

169. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 191. Mittel.¹⁾: Über die Konstitution der Weizenstärke.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 21. April 1938.)

1) Über den makromolekularen Bau der Stärke.

Die in den letzten Jahren von den meisten Autoren vertretene Ansicht über die Konstitution der Stärke basierte auf den Arbeiten von Haworth, der nachgewiesen hatte, daß beim Spalten der Trimethylstärke mit Säuren neben Trimethylglucose sich ein relativ großer Anteil von Tetramethylglucose bildet. Ausgehend von der Annahme, daß im Molekül der Stärke wie in dem der Cellulose die Glucosereste zu einem Fadenmolekül gebunden seien, und daß beide Polysaccharide sich nur dadurch unterschieden, daß im ersteren die Glucosereste α -glucosidisch, im letzteren β -glucosidisch gebunden sind, kam Haworth²⁾ zu der Auffassung, daß in den Fadenmolekülen der Stärke nur 25 bis 30 Glucosereste durch Hauptvalenzen gebunden seien. Diese Annahme ist allerdings experimentell nur wenig begründet; denn nach dieser Formulierung müßte das Stärkemolekül am anderen Ende der kurzen Kette einen Glucoserest mit freier Aldehydgruppe besitzen, der sich in der üblichen Weise hätte nachweisen lassen müssen, was nicht der Fall ist³⁾. Dieser Kettenlängenbestimmung lag die weitere Annahme zugrunde, daß die Glucosereste in der Stärke alle gleichartig miteinander gebunden seien, eine Auffassung, die sich im wesentlichen auf die Untersuchungen der Kinetik des Stärkeabbaues und polarisationsoptische Messungen von K. Freudenberg und Mitarbeitern⁴⁾ gründete.

Da sich aber aus osmotischen Messungen an Lösungen von Stärken und Stärkederivaten⁵⁾ weit größere Teilchengewichte errechneten, als sich durch Endgruppenbestimmung ergeben hatten⁶⁾, nahm Haworth an, daß die Teilchen in diesen Lösungen Molekülaggregate darstellten, die durch Zusammenlagerung der Hauptvalenzketten entstanden seien, eine Anschauung, die auf Grund der Meyer-Markschen Micellarvorstellung früher allgemein für die Lösungen Hochmolekularer angenommen wurde. Dies geht z. B. aus folgenden Ausführungen von Haworth aus dem Jahre 1935 hervor⁶⁾:

„In my view, however, there can be no doubt, that the chemical unit of starch is of limited size,¹ having an average molecular weight of about 5000 and that these units undergo aggregation to physical units of much larger dimensions.“

¹⁾ 190. Mittel. erscheint gleichzeitig in den Annalen. Zugleich 3. Mittel. über Stärke; 1. Mittel.: B. **69**, 819 [1936], 2. Mittel.: A. **527**, 195 [1937].

²⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. 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; D. K. Baird, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201.

³⁾ Vergl. dazu die Bemerkung in Tollens-Elsner, „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“, Leipzig 1935, S. 567.

⁴⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn u. Mitarbeiter, B. **63**, 1510 [1930]; W. Kuhn, B. **63**, 190 [1930].

⁵⁾ Vergl. M. Samec, „Kolloidchemie der Stärke“, Verl. Steinkopf, 1927, S. 358; ferner S. R. Carter u. B. R. Record, Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 218 [1936].

⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 865 [1935].

Dieser Auffassung schließen sich K. Hess und Mitarbeiter in kürzlich erschienenen Arbeiten an⁷⁾. Sie übersehen dabei, daß der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen von Stärke und Stärkederivaten nach den Methoden der klassischen organischen Chemie mittlerweile bewiesen wurde.

