

utiliser la relation $v = ac^n$ qui est du type de la formule de *Freundlich* appropriée aux phénomènes d'adsorption.

Les applications de cette relation montrent que les processus se déroulent bien dans le sens prévu; notamment le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone contenue dans le gaz augmente très fortement avec la dilution de l'ozone.

Genève, avril 1940,

Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université.

76. Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Stärkekorns

von R. Haller.

(4. V. 40.)

Es ist bekannt, dass Stärke, es handelt sich im Folgenden ausschliesslich um Kartoffelstärke, durch die Behandlung mit Oxydationsmitteln mehr oder weniger weitgehende Veränderungen im chemischen Verhalten erleidet. Natriumhypochlorit beispielsweise reagiert in konz. Lösung von ca. 25° Bé. mit Stärke nach einigem Stehen ausserordentlich heftig. Man erhält eine viskose Masse, welche keine Stärke-reaktion mehr mit Jodlösung gibt und bei der Dialyse eine gelbe Masse in der Dialysierhülse zurücklässt, welche Ähnlichkeit mit Kordofangummi besitzt¹). Verdünntere Natriumhypochloritlösungen führen die Stärke in eine Form über, welche man als lösliche Stärke bezeichnet und die in der Technik, insbesondere in der Appretur, ausgiebig Verwendung gefunden hat. Das Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids (Aktivin) gibt ähnliche Produkte, die aber mit Jodlösung immer noch die blaue Jod-Stärke-Reaktion geben. Auch Wasserstoffperoxyd gibt ähnliche Produkte, wobei aber offenbar auch Hydrolyse stattfindet²). Zweck der vorliegenden Arbeit ist aber nicht, neue Oxydationsprodukte der Stärke herzustellen, sondern das Verhalten der Stärke gegenüber Oxydationsmitteln in bezug auf deren Einfluss auf die Struktur der Stärkekörner zu studieren. Wir wissen, dass die Stärkesubstanz als hochmolekulares Kohlehydrat verwandt ist mit der Cellulose und ähnliche Reaktionen, wie letztere Substanz zeigt. Es ist ja bekannt, dass Stärke wie Cellulose zur Xanthogenatbildung befähigt ist. Nun ist weiter bekannt, dass Cellulose in Gegenwart von Oxydationsmitteln, beispielsweise Hypochloriten, Hypobromiten, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanaganat, Perboraten und anderen mehr, in ihrem Verhalten gegenüber

¹) Koll. Z. 41, 84 (1926).

²) Gattin-Gruzewicka, C. 1892, II, 867.

chemischen Einflüssen verändert wird. Man erhält alkalilösliche Produkte, welche starkes Reduktionsvermögen zeigen und eine Reihe von charakteristischen, von denen der Cellulose abweichende Reaktionen geben. Es ist aber auch festgestellt worden, dass nur bestimmte Anteile der Cellulosesubstanz modifiziert werden und dass nach Entfernung der Reaktionsprodukte unveränderte Cellulose zurückbleibt. Wiederholte Behandlung derselben Menge Cellulose mit dem Oxydationsmittel, mit jeweiliger Extraktion des Reaktionsproduktes, lässt zuletzt eine Substanz übrig, welche der Oxydation nicht mehr zugänglich ist und alle Reaktionen der Cellulose gibt, so dass man vermuten darf, unveränderte Cellulose vor sich zu haben. Man kann daher auf Grund dieser Erkenntnis annehmen, dass die native Cellulose aus zwei Anteilen aufgebaut ist, von denen einer oxydativen Einflüssen zugänglich ist, während der andere sich dagegen refraktär verhält.

Aus den Untersuchungen *Arth. Meyer's*¹⁾ wissen wir nun weiter, dass die Stärkekörner Sphärokrystalle darstellen, welche aus Trichiten zweier nativ vorgebildeter Amylumkohlehydrate, der α -Amylose und der β -Amylose aufgebaut sein sollen. Wir haben ein gewisses Analogon in der Schichtung der Stärkekörner mit einer gleichartigen Struktur beim nativen Baumwollhaar. Die Ursache der Schichtung scheint aber dort und da verschieden zu sein; bei den Stärkekörnern haben wir die verschiedene Lichtbrechung, beruhend auf angeblich kleinerem oder grösserem Wassergehalt, bei der Baumwolle lässt die auf Querschnitten nach oxydativer Behandlung und spezifischer Färbung mit Zinn(II)-chlorid-Tetrachloroaurisäure in Erscheinung tretende konzentrische Ringbildung darauf schliessen, dass gewisse Abweichungen im chemischen Aufbau der verschiedenen Schichten, an den nach bestimmten Behandlungen erkennbaren konzentrisch angeordneten Lamellen, die Ursache sind²⁾.

