

### 5. Die Bleibestimmungen.

Die Bleibestimmungen wurden genau nach der Vorschrift von Treadwell, „Lehrbuch der analytischen Chemie“, 2. Band, Seite 145 (1913) ausgeführt. Hierbei trat bisweilen Reduktion zu metallischem Blei ein, und es mußte dann erst mit konzentrierter und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt werden, ehe das schließliche Abbrauchen mit Schwefelsäure erfolgen konnte. Doppelproben erwiesen die Zuverlässigkeit der Resultate.

### 6. Zusammenstellung von Resultaten.

Nach dem Ergebnis einer Anzahl von Vorversuchen wurden in zwei Serien von Versuchen die Bleisalze sowohl von der sogenannten Caramelsäure aus Traubenzucker wie auch von der sogenannten Caramelsäure aus Huminsäure bereitet, wobei folgendermaßen verfahren wurde.

Je 80 ccm Lösung, welche in den beiden Fällen untereinander gleiche Mengen „Caramelsäure“ enthielten, wurden bei Anwesenheit von je 0,5 ccm Eisessig mit ansteigenden Mengen  $n/2$ -Bleiacetatlösung gefällt. Zur Fällung wurde zunächst diejenige Menge der Bleilösung verwendet, die zur Bildung eines Salzes mit etwa 35% Blei theoretisch erforderlich war, ferner das 2,5-, das 10- und 20fache dieser Menge. Die Resultate sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

	2,5fache	10fache	20fache	
	Theor.	Menge	Menge	Menge
„Caramelsaures Blei“ aus Traubenzucker . . .	15,2	16,6	19,5	21,7 (21,2)% Pb.
„Caramelsaures Blei“ aus Huminsäure Merck . .	29,4	34,6	35,8	38,5 (39,1)% Pb.

In allen Fällen war bis zum Verschwinden der Bleireaktion ausgewaschen worden.

Bei weiteren Versuchen, bei denen wir auf die Mitteilung der Versuchsbedingungen im einzelnen verzichten, erhielten wir folgende Werte:

1. „Caramelsaures“ Blei aus Traubenzucker: 7,2, 9,5 (18,3 18,8), 20,2, 21,4% Blei.
2. „Caramelsaures“ Blei aus Huminsäure Merck: 31,0, 34,4, 35,8, (36,9, 37,3), (37,1, 37,3), (40,2, 40,5)% Blei.

Die in Klammern stehenden Werte beziehen sich auf Parallelproben ein und desselben Präparates; sie beweisen die Zuverlässigkeit unserer Bleibestimmungen.

Aus Huminsäure Merck erhielten wir, wie beschrieben, auch ohne Oxydation beim Aufarbeiten nach den Angaben Marcussons ein seiner „Caramelsäure“ sehr ähnliches Präparat. Dieses lieferte bei Fällung mit einem großen Überschuß an Bleiacetat ein Bleisalz, dessen Bleigehalt wir zu 38,5 (38,7)% Blei fanden.

Durch Schütteln von Huminsäure mit Bleiacetat erhielten wir Bleisalze, deren Bleigehalte aus folgender Tabelle zu entnehmen sind:

#### Huminsäure Merck mit Bleiacetat geschüttelt.

	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal	5 mal	6 mal	7 mal
1. Versuch:	23,2	28,8	34,2	35,7	36,6	39,4	38,3
2. Versuch:	—	—	32,4	37,4	38,5	—	—

Die Versuche wurden von den Herren Dr. Banger, Dr. Horn und Dr. Stengel ausgeführt.

[A. 135.]

## Über eine technisch interessante Bariumverbindung der Stärke.

Von Dr. ERNST STERN, Berlin.

(Eingeg. 15. Oktober 1927.)