Um den Aufbau der Kolloidteilchen in diesen Lösungen aufzuklären, wurde dasselbe Verfahren angewandt, nach dem der Organiker auch bei niedermolekularen Verbindungen entscheidet, ob ein gelöstes Teilchen ein Molekül oder ein Molekülaggregat darstellt. Bei vielen Umsetzungen an organischen Stoffen bleibt ein bestimmter Teil, das Radikal, unverändert. Dieses Radikal samt den reaktionsfähigen Gruppen, in dem die Atome durch Hauptvalenzen gebunden sind, bezeichnet man als Molekül. Um zu entscheiden, ob in der Lösung eines Stoffes Moleküle oder Molekülaggregate vorliegen, führt man also die Substanz, nachdem man auf physikalischem Wege (kryoskopisch, ebullioskopisch oder osmotisch) das Teilchengewicht bestimmt hat, in ein Derivat über und prüft wieder mittels einer der physikalischen Methoden, ob das Radikal erhalten geblieben ist oder sich auf einen bestimmten Bruchteil verkleinert hat.

Als Beispiel seien die Oligosaccharide Zechmeisters angeführt. Aus der Tatsache, daß bei der Acetylierung und Methylierung der Polymerisationsgrad dieser Produkte erhalten bleibt, konnte man schließen, daß in ihnen die 3, 4 oder 5 Glucosereste durch Hauptvalenzen gebunden sind, daß es sich also um Moleküle handelt. Bei hochmolekularen Stoffen wurden solche Überführungen eines polymeren Moleküls in ein Derivat vom gleichen Polymerisationsgrad als polymeranaloge Umwandlungen bezeichnet⁸⁾. Ob ein hochmolekularer Stoff bei einer bestimmten chemischen Reaktion in einen polymeranalogen übergeführt wird, also ob ein Derivat das gleiche Radikal wie der Ausgangskörper hat, kann man hier wie bei niedermolekularen Verbindungen durch Molekulargewichtsbestimmungen entscheiden. Lediglich hat man bei solchen Umsetzungen von hochpolymeren Stoffen sich vor Augen zu halten, daß man nicht mit einheitlichen Substanzen, sondern mit einem Gemisch von Polymerhomologen arbeitet⁹⁾; deshalb kann beim Aufarbeiten und Reinigen der Derivate eine Fraktionierung eintreten, und es wird der Durchschnittspolymerisationsgrad des Derivates häufig nicht ganz genau mit dem des Ausgangsstoffes übereinstimmen.

Es konnte nun in einer früheren Arbeit¹⁾ eine Reihe von polymerhomologen Kartoffelstärken in Acetate verwandelt werden, ohne daß sich der Polymerisationsgrad änderte; aus diesen ließen sich wieder durch Verseifen die Ausgangsstärken zurückgewinnen; schließlich wurden die Stärkeacetate durch Methylierung in Methylstärken übergeführt von annähernd gleichem Polymerisationsgrad wie die Stärke und Stärkeacetate (vergl. Tafel 1).

Durch diese Überführung in polymeranaloge Derivate ist der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen in Lösungen von Kartoffelstärken in Formamid, ihrer Triacetate in Aceton und Chloroform und der Methylstärken in Wasser und Chloroform bewiesen. Dabei wurden in allen Fällen die Polymerisationsgrade durch direkte osmotische Messungen bestimmt; der Beweis für das Vorliegen von polymeranalogen Umsetzungen gründet sich also hier nicht auf Methoden, die der makromolekularen Chemie eigen-

⁷⁾ B. 71, 815, 841 [1938].

⁸⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

⁹⁾ B. 59, 3019 [1926].

Tafel 1. Überführung von polymerhomologen Kartoffelstärken in polymer-analoge Produkte.

Stärken	Polymerisationsgrade der		
	Stärketriacetate	Stärken aus Triacetaten durch Verseifung	Methylstärken aus Triacetaten
185	190	185	200
380	390	—	—
560	540	570	590
940	960	870	—

tümlich sind, also auf Viscositätsmessungen, wie sie auf dem Cellulosegebiet vielfach angewandt wurden¹⁰⁾.

Bei der Einfachheit des Vorgehens, durch das man den makromolekularen Bau der Stärke, wie auch den der Cellulose und des Glykogens¹¹⁾, aufklären konnte, mag es auffällig erscheinen, daß man nicht schon lange erkannt hat, daß in diesen Lösungen Makromoleküle vorliegen, und daß es bis in neuester Zeit als eine Streitfrage erscheint, ob die Kolloidteilchen in solchen Lösungen Molekülaggregate sind oder die Makromoleküle selbst.