Wir haben also sowohl bei der nativen Cellulose als auch bei der nativen Stärke jeweils zwei, jedenfalls chemisch sehr nahe verwandte, vielleicht isomere Komponenten, wobei Cellulose und Stärke bekanntlich in einem besonderen Verwandtschaftsverhältnis stehen.

Aus diesen Überlegungen heraus hat sich nun das Problem gestellt, zu untersuchen, wie oxydative Einflüsse auf die Stärke wirken, ob die bei der Cellulose sich nach einer derartigen Behandlung ergebenden Reaktionen auch bei der Stärke beobachtet werden können und ob es gelingt, die Veränderung des einen Anteils, durch Herauslösen desselben dadurch kenntlich zu machen, dass dann eigentlich ein Skelett der einen oder anderen Amylose zurückbleiben müsste, wie das *Meyer*³⁾ seinerzeit bei der Behandlung mit Speichel angeblich

¹⁾ Untersuchungen über Stärkekörner, Jena 1895; Koll.-chem. Beih. **5**, 1. (1913).

²⁾ Helv. **14**, 585 (1931). ³⁾ loc. cit.

gelungen ist. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass *Maquenne*¹⁾ keine scharf getrennten Kohlehydrate im Stärkekorn annimmt, so dass die beabsichtigten Untersuchungen möglicherweise Klärung in die bestehenden Widersprüche bringen könnten.

Bei der Auswahl der Reaktionen auf allfällig vorhandene, von normaler Stärkesubstanz verschiedene Oxydationsprodukte müssen bedauerlicherweise alle die Reaktionen wegfallen, welche nur unter Temperaturerhöhung durchzuführen sind, da bekanntlich die Stärke bei ca. 60° C quillt und eine Beobachtung von Strukturveränderungen des Stärkekorns unter diesen Verhältnissen naturgemäss nicht möglich wäre. So muss leider auf die schönen Reaktionen auf Oxycellulose von *Müller*²⁾ verzichtet werden. Alle die in der Praxis mit Hilfe von Oxydationsmitteln zur Herstellung von löslichen Stärken angewendeten Verfahren, wie beispielsweise die Behandlung mit Aktivin, Hypochloriten oder Perborat, konnten als Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung nicht dienen, da die beabsichtigten Veränderungen der Stärke nur unter Bedingungen erzielt werden, welche die Struktur des Stärkekorns völlig verwischen. Es wurde daher versucht, die verschiedenen Oxydationsmittel entweder in der Kälte oder aber bei einer, die Verkleisterungstemperatur der Stärke von ca. 60° C nicht übersteigenden Temperatur vorzunehmen. Als Kriterium für die Bildung der modifizierten Stärke diente die bekannte Jodreaktion. Bei nativer Stärke erhält man bekanntlich mit Kaliumtrijodid, auch mit Jodwasser eine tief indigoblaue Färbung, die oft nahezu an Schwarz herankommt. Es sei betont, dass alkoholische Jodlösung diese Reaktion nicht gibt, sondern das Stärkekorn braun färbt. Ausserdem sei daran erinnert, dass Kaliumtrijodid und Jodwasser, Jodstärke von verschiedenem Verhalten ergeben. Die mit letzterem Reagens erhaltene Blaufärbung ist wenig stabil und verändert sich bei blossem Liegenlassen an der Luft in Braun³⁾, es wurde daher ausschliesslich Kaliumtrijodidlösung als Reagens verwendet.

Es kamen folgende Oxydationsmittel zur Anwendung:

1) Natriumhypochloritlösung von 5° Bé. Ein konz. Lösung dieses Reagens erfüllt den Zweck deshalb weniger, weil die höhere Alkalinität dieser Lösungen schon in der Kälte merkliche Quellung des Stärkekornes bewirkt, wodurch die Strukturen völlig verwischt werden. Das Reagens wirkte bei Zimmertemperatur ca. 24 Stunden auf die native Stärke ein. Nach dieser Zeit wurde auf dem Filter gründlich ausgewaschen und mit Kaliumtrijodid versetzt. Unter dem Mikroskop zeigten die Körner eine ausgesprochen blauviolette Färbung, stark verschieden von der Färbung bei analoger Behandlung von nativer Stärke.

¹⁾ C. r. **146**, 542 (1908).

²⁾ Helv. **22**, 208 und 217 (1939).

³⁾ Koll. Z. **41**, 85 (1926).

2) Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat, eine Reaktion welche, allerdings bei höherer Temperatur, bei Cellulose kräftige Bildung von Oxycellulose hervorruft¹⁾, kann auf Stärke aus oben angeführten Gründen nur bei Zimmertemperatur durchgeführt werden. Immerhin werden recht erhebliche Mengen Brom verbraucht, das Bromwasser wurde im Laufe von 3 mal 24 Stunden, bei öfterem Umschütteln 4 mal erneuert. Nach dieser Zeit wird abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure das unveränderte Calciumcarbonat herausgelöst und dann mit Wasser säurefrei gewaschen. Die so behandelten Stärkekörner gaben mit Kaliumtrijodid eine ausgesprochen rotviolette Färbung.

3) Kaliumpermanganat wirkt rasch unter Bräunung auf Stärke ein; eine Oxydation der Stärkesubstanz hat also stattgefunden. Das oxydierte Stärkekorn zeigt sich unter dem Mikroskop homogen hellbraun gefärbt; einzelne Körner sind intensiv schwarzbraun gefärbt. Man entfernt dann die gebildeten Mangano-Manganite vom Korn mit Bisulfit, wäscht, und die Reaktion mit Kaliumtrijodid zeigt eine intensiv rotbraune Färbung der Stärke. Einzelne wenige Körner sind hellgelbbraun gefärbt.

4) In ähnlicher Weise verhält sich Natriumperborat, in 1-proz. Lösung bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht, ebenso verhält sich

5) Natriumpersulfat von derselben Konzentration.

6) 1-proz. Chromtrioxydlösung wurde mit Stärke auf dem Wasserbad bei 50° C 12 Stunden erwärmt. Die Stärke färbt sich dabei grünlich, was aber unter dem Mikroskop kaum zum Ausdruck kommt; Kaliumtrijodid färbt diese Stärke braun.

7) Eine 10-proz. Wasserstoffperoxydlösung gibt bei Zimmertemperatur eine Stärke, welche mit Kaliumtrijodid eine normale indigoblaue Färbung von allerdings geringer Intensität gibt.

Zur weiteren Untersuchung können also nur diejenigen Stärkemodifikationen herangezogen werden, welche mit Kaliumtrijodid-Lösung eine von der nativen Stärke abweichende Färbung geben. Es sind dies die Einwirkungsprodukte von Natriumhypochlorit, 5° Bé., Brom und Calciumcarbonat, Kaliumpermanganat und Chromsäure. Wenn man andererseits aber den Oxydationseffekt mit Hilfe der *Fehling'schen* Lösung kontrolliert, so wird man finden, dass Jodreaktionen und Reduktionsgrad keineswegs kongruente Ergebnisse zeigen. Mit Kaliumpermanganat oxydierte Stärke beispielsweise, die nach dem Ausfall der Jod-Reaktion eine anscheinend kräftige Einwirkung erfahren hat, zeigt mit *Fehling'scher* Lösung nur recht schwache Reaktion, während andererseits mit Brom + Calciumcarbonat behandelte Stärke, die mit Jod eine violette Färbung ergibt, mit *Fehling'scher* Lösung kräftige Reduktionswirkung zeigt.

¹⁾ Helv. **14**, 58 (1931).

Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Einwirkung von Natriumhypochlorit einerseits und andererseits die von Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat in der gekennzeichneten Richtung zu untersuchen.

Zunächst war es interessant, zu erfahren, wie die bei der Oxycellulose bekannten spezifischen Reaktionen auf der oxydierten Stärke zum Ausdruck kommen. Die in der Textilindustrie vielfach zur Identifizierung von Oxycellulose herangezogene Reaktion mit Methylenblaulösung, welche aber auch bei Hydrocellulose positiv ist, ist für oxydierte Stärke nicht brauchbar, da auch das native Korn eine kräftig ausgeprägte Färbbarkeit zu Methylenblau besitzt.

Ebensowenig ist die Zinn(II)-chlorid-Tetrachloroaurisäure-Reaktion¹⁾, die Bildung von *Cassius*'schem Goldpurpur, bei der oxydierten Stärke verwendbar, weil schon die native Stärke eine kräftige Affinität zu Metalloxyden, also auch zu Zinn(II)-hydroxyd besitzt.

Auch die für Oxycellulose spezifische Reaktion mit Eisen(II)-sulfat unter nachfolgender Behandlung mit Kaliumferricyanid kann bei oxydierter Stärke keine Anwendung finden, da die native Stärke allein schon Affinität zu Eisensalzen hat.