Den Anlaß zu einer Beschäftigung mit den Bariumverbindungen der Stärke bot folgende Frage:

Wenn man Stärke in Wasser zur Verquellung bringt und hierbei das Stärkemolekül einem begrenzten chemischen Abbau unterwirft, so werden Lösungen der Polyamylosen erhalten, und durch Anwendung geeigneter Trockenverfahren gelingt es, dieses Gemisch der Amylosen in wasserfreier Form zu gewinnen. Diese Trockenprodukte besitzen andere Eigenschaften als die genuine Stärke, aus der sie gewonnen werden; während die ursprüngliche Stärke erst in Wasser von etwa 60° quillt, quellen sie bereits in kaltem Wasser leicht unter Bildung kolloider Verdickungen auf und sind infolge der teilweisen Überführung in wasserlösliche Amylosen im Gegensatz zum Stärkekleister weich und geschmeidig, so daß sie als Appretur-, Klebe- und Bindemittel eine beträchtliche technische Bedeutung erlangt haben. Das Trocknen dieser kolloiden Lösungen hat der Technik erhebliche Schwierigkeiten bereitet, und erst seit Anwendung der Walzentrocknung ist es gelungen, die Stärkequellungen in die Trockenform überzuführen. An sich ist diese Arbeitsweise nicht neu, es ist dasselbe Trockenverfahren, nach welchem aus der gedämpften Kartoffel Kartoffelflocken seit langem gewonnen werden. Dieses Prinzip hat eine Reihe von Ausführungsverfahren gefunden, die in zahlreichen Patentschriften beschrieben worden sind. Ohne auf die Einzelheiten dieser an sich analogen Verfahren einzugehen, sei hier nur hervorgehoben, daß zur Überführung der Stärkelösungen in den trockenen Zustand naturgemäß große Mengen Wasser zu verdunsten sind. Auch ist die Anwendung dieser Trockenart auf die stark verquollenen oder auf den heißen Walzen verquellenden

Stärkelösungen nicht einfach und legt die Überlegung nahe, nach anderen Mitteln und Wegen zu suchen.

Es würde einen wesentlichen Vorteil bedeuten, wenn man den Trockenprozeß durch einen Fällungsprozeß ganz oder teilweise umgehen könnte. Lange bekannt ist der Weg, die Ausfällung der Stärkesubstanz durch Zusatz von Alkohol oder Aceton zu erzwingen, aber für technische Verhältnisse kommt diese Arbeitsweise nicht in Frage. Hier ergab sich nun die Möglichkeit, die Eigenschaft der Stärke zu benutzen, mit Barytwasser ganz unlösliche Fällungen zu bilden.

Von Asboth<sup>1)</sup> hat zuerst Stärkebarium-Niederschläge beschrieben. Er hielt die aus Stärke, Barytwasser unter Zusatz von Alkohol erhaltenen Niederschläge für konstant zusammengesetzt, und er schlug sogar vor, die Stärke quantitativ als Bariumverbindung zu bestimmen. Etwas eingehender hat sich dann J. C. Lindner<sup>2)</sup> mit diesen Verbindungen beschäftigt. Er fand, daß sowohl Baryt-, Strontianwasser wie auch Zuckerkalklösungen mit Stärkelösungen Niederschläge geben. Die Fällung war bei Gegenwart von Alkohol vollständig; allerdings fand er die Zusammensetzung der Barytstärke-Niederschläge abhängig von den Konzentrationsverhältnissen. Im Maximum wurden 12,36 Teile Bariumoxyd gebunden; Lindner nimmt als Zusammensetzung der Fällung  $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$ , also eine Octamylose-Bariumverbindung an. Dies trifft mit großer Annäherung zu, wenn man den Barytgehalt auf  $C_6H_{10}O_5 = 100$  bezieht (berechnet 11,9% BaO). Weiter haben sich P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Walti eingehend

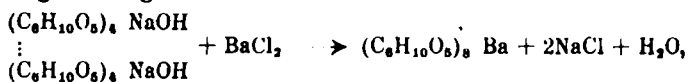
<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 11, 147 [1887].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 454 [1888]; Ztschr. angew. Chem. 1888, 232.

mit den Bariumverbindungen der Stärke und der Amylosen beschäftigt<sup>3)</sup>. Nach Karrer sind Stärke und die Amylosen ebenso wie Glykogen als polymere Formen des Maltoseanhydrids aufzufassen<sup>4)</sup>. Diese Folgerung stützt sich vor allem auf ihr Verhalten gegen Acetyl-bromid. Durch Einwirkung dieser