Daß man diese polymeranalogen Umsetzungen bisher nicht zur Konstitutionsermittlung herangezogen hat, liegt wohl daran, daß die Überführung eines makromolekularen Stoffes in ein polymeranalogenes Derivat in der Regel nicht so leicht vorzunehmen ist, wie dies bei niedermolekularen Stoffen der Fall ist, sondern daß sich eine solche Umsetzung nur unter besonderen Versuchsbedingungen durchführen läßt; denn diese Makromoleküle sind weitaus empfindlicher als die kleinen Moleküle der analog gebauten niedermolekularen Substanzen. Die Makromoleküle der Stärke wie die der Cellulose erleiden z. B. in alkalischer Lösung schon durch die geringsten Mengen von Luftsauerstoff einen tiefgreifenden Abbau. So konnte bei der Cellulose nachgewiesen werden¹²⁾, daß 6 Sauerstoffatome schon genügen, um ein Cellulosemolekül vom Polymerisationsgrad 1000 auf die Hälfte abzubauen. Macht man für Stärke die gleiche Annahme, so würde es zum oxydativen Abbau einer Stärke vom Polymerisationsgrad 1000 zu einer solchen vom halben Polymerisationsgrad genügen, wenn man auf 162 g Stärke 96 mg Sauerstoff zur Einwirkung bringt. Diese für die makromolekulare Chemie charakteristische Erscheinung, daß schon geringe Mengen eines Reagens einen makromolekularen Stoff tiefgreifend verändern können, macht es notwendig, daß z. B. bei der Verseifung der Stärkeacetate zu Stärken Luftsauerstoff auf das peinlichste ausgeschlossen wird, und zwar muß man selbst die Spuren von Luftsauerstoff, die im Lösungsmittel gelöst sind, durch Destillation in Stickstoff austreiben¹³⁾. Ohne solche Vorsichtsmaßregeln

¹⁰⁾ Vergl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, 1932, S. 489.

¹¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, A. 530, 1 [1937].

¹²⁾ unveröffentlichte Versuche von I. Jurisch.

¹³⁾ Auf diese Tatsache wurde schon vor Jahren aufmerksam gemacht; vergl. z. B. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 63, 730 [1930]; H. Staudinger u. H. Feuerstein, A. 526, 72 [1936].

lassen sich keine polymeranalogen Umsetzungen erreichen, vielmehr werden mehr oder weniger stark abgebaute Produkte entstehen¹⁴⁾, die sich natürlich in der Natur ihrer kolloiden Lösungen unterscheiden. Darum erschien früher die Umwandlung der hochmolekularen Stoffe in Derivate so unübersichtlich zu sein, da einmal Produkte entstehen, die ausgeprägte kolloide Erscheinungen zeigen, falls kein Abbau stattgefunden hat, ein andermal solche, die die kolloiden Erscheinungen mehr oder weniger verloren haben. Tatsächlich lassen sich aber die Hochmolekularen unter entsprechenden Bedingungen in polymeranaloge Produkte überführen; es ist dabei nur erstaunlich, daß Moleküle von solch gewaltigem Ausmaße, wie die Makromoleküle von Cellulose, Glykogen oder Stärke, chemische Reaktionen eingehen, wie die Moleküle niedermolekularer Stoffe, daß also das Radikal dieser Stoffe unverändert bleibt. Diese Tatsache liefert ja den Beweis dafür, daß ein vielwertiges Radikal eines Makromoleküls von den gleichen Kräften zusammengehalten wird wie das einfache Radikal einer niedermolekularen Verbindung.

2) Polymeranaloge Umsetzungen an Weizenstärken.

Die eben geschilderten polymeranalogen Umsetzungen wurden mit Kartoffelstärke ausgeführt. Da sich nach den Untersuchungen von M. Samec¹⁵⁾ und Th. Posternak¹⁶⁾ Weizenstärke in der Art der Phosphorsäurebindung wesentlich von der Kartoffelstärke unterscheidet, schien es von Wichtigkeit, zu prüfen, ob beide Stärkearten den gleichen makromolekularen Aufbau besitzen.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir wieder phosphorfremde Produkte, da durch den heteropolaren Charakter der Phosphorsäure bei nicht gereinigten Präparaten Komplikationen auftreten.