Ich habe mich zunächst mit der durch Natriumhypochlorit 5° Bé. modifizierten Stärke beschäftigt. Wie oben schon betont, erhält man nach dieser Behandlung von nativer Kartoffelstärke mit Kaliumtrijodid eine blauviolette, scheinbar homogene Färbung. Während nun Jodstärke aus nativer Stärke mit Quellungsmitteln, z. B. Chloralhydrat, Quellungsbilder mit vollkommen homogener Blaufärbung zeigen, ist das Bild der mit Hypochlorit analog behandelten Stärke ein vollkommen anderes. Das Korn deformiert sich und zeigt im Innern eine Anzahl von blauen Inseln, umgeben mit fast völlig farbloser Substanz. Es scheint, dass die Jodreaktion hier nur örtlich erfolgt ist. Dieselben Bilder erhält man bei der Quellung derartiger Stärkekörner in einer konz. Lösung von Calciumnitrat (Fig. 1, Taf. I).

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Behandlung einer solchen modifizierten Stärke in einer Lösung von Gold(III)-chlorid. Während native Stärke sich mit diesem Reagens nicht verändert, bildet sich am Licht bei der genannten Stärkereaktion eine langsame an Intensität zunehmende Bräunung.

Untersucht man Partien der mit Gold(III)-chlorid braun gewordenen Körner unter dem Mikroskop, so wird man finden, dass eine grosse Zahl von Einzelkörnern körnige Einschlüsse zeigt, die aber nur selten das ganze Korn erfüllen, sondern in grösseren oder kleineren Mengen dicht aneinander im Zentrum des Kornes gelagert sind. Die Körner scheinen eine indigoblaue Farbe zu besitzen, dies könnte auf kolloides Gold zurückzuführen sein. Dieselben werden

¹⁾ *Melland's* Textilber. **12**, 257, 517 (1931).

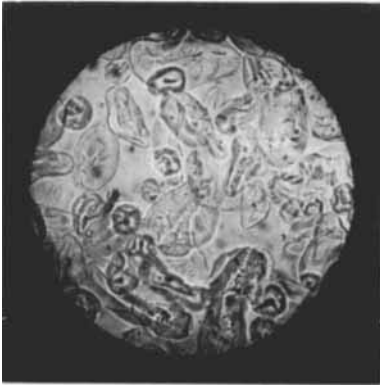


Fig. 1.

Mit Natriumhypochlorit modifizierte Stärke mit Jod behandelt, dann in Chloralhydratlösung gequollen.

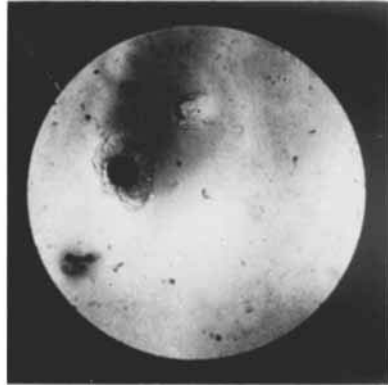


Fig. 2.

Mit Natriumhypochlorit modifizierte Stärke, behandelt mit ammoniakalischer Silbersalzlösung, im Auflösungszustand bei Behandlung mit Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin. Der schwarze Schatten stammt von in die Flüssigkeit strömenden Teilchen der braungefärbten Inhaltsmasse.

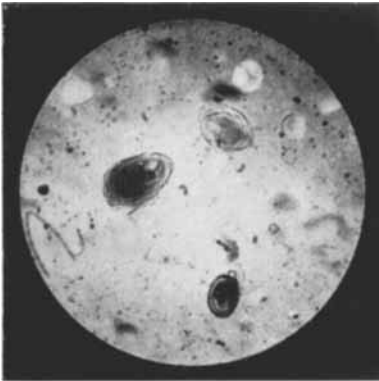


Fig. 3.

Mit Natriumhypochlorit modifizierte, dann mit ammoniakalischer Silbersalzlösung behandelte Stärkekörner nach Behandlung in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin. Inhaltmassen zum Teil herausgelöst.

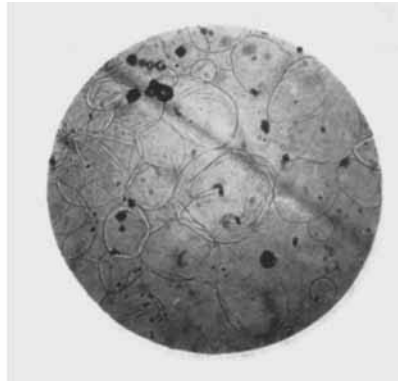


Fig. 4.

