063	0.30		2.4	0.594	1.119	0.28				
etwa 60 000	6	12.2	1.62	1.110	0.10	0.70	2.1																																						
			12.3	1.34	1.118			0.12	etwa 60 000	6	12.7	0.297	1.063	0.30	0.70	2.3	0.594	1.124	0.29		12	12.5	0.297	1.063	0.30		2.4	0.594	1.119	0.28															
etwa 60 000	6	12.7	0.297	1.063	0.30	0.70	2.3																																						
			0.594	1.124	0.29			12		12.5	0.297	1.063	0.30	2.4		0.594	1.119	0.28																											
	12	12.5	0.297	1.063	0.30		2.4																																						
			0.594	1.119	0.28																																								

Vergleicht man das Verhältnis der spez. Viscosität der Lösungen der drei Stärken mit dem der entsprechenden Stärke-nitrate, so sieht man, daß die Nitrate der höhermolekularen Stärken eine verhältnismäßig geringere Viscosität haben als die der niedermolekularen¹⁰⁸⁾. Dieser Befund könnte so gedeutet werden, daß die höhermolekularen Stärke-nitrate durch das Nitrierungsgemisch stärker abgebaut werden als die niedermolekularen. Wir

¹⁰⁵⁾ Auch hier wurde wieder aus Viscositäts-Messungen in verd. Lösungen die Viscosität 1.4-proz. Lösungen berechnet, um diese Viscositäts-Messungen mit den anderen vergleichen zu können. Vergl. auch Anmerk. 88.

¹⁰⁶⁾ Die Viscosität der Nitro-cellulose-Lösungen ist sehr abhängig von den Bedingungen, unter denen die Cellulose nitriert wurde. Unter anderen Nitrierungs-Bedingungen als den oben genannten kann man Cellulose-nitrate erhalten, die eine höhere Viscosität als die Ausgangs-cellulose in gleichkonzentrierten Lösungen aufweisen. Über diesen Befund wird an anderer Stelle berichtet.

¹⁰⁷⁾ Der Stickstoff-Gehalt wurde nach der Ljungeschen Nitrometer-Methode bestimmt.

¹⁰⁸⁾ E. Berl u. W. C. Kunze, A. 520, 270 [1935].

ließen deshalb das Nitrierungsgemisch verschiedene Zeiten auf ein und dieselbe Stärke einwirken; dabei erhält man trotz unterschiedlicher Nitrierungs-Dauer sowohl aus den hoch- als auch aus den niedermolekularen Stärken Nitrate, die etwa die gleiche spez. Viscosität in 1.4-proz. Lösung aufweisen. Es entstehen also auch bei verschiedener Nitrierungs-Dauer aus ein und derselben Stärke Nitrate von gleichem Polymerisationsgrad; die fertig gebildeten Nitrate werden demnach durch das Nitriergemisch nicht oder nur sehr langsam abgebaut¹⁰⁹⁾.

Danach muß der glucosidische Abbau der Stärke-Moleküle bei der Einwirkung des Nitriergemisches auf die Stärke vor der Nitrierung stattfinden. Mit dieser Annahme, daß die unnitrierten Polysaccharide durch das Nitriergemisch abgebaut werden können, die fertigen Nitrate dagegen im Nitriergemisch relativ beständig sind, lassen sich auch die Unterschiede zwischen der Nitrierung der Cellulose und der Stärke erklären. Bekanntlich verläuft die Nitrierung der Cellulose außerordentlich rasch; man kann annehmen, daß die Nitrierung schneller verläuft als der glucosidische Abbau; die Cellulose-Moleküle werden also so rasch in die stabilen Nitrate übergeführt, daß ein Abbau nicht stattfinden kann. Bei der Stärke dagegen tritt zuerst ein merkbarer glucosidischer Abbau ein und dann die Nitrierung. Die aus den Stärken erhaltenen Stärke-nitrate sind also nicht den Stärken polymer-analog, sondern sind Nitrate von mehr oder weniger abgebauten Stärken. Nach früheren zahlreichen Erfahrungen¹¹⁰⁾ sind die Faden-Moleküle um so unbeständiger, je höhermolekular die Produkte sind; so ist auch bei den höhermolekularen Stärken der glucosidische Abbau bei Einwirkung des Nitriergemisches stärker als bei niedermolekularen. Infolgedessen ist das Verhältnis der spez. Viscosität 1.4-proz. Lösungen von Stärke und Stärke-nitrat nicht konstant, sondern bei höhermolekularen Stärken größer als bei niedermolekularen.