Ein Produkt vom Polymerisationsgrad 1770 erhielten wir auf folgende Weise: Technische Weizenstärke wurde bei 120° in Formamid gelöst und nach dem Zentrifugieren in Methanol ausgefällt, gewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Umfällen gereinigt (Prod. I). Zur Darstellung einer abgebauten Weizenstärke vom Polymerisationsgrad 600 wurde die Weizenstärke in normaler Salzsäure verrührt, 3 Min. in siedendem Wasserbad unter Schütteln erhitzt, und die trübe Lösung nach dem Filtrieren durch Eingießen in Methanol ausgefällt und durch nochmaliges Umfällen gereinigt (Prod. II).

Zur Überführung dieser Stärken in die Acetate wurden sie durch dreitägiges Behandeln mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei 50° acetyliert¹⁾. Prod. I lieferte bei dieser Behandlung ein unlösliches Acetat. Aus der abgebauten Weizenstärke II wurde dagegen ein lösliches Acetat erhalten, das wie die Acetate der Kartoffelstärke gereinigt wurde. Die Analysendaten sämtlicher Substanzen sind in Tafel 2 zusammengestellt¹⁷⁾.

¹⁴⁾ z. B. auch bei der Acetylierung von Stärke und Cellulose in Anwesenheit von Mineralsäuren.

¹⁵⁾ M. Samec, „Kolloidchemie der Stärke“, Leipzig 1928, S. 300.

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 18, 1351 [1935].

¹⁷⁾ Die Mikroanalysen wurden von Dr. S. Kautz im hiesigen Institut ausgeführt.

Tafel 2. Analytische Daten.
Weizenstärken: Ber. für $C_6H_{10}O_5$ 44.44% C, 6.17% H.

Polym.-Grad	% C gef.	% H gef.
1770	44.24	6.55
600	44.54	6.47
Aus Acetaten durch Verseifung erhaltene Stärken		
1630	44.30	6.35
530	44.45	6.21

Triacetate: Ber. für $C_{12}H_{16}O_8$ 62.5% Essigsäure, 50.00% C, 5.56% H.

Polym.-Grad	% Essigsäure gef.	% C gef.	% H gef.
—	62.8	50.12	5.67
570	62.4	49.80	5.58

Von Stärke I und II und Acetat II wurden die Molekulargewichte nach der osmotischen Methode in der von G. V. Schulz¹⁸⁾ angegebenen Apparatur bestimmt (vergl. Tafeln 3 u. 4).

Tafel 3. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Weizenstärken in Formamid bei 27°.

Nr. des Produktes	c	p.10 ³	p/c.10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
I	5	0.42	0.084	286000	1770
	10	0.88	0.088	aus lim	
	20	2.30	0.115	p/c =	
	30	4.90	0.163	0.086×10^{-3}	
II	2.5	0.62	0.25	98000	600
	5	1.25	0.25	aus lim	
	10	2.60	0.26	p/c =	
	20	6.50	0.32	0.25×10^{-3}	
	30	13.1	0.44		

Tafel 4. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Weizenacetat II in Chloroform bei 27°.

c	p.10 ³	p/c.10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2.5	0.43	0.17	165000	570
5	0.95	0.19	aus lim	
10	2.15	0.22	p/c =	
15	3.90	0.26	0.15×10^{-3}	
20	7.00	0.35		

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 317 [1936].

Sowohl das unlösliche Acetat der Weizenstärke I wie das lösliche der Weizenstärke II wurden mit methylalkoholischem Natron unter peinlichem Luftausschluß verseift und von beiden Stärken in Formamid das Molekulargewicht bestimmt (vergl. Tafel 5).

Tafel 5. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Weizenstärken, aus Acetaten durch Verseifung gewonnen, in Formamid bei 27°.

Nr. des Produktes	c	p.10 ³	p/c.10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
I	5	0.48	0.096	264 000 aus p/c Mittel = 0.93 × 10 ⁻³	1630
	10	0.90	0.090		
II	5	1.48	0.29	85 000 aus p/c = 0.29 × 10 ⁻³	530
	10	3.00	0.30		

Aus den Messungen der Tafeln 3, 4, 5 ergibt sich, daß diese beiden Weizenstärken in Acetate verwandelt und aus diesen Acetaten zurück gewonnen werden können, ohne daß sich ihr Polymerisationsgrad wesentlich ändert; es handelt sich also um polymeranaloge Umsetzungen, die beweisen, daß die Kolloidteilchen auch in Lösungen der Weizenstärke die Makromoleküle selbst sind.