Mit Brom + Calciumcarbonat modifizierte Stärke nach Behandlung mit Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin.

sehr gut beobachtbar, wenn die Körner in Kupfer(II)-oxyd-Äthyldiamin gequollen werden. Sie zeigen dann ausgesprochene blaue Farbe. Ausserdem beobachtet man an verschiedenen Körnern eine lamellare Schichtung, welche offenbar aus gegen das Reagens widerstandsfähigen Schichten gebildet wird, wobei zwischen denselben eine andere Schicht aufgelöst worden ist. Mit Hypochlorit in der angegebenen Konzentration behandelte Stärke färbt sich in ammoniakalischer Silbersalzlösung langsam dunkelbraun; Silbernitrat-Lösung färbt rasch grauschwarz. Unter dem Mikroskop erscheinen die Körner homogen gelbbraun gefärbt. In Kupfer(II)-oxyd-Äthyldiamin bleibt zunächst ein brauner Kern, aus welchem völlig farblose Häute heraustreten. Nach und nach zerfällt der ganze Kern zu einer nur im Dunkelfeld auflösbaren Wolke von feinen Submikronen, unter Zurücklassen eines Systems kollabierter Häute, welche im Reagens unlösbar sind (Fig. 2, Fig. 3, Taf. I).

Weniger rasch als in Kupfer(II)-oxyd-Äthyldiamin und daher weit besser beobachtbar ist die Quellung in einer konz. Lösung von Natriumjodid¹⁾. Hier bedient man sich am besten mit Silberlösungen behandelter modifizierter Körner, oder auch solcher, in welche Silberchromat eingelagert wurde. Beim Einlegen dieser Körner in die konz. Natriumjodidlösung erkennt man unter dem Mikroskop ein langsam zunehmendes Austreten von Hautsystemen, z. T. in Form von Blasen als gesonderte Schichten.

Nach längerer Zeit der Einwirkung zeigen die Körner nach Lösung gewisser Inhaltmassen, ein System konz. angeordneter kollabierter Lamellen, die zweifellos den Begrenzungen der einzelnen Schichten des nativen Stärkekorns entsprechen. Wir müssen also aus diesen sehr charakteristischen Bildern schliessen, dass diese Schichten bei der Behandlung mit Oxydantien nicht in derselben Weise verändert worden sind, wie die zwischen ihnen eingeschlossene Substanz. Diese geht besonders vollständig bei Behandlung mit Kupfer(II)-oxyd-Äthyldiamin in Lösung und die Behandlung hinterlässt die begrenzenden Lamellen, welche zweifellos als Strukturelemente des nativen Korns bezeichnet werden müssen (Fig. 4).

Wir müssen also nach dem Befund bestätigen, was aus der Praxis der Herstellung von löslicher Stärke zwar nur z. T. bekannt ist, dass offenbar nur ein Teil der Stärkemasse, wohl derselbe, welchen man nach Meyer²⁾ als α - und β -Amylose bezeichnet, durch die Behandlung mit Natriumhypochlorit in eine in bestimmten Reagenzien, hier zunächst Kupfer(II)-oxyd-Äthyldiamin, in der Kälte lösliche Modifikation übergeführt wird. Die Natriumhypochlorit-Stärke ist andererseits in Wasser beim Erhitzen scheinbar vollkommen löslich.

¹⁾ Vgl. Koll. Z. **41**, 83 (1926).

²⁾ Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895.

Welche Bewandnis aber die nach der Behandlung in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin zurückbleibenden, konzentrisch angeordneten Häute haben, die zweifellos zur Struktur des Stärkekorns an sich gehören, steht nicht fest, doch sind darüber bestimmte Annahmen gerechtfertigt.

Wie festgestellt wurde, widerstehen sie der Wirkung des Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamins, es ist nicht einmal eine Quellung festzustellen. Aus Cellulose können sie also nicht bestehen. Ausserdem beobachtet man nach der Quellung, dass sie bei der Behandlung in ammoniakalischer Silbersalzlösung ungefärbt geblieben sind, während die Zwischenschichtensubstanz eine gelbbraune Färbung angenommen hat, die auch nach Behandlung mit den Quellungsmitteln bestehen bleibt.