Daß bei den Stärken zum Unterschied von den Cellulosen neben der Nitrierung ein glucosidischer Abbau eintritt, kann einmal daran liegen, daß die Nitrierung der Stärke nicht mit der gleichen Schnelligkeit vor sich geht wie die der Cellulose. Vor allem werden aber auch die α -glucosidischen Bindungen in dem Stärke-Molekül viel leichter gesprengt als die β -Bindungen der Cellulose, und diese geringere Beständigkeit des Stärke-Moleküls kann für den stärkeren Abbau verantwortlich gemacht werden.

Von zwei Stärke-nitrat wurden Viscositäts-Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Temperatur-Abhängigkeit ist dabei dieselbe wie die der Cellulose-nitrate¹¹¹⁾.

Es wurden außerdem die Gefrierpunkts-Erniedrigungen von Stärkenitrat in Dioxan-Lösungen untersucht und auch hier anomale hohe Gefrierpunkts-Depressionen beobachtet. So wurden bei Stärke-nitrat, die schätzungsweise ein Molekulargewicht von 20000—30000 haben müssen, in Dioxan-Lösung Depressionen gefunden, aus denen sich Molekulargewichte von 100—300 berechnen. Die Werte sind aber schlecht reproduzierbar, und deshalb sei von der Mitteilung einzelner Versuchs-Ergebnisse abgesehen.

¹⁰⁹⁾ vergl. letzte Spalte der Tabelle 20.

¹¹⁰⁾ Buch, S. 154.

¹¹¹⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 505.

Tabelle 21.
Viscositäts-Messungen an Stärke-nitraten in Aceton.

Nitrierdauer in Stdn. bei 0°	η_{sp} (1.4 %) 20°	η_{sp} (1.4 %) 60°	η_{sp} (1.4 %) 20°	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
6	0.11	0.087	0.11	0.79
12	0.10	0.077	0.10	0.77
6	0.12	0.097	0.12	0.81
12	0.10	0.080	0.10	0.80

156. H. Staudinger und H. Eilers: Über hochpolymere Verbindungen, 137. Mittel.¹⁾: Über den makro-molekularen Aufbau des Lichenins.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsgr.]
(Eingegangen am 11. März 1936.)

Über den Aufbau des Lichenins ist noch relativ wenig bekannt. P. Karrer wies nach, daß es sich wie Cellulose in Octacetyl-cellobiose acetylytisch spalten läßt; allerdings entsteht dieses Spaltstück aus Lichenin in weit geringerer Ausbeute als aus Cellulose²⁾. Er nahm deshalb an, daß die beiden Polysaccharide nicht chemisch identisch, aber nahe verwandt sind. Die Kolloid-löslichkeit des Lichenins in Wasser führte er auf dessen größeren Dispersitätsgrad zurück, welcher bewirkt, daß beim Lösungsprozeß der Zutritt des Wassers zu den kleinsten Lichenin-Teilchen möglich ist³⁾. Neuerdings wurde mehrfach die Ansicht geäußert, daß Lichenin dasselbe Aufbau-Prinzip wie die Cellulose besäße, aber ein wesentlich kleineres Molekulargewicht habe als diese⁴⁾. Letztere Auffassung über die Konstitution des Lichenins ist heute nicht mehr haltbar, denn man kennt die polymer-homologe Reihe der Cellulosen von den niedrigsten bis zu den höchsten Gliedern. Diese haben ganz andere Eigenschaften, vor allem andere Löslichkeits-Verhältnisse als das Lichenin. Außer den niedrigsten Gliedern sind die Cellulosen in Wasser unlöslich, während Lichenin in heißem Wasser löslich ist.

Im Zusammenhang mit der voranstehenden Arbeit über den Bau der Stärke wurden einige Versuche an Lichenin vorgenommen, um festzustellen, ob seine Kolloidteilchen einen makro-molekularen oder micellaren Bau besitzen. Verschiedene Lichenin-Präparate wurden dabei nach den Methoden von Karrer⁵⁾ und Pringsheim⁶⁾ hergestellt. Das Lichenin löst sich wie

¹⁾ 136. Mittel. voranstehend.

²⁾ P. Karrer u. B. Joos, *Biochem. Ztschr.* **136**, 537 [1923].

³⁾ P. Karrer, *Polymere Kohlenhydrate* (Leipzig 1925), S. 104.

⁴⁾ Tollens-Elsner, *Handbuch der Kohlenhydrate* (Verlag Ambrosius Barth, 1935), S. 581; H. Pringsheim, *Die Polysaccharide* (Verlag J. Springer, Berlin, 3. Aufl.), S. 95.

⁵⁾ P. Karrer u. B. Joos, *Biochem. Ztschr.* **136**, 537 [1923]; *Helv. chim. Acta* **6**, 800 [1923].

⁶⁾ H. Pringsheim, *B.* **58**, 2135 [1925]; *A.* **450**, 255 [1926], **460**, 42 [1927].