Tafel 6. Überführung von zwei polymerhomologen Weizenstärken in polymeranaloge Produkte.

Polymerisationsgrade der		
Stärken	Stärkeacetate	Stärken aus Triacetaten durch Verseifung
1770	—	1640
600	570	530

Dabei haben auch hier wie bei der Kartoffelstärke die aus den Acetaten wiedergewonnenen Stärken nahezu den gleichen Drehwert wie die Ausgangsstärken, der Bau der Makromoleküle ist also auch in sterischer Hinsicht unverändert geblieben.

Tafel 7. Drehwerte von Weizenstärken und ihren Acetaten.

Nr. des Produktes	Polym.-Grad (Mittelwert)	Stärke in Formamid	Stärkeketriacetat in Chloroform	Stärke aus Triacetat in Formamid
I	1700	216	—	212
II	550	208	171	204

Durch diese Untersuchungen ist die Existenz von Makromolekülen bei Stärken bis zum Polymerisationsgrad 1770 bewiesen. O. Lamm¹⁹⁾ hat mittels

¹⁹⁾ Naturwiss. 24, 508 [1936].

der Ultrazentrifuge die Teilchengrößen in einer ganzen Reihe von Stärkepräparaten bestimmt und bei einigen Produkten Teilchengewichte von 4 Millionen festgestellt; es läßt sich natürlich nicht sagen, ob Teilchen dieser Größe noch Makromoleküle sind, oder ob diese Molekülaggregate darstellen. Erst dann, wenn durch polymeranaloge Umsetzungen der makromolekulare Bau bewiesen ist, dürften auch die Teilchen dieser Größe als Makromoleküle im chemischen Sinn bezeichnet werden.

3) Bestimmung der K_m -Konstante von Weizenstärke.

An Sollösungen der beiden Weizenstärken in Formamid wurden bei 20° Viscositätsmessungen vorgenommen und daraus die η_{sp}/c_{gm} -Werte bestimmt (vergl. Tafeln 8, 9, 10).

Tafel 8. Viscositätsmessungen an Weizenstärken in Formamid bei 20°.

Nr. des Produktes	Polym.-Grad	c_{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}
I	1770	0.0618	1.110	17.8
		0.0122	1.222	18.1
II	600	0.0122	1.077	6.3
		0.0309	1.188	6.1

Tafel 9. Viscositätsmessungen an Weizenstärken, aus Triacetaten durch Verseifung gewonnen, in Formamid bei 20°.

Nr. des Produktes	Polym.-Grad	c %	c_{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}
I	1640	0.1	0.0618	1.104	16.8
		0.2	0.0122	1.210	17.2
II	530	0.2	0.0122	1.072	5.9
		0.5	0.0309	1.180	5.8

Tafel 10. Viscositätsmessungen an Weizenacetat II in Chloroform.

Polym.-Grad	c_{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}	lim η_{sp}/c_{gm}
570	0.00348	1.060	17.2	16.8
	0.00696	1.130	18.7	

Aus diesen η_{sp}/c_{gm} -Werten und den nach der osmotischen Methode bestimmten Molekulargewichten wurde dann die K_m -Konstante für Lösungen von Weizenstärke in Formamid nach der Formel:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad (1)$$

berechnet. Diese K_m -Konstante hat die gleiche Größe wie die K_m -Konstante von Kartoffelstärke in Formamid (vergl. Tafeln 11 u. 12).

Tafel 11. Bestimmung der K_m -Konstanten von Weizenstärken in Formamid.

Nr. des Produktes	lim p/c.10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$
I	0.086	286000	1770	17.8	0.62
II	0.250	98000	600	6.2	0.63
I verseift	0.093	264000	1640	16.8	0.64
II verseift	0.290	85000	530	5.85	0.69
					Mittel 0.64

Tafel 12. Bestimmung der K_m -Konstanten von Kartoffelstärken in Formamid.