Ähnliche Beobachtungen macht man mit Stärke, die mit Brom und Calciumcarbonat behandelt worden war. In Gold(III)-chlorid nimmt diese Modifikation eine gelbe Farbe an; unter dem Mikroskop stellt man fest, dass die grosse Mehrzahl der Körner eine blassgelbe Farbe angenommen hat, dass aber einzelne lebhaft purpurrot gefärbt sind, in der Farbe des kolloiden Goldes. Auch hier wird man bei der Einwirkung von Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin rasche starke Quellung mit teilweiser Lösung der Körner sehen, wobei wiederum ein lamellarer Aufbau von Schichten, welche offenbar von verschiedener Löslichkeit sind, beobachtet werden kann. Versetzt man die mit Brom + Calciumcarbonat modifizierte Stärke mit verdünnter Gold(III)-chlorid-Lösung, so beobachtet man nach leichtem Erwärmen eine purpurrote Färbung der Körner. Nach einiger Zeit verändert sich die Farbe nach rotviolett, dann nach blauviolett. In den Körnern ist Gold in kolloider Form abgelagert, erst in hoher Dispersion mit roter Farbe, dann infolge spontaner Dispersitätsverringernng, mit blauer Farbe. Reduzierend wirken in diesem Falle zweifellos die im Korn durch die oxydative Behandlung gebildeten Abbauprodukte.

Sowohl in ammoniakalischer Silbersalzlösung als auch in Silbernitrat färbt sich diese Modifikation rasch braun, dann schwarz. Unter dem Mikroskop sind die einzelnen Körner goldgelb gefärbt; während native Körner in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin nur sehr stark aufquellen, ohne Sprünge zu zeigen, wirkt dieses Reagens bei den modifizierten Körnern rasch lösend; vorher aber erkennt man die Bildung von Sprüngen und Rissen im Innern des Korns, dann vielfach eine Spaltung des Korns in zwei Teile, oder vorher ein Hervorquellen von Korninhalt und dann verhältnismässige rasche Lösung.

In einer konz. Lösung von Natriumjodid, welche eine gelbe Farbe von abgespaltenem Jod angenommen hat, erhält man mit Brom-Calciumcarbonat-Stärke eine homogene, das ganze Korn durchsetzende, braune Färbung. Das Korn quillt gleichzeitig und lässt

gelbe Inhaltsmassen austreten¹⁾. Gegen native Stärke grenzt sich dieses Verhalten der modifizierten Stärke ab, da diese zunächst keine Färbung der Inhaltsmasse ergibt, wohl aber eine deutliche Modifizierung der Aussenmembran des Kornes, welche eine gelbbraune Farbe angenommen hat, erkennen lässt. Nach einiger Zeit verfärbt sich das Korn unter Deformation braunrot.

Die mit Brom und Calciumcarbonat behandelte Stärke färbt sich sehr intensiv in Rutheniumrot; so gefärbte Körner zeigen in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin sehr deutlich die oben gekennzeichneten Quellungserscheinungen; native Stärke färbt sich in Rutheniumrot kaum an. Es wurde schon weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dass auch mit Natriumhypochlorit modifizierte Stärke mit ammoniakalischer Silbersalzlösung eine braune, mikroskopisch homogene gelbe Färbung annimmt. Native Stärke bleibt in dieser Lösung völlig ungefärbt. Die Ursache der Färbung muss daher in einer chemischen Veränderung der Stärkesubstanz zu suchen sein. Behandelt man nun solche „Silber-Stärke“ mit Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin, so quellen die Körner auf, und gleichzeitig löst sich Stärkesubstanz aus dem Korn heraus. Zurück bleibt ein System von farblosen konzentrisch orientierten Häuten, welche dem Angriff des Reagens lange Zeit widerstehen. Während die noch ungequollene modifizierte Stärke bei gekreuzten Nicols noch deutlich das schwarze Kreuz zeigt, fehlt diese Erscheinung bei dem gequollenen Korn.

Das Kreuz bei gekreuzten Nicols verschwindet aber auch bei der Quellung von nativer Stärke in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin. Der Quellungs Vorgang bei der modifizierten Stärke geht sehr rasch vor sich; der zunächst noch dunkelgelbe Kern wird immer kleiner und verschwindet rasch vollständig, wobei in gleicher Masse sich die konzentrischen, scheinbar farblosen Lamellen bilden.

Die native Stärke zeigt bei der Quellung nirgend die Lamellenbildung.

Angesichts dieser Feststellung, von der es mir gelang, besonders typische Fälle im Lichtbild festzuhalten, soll nun der Versuch gemacht werden, die Feinstruktur des Kartoffelstärkekorns zu konstruieren. Die äussere Hülle des Kornes ist schon längst bekannt und schon lange weiss man, dass dieselbe nicht aus Cellulose besteht. Diese Behauptung kann damit bekräftigt werden, dass die äussere Membran des in Brom + Calciumcarbonat behandelten Kornes bei der Behandlung mit Lösungsmitteln für Cellulose, z. B. Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin nicht gelöst wird, sondern unter sehr kräftiger Quellung des Kornes erhalten bleibt. Die chemische Natur dieser Membran konnte nicht festgestellt werden, und es muss einer gesonderten Untersuchung vorbehalten werden, zu versuchen, hier Klarheit zu schaffen.

¹⁾ Koll. Z. 41, 83 (1926).

Bemerkenswert ist die Feststellung, dass die gekennzeichnete Aussenmembran nicht doppelbrechend ist, also bei gekreuzten Nicols nicht aufleuchtet.

Neben der Aussenmembran stellen wir weiter ein ganzes System von Sekundärmembranen fest, welche offenbar die verschiedenen Schichten einschliessen und bei der Behandlung in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin zurückbleiben, während die dazwischenliegende, durch die oxydative Einwirkung chemisch veränderte Substanz im Reagens gelöst wird. Extrahiert man eine solche modifizierte Stärke mit konz. Ammoniak zu wiederholten Malen, so erhält man ein bräunliches, wasserlösliches Extrakt, das die Osazon-Reaktion gibt und *Fehling's*che Lösung kräftig reduziert, also einen Zucker darstellt.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten der modifizierten Stärkekörner bei Dunkelfeldbeleuchtung. Zunächst ist das Bild der nativen Stärkekörner im Vergleich zu den oxydativ behandelten in Wasser nicht verschieden. Der Inhalt der einzelnen Körner ist nicht leuchtend; kräftig leuchtet nur die Aussenmembran auf.

Ich habe nun versucht, diese Aussenmembran besser sichtbar zu machen, vor allem im Dunkelfeld. Zu dem Zweck wurde versucht, unlösliche Niederschläge in das modifizierte Stärkekorn einzulagern. Die Silberniederschläge haben keinerlei Erfolg gezeitigt. Etwas besser gelingt die Einlagerung von Silberchromat, dadurch, dass man Bichromatlösung von der modifizierten Stärke aufsaugen lässt, den Überschuss durch Aufgiessen auf Filtrierpapier absaugt und dann die Stärke in eine Lösung von Silbernitrat einlegt, wobei sie sich sofort rot färbt. Unter dem Mikroskop erscheinen die Körner allerdings gelborange. Bei der Quellung in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin kann man mehr oder weniger kontinuierliche Auf- bzw. Einlagerung in die Aussenmembran feststellen.

Ich habe weiter versucht, unlösliche Azofarbstoffe in das Korn einzulagern und habe dazu die bekannten hochsubstantiven Naphtole, das β -Oxynaphtoesäure-naphtylamid verwendet. Man imprägniert mit der üblichen Naphtollösung, lässt einige Zeit einwirken und filtriert ab. Nach dem Trocknen entwickelt man in einer der geeigneten Diazolösungen. Diese Färbung ist aber wenig intensiv und nur einige Körner zeigen eine ausgesprochene rote Pigmentierung, der grösste Teil zeigt ein blasses Orange. Eine Differenzierung gewisser Schichten konnte nicht beobachtet werden.

Ebensowenig war das der Fall bei nativer Stärke, welche mit Chromtrioxyd behandelt wurde und die Chrom(III)-oxyd im modifizierten Korn eingelagert hatte. Der Versuch, solche Stärke beispielsweise mit Alizarin- oder Chromechtfarbstoffen zu färben, ergab vor allem deshalb kein Resultat, da die für eine normale Färbung erforderliche höhere Temperatur, wegen der dabei erfolgenden Quellung

und dadurch bedingten Strukturverwischung nicht angewendet werden konnte.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen können gewisse Schlüsse auf eine bestimmte Struktur des nativen Stärkekorns gezogen werden. Bisher war die Schichtung der Stärkekörner als durch abwechselnde Ablagerung von wasserhaltigen mit wasserärmeren Schichten erklärt worden. Die das Gesamtkorn umschliessende Membran war unbestritten. Dagegen war von gesonderten Membranen, welche die aus α - und β -Amylose bestehenden Schichten einschliessen, niemals die Rede.

Durch die von mir durchgeführte Behandlung des nativen Korns mit Oxydationsmitteln ergab sich, dass die Einwirkung offenbar keineswegs homogen ist, sondern vorzugsweise bestimmte Orte erfasste, besonders die Zwischensubstanz der einzelnen Schichten, die dadurch in gewissen alkalischen Mitteln, Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin, sehr verdünnte Natronlauge, löslich wurde. Was zurückblieb waren die Lamellen, welche die Begrenzung der Schichten bildeten. Diese Lamellen konnten besonders deutlich sichtbar gemacht werden, nach Behandeln der modifizierten Körner in ammoniakalischer Silber-salzlösung, oder durch Einlagerung von Silberchromat mit nachfolgender Quellung in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin.