Nr. des Produktes	Mol.-Gew. osmotisch	Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$
I	153000	940	9.00	0.59
II	91000	560	5.50	0.61
III	62000	380	4.10	0.66
IV	30000	185	1.95	0.65
Mittel: 0.63				

Es wurde auch die K_m -Konstante des Triacetates der Weizenstärke II in Chloroform bestimmt und zu 1.02×10^{-4} gefunden (vergl. Tafel 13).

Tafel 13. Bestimmung der K_m -Konstante von Weizenriacetat in Chloroform.

lim p/c.10 ³	Mol.-Gew. osmotisch	Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$
0.15	165000	570	16.8	1.02

Derselbe Wert wurde früher für polymerhomologe Kartoffelstärkeacetate vom Polymerisationsgrad 200 bis 900 gefunden (vergl. Tafel 14).

Tafel 14. Bestimmung der K_m -Konstante von Kartoffelstärketriacetaten in Chloroform.

Nr. des Produktes	Mol.-Gew. in Chloroform	Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$ in Chloroform
I	275000	950	23.3	0.85
II	155000	540	17.0	1.09
III	110000	380	12.1	1.09
IV	53000	185	5.50	1.02
IVa	60000	210	6.20	1.03
IVb	45000	155	4.75	1.05
Mittel: 1.02				

Aus der Übereinstimmung der K_m -Konstanten der Weizen- und Kartoffelstärke und ihrer Acetate läßt sich schließen, daß die Makromoleküle der beiden Stärkesorten denselben Bau besitzen; da die Konstanten bei

Produkten verschiedenen Polymerisationsgrades gleich sind, so müssen diese das gleiche Bauprinzip haben, also polymerhomolog sein, denn es bestehen bei beiden die gleichen Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Viscosität ihrer Lösungen.

4) Über die Konstitution der Stärke.

Diese Untersuchungen an Weizenstärken bestätigen die an Kartoffelstärken erhaltenen Ergebnisse. Es gibt nicht eine Stärke, sondern eine polymerhomologe Reihe derselben; gleiches gilt für ihre Derivate. Die Unterschiede in der spezif. Viscosität der Lösungen verschiedener Stärken beruhen also auf Unterschieden in der Größe der Makromoleküle und nicht von Molekül-aggrenaten. Aus den Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und spezif. Viscosität kann man folgern, daß die Makromoleküle der Stärken ein ganz anderes Bauprinzip haben als die der Cellulosen, die unverzweigte Fadennoleküle darstellen; denn die K_m -Konstanten der Stärken und ihrer Derivate sind 5- bis 10-mal niedriger als die der Cellulosereihe, wie folgende Zusammenstellung zeigt (vergl. Tafel 15)²⁰).

Tafel 15.

Cellulose- derivate	Lösungs- mittel	$K_m \cdot 10^4$	Stärke- derivate	Lösungs- mittel	$K_m \cdot 10^4$
Cellulose indirekt	Schweizers Reagens	5.0	Stärke	Formamid	0.63
Cellulose- triacetat	Chloroform	5.3	Stärke- triacetat	Chloroform	1.02
	<i>m</i> -Kresol	6.3		<i>m</i> -Kresol	0.93
Cellulose- nitrat (12.4 % N)	Aceton	10—11	Stärkenitrat (12.7 %)	Aceton	0.68

Lösungen von Stärke bzw. Stärkederivaten sind also 5- bis 10-mal weniger viscos als gleich konzentrierte Lösungen von Cellulose und ihrer Derivate von gleichem Polymerisationsgrad.

Da die Viscosität einer Lösung ein Maß für die Länge der gelösten Moleküle abgibt, müssen die Makromoleküle der Stärken weit kürzer sein als die Fadennoleküle der Cellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad. Man könnte nun annehmen, daß die Moleküle der Stärken geknäuelte seien; damit lassen sich aber die chemischen Befunde der Endgruppenbestimmungen an Stärken nicht erklären. Diese werden durch die Annahme verständlich, daß die Makromoleküle der Stärke verzweigt sind, und zwar müssen, wie schon früher ausgeführt²⁰), kürzere Glucoseketten mit ihren Aldehydgruppen glucosidartig mit Hydroxylgruppen von anderen kurzen Ketten gebunden sein. Ein derart gebautes Makromolekül einer Trimethylstärke liefert bei der Spaltung relativ große Mengen von Tetramethylglucose; dagegen sind die Aldehydgruppen der kurzen Ketten infolge der glucosidischen Bindung verschwunden. Die früher angegebene Formel²⁰) gibt schematisch unsere Auffassung über die

²⁰) H. Staudinger u. E. Husemann, A. 527, 195 [1937].

Konstitution der Stärke wieder²¹⁾. Über den genauen Bau des Stärkemoleküls können erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben, denn die Verzweigungsmöglichkeiten der Ketten sind natürlich sehr mannigfaltig²²⁾.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit greift auch Haworth den Gedanken auf, daß die Makromoleküle der Stärke und des Glykogens Verzweigungen aufweisen. Damit gibt er seine früheren Auffassungen, daß die Kolloidteilchen dieser Polysaccharide Molekülaggregate seien, auf und schließt sich unseren Ergebnissen an. Allerdings finden sich auch in den neueren Haworth'schen Arbeiten keine Versuche, die eine klare Entscheidung der Frage erlauben, ob die Kolloidteilchen von Stärke und Glykogen makromolekular oder micellar gebaut sind. Eine solche Entscheidung läßt sich auf Grund der oben angeführten polymeranalogen Umsetzungen treffen.

Daß hier bei der Stärke wie bei allen anderen hochpolymeren Körpern von uns ganz besonderer Wert auf die Entscheidung der Frage gelegt wird, ob die Kolloidteilchen Makromoleküle oder Micellen sind, liegt daran, daß erst nach Erledigung dieser Vorfrage sich die Größe und Gestalt der Makromoleküle bestimmen läßt. Für die Beurteilung der physikalischen Eigenschaften der Hochmolekularen ist die Kenntnis dieser Größen von großer Wichtigkeit; denn bei den Hochmolekularen hängen — wie bei den niedermolekularen Stoffen — die chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Bau und der Größe der Moleküle ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

170. Richard Siegfried Hilpert und Georg Hechler: Über den Abbau von Stroh und Rotbuchenholz durch Natriumhypochlorit.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April 1938.)

Bei der Darstellung der Natronzellstoffe wird Holz oder Stroh mit verdünnter Ätznatronlösung auf 140—170° erhitzt, wobei sie in gelbgrau gefärbte Fasern zerfallen. Zur Herstellung einer weißen Faser muß noch ein Oxydationsprozeß folgen. Im technischen Sprachgebrauch bezeichnet man die Kochung als Aufschluß und die Oxydation als Bleichung, womit angedeutet wird, daß der Oxydation eine sekundäre Rolle zufällt. Tatsächlich handelt es sich um zwei Abbaureaktionen, die eine durchaus selbständige Bedeutung haben. Nach der Oxydation läßt sich wieder ein Teil des Reaktionsproduktes durch Alkali in Lösung bringen. Man macht hiervon technischen Gebrauch, indem man zur Erzielung einer möglichst hohen Zahl

²¹⁾ K. Hess (vergl. B. 71, 820 [1938]) meint, daß die von uns aufgestellte Formel der Stärke der von ihm früher diskutierten Formel für Cellulose (Ztschr. Elektrochem. 26, 38 [1920]) ähnlich sei. Ein Vergleich der Formeln zeigt aber doch die großen Unterschiede, da nach der Hessschen Formulierung alle Hydroxyl-Gruppen eines Glucoserestes durch Glucosen substituiert sein sollen in Analogie zu den Gerbstoffen. Diese rein spekulative Kammformel hat sich sofort als unhaltbar erwiesen (vergl. K. Freudenberg, B. 54, 770 [1921]).

²²⁾ Auf eine verzweigte Struktur deuten auch die Versuche von K. Myrbäck (Svensk kem. Tidskr. 49, 216 [1937]; 50, 27 [1938]), der aus enzymatisch abgebauten Stärken ein Trisaccharid isoliert, in dem die Glucosereste nicht maltoseähnlich verknüpft sind.