Die von *Meyer* vertretene Anschauung vom Aufbau der Stärkekörner aus sich durchwachsenden Trichiten von α - und β -Amylose kann selbstverständlich für die zwischen den Lamellen gelagerten Substanz Geltung besitzen. Anhaltspunkte, welche auf einen derartigen Aufbau schliessen liessen, wurden im Laufe der obenstehenden Untersuchungen nicht festgestellt. Es sei aber betont, dass es zweifellos ausserordentlich schwierig sein wird, eine Differenzierung dieser Aufbauelemente zu erzielen, da dieselbe an das Auflösungsvermögen auch der modernsten mikroskopischen Optik allzu grosse Anforderungen stellt.

Anders ist es aber hinsichtlich des Aufbaus einerseits der nach bestimmten Behandlungen des Stärkekorns scharf hervortretenden Aussenmembran, dann besonders hinsichtlich der Struktur der die Schichten umschliessenden Membranen. Die Unlöslichkeit derselben beispielsweise in Kupfer(II)-oxyd-Äthylendiamin, dann der negative Ausfall der charakteristischen Reaktion mit Zinkchlorid-Jod ergibt, dass es sich nicht um Cellulose handelt. Es dürfte aber ausserordentlich schwer sein, hier Klarheit zu erhalten, da die Isolierung dieser Membranen und so die gesonderte Untersuchung schwierig sein dürfte. Analogien im Aufbau des Stärkekorns und der Baumwollfaser und in viel höherem Masse dem der Bastfasern erscheinen mir nicht allein in der Struktur, sondern auch gewissermassen im chemischen Verhalten unverkennbar. Wir finden in beiden Fällen die Anwesenheit

einer das ganze Individuum umschliessenden Membran, im einen Fall die Cuticula, im andern die das Korn als ganzes einschliessende Membran.

Die Ähnlichkeit im Aufbau des Stärkekorns mit dem der Bastfasern ergibt sich zweifellos aus dem Vorhandensein einer Cuticula einerseits, aus der Anwesenheit der die einzelnen Bastfaserzellen einschliessenden Sekundärlamellen andererseits. Im Stärkekorn besitzen wir ein komplex aufgebautes Gebilde, umhüllt ebenso mit einer Primärlamelle, wobei die einzelnen Schichten ebenso von Sekundärlamellen eingeschlossen sind, die zurückbleiben, wenn die durch chemische Modifikation veränderte Zwischensubstanz durch geeignete Mittel gelöst wird.

Riehen bei Basel, 9. April 1940.

77. Über die Co-Enzymwirkung von Inosinsäure beim Glucose- und Glykogenabbau in Extrakten der Retina

von H. Süllmann.

(8. V. 40.)

Die enzymatische Kohlenhydratspaltung vollzieht sich unter Teilnahme von Adenin-Nucleotiden, die als Co-Enzyme bei den Phosphorylierungsreaktionen wirksam sind. Diese Funktion hat sich zuerst für die von *Lohmann*¹⁾ aus Muskel isolierte Adenosin-triphosphorsäure ergeben, die, wie in der Folge zahlreiche Untersuchungen²⁾ mit verschiedenen enzymatischen Systemen zeigten, Phosphorsäure an Kohlenhydrat abzugeben vermag. Die dabei entstehenden niederen Phosphorylierungsprodukte des Adenosins (Adenosin-5-phosphorsäure = Muskel-adenylsäure, Adenosin-diphosphorsäure³⁾) treten als Phosphatacceptoren auf, indem sie Phosphorsäure von der intermediär gebildeten 1,3-Diphospho-glycerinsäure⁴⁾ und der Phospho-brenztraubensäure (ausserdem von Kreatin-phosphorsäure) übernehmen, dadurch die Weiterreaktion dieser Zwischenprodukte ermöglichen und selber wieder zur Phosphatübertragung auf Kohlenhydrate befähigt werden. Je nach dem Enzymsystem vermögen auch Adenosin-

¹⁾ *K. Lohmann*, Naturw. **17**, 624 (1929); Bioch. Z. **237**, 445 (1931).

²⁾ Ausführliche Literatur über den anaeroben Kohlenhydratabbau in den zusammenfassenden Darstellungen: *O. Meyerhof*, Ergebn. Physiol. **39**, 10 (1937); *J. K. Parnas*, Ergebn. Enzymforsch. **6**, 57 (1937).

³⁾ *K. Lohmann*, Bioch. Z. **282**, 109, 120 (1935).

⁴⁾ *O. Warburg* und *W. Christian*, Bioch. Z. **303**, 40 (1939); *E. Negelein* und *H. Brömel*, ebenda **301**, 135 (1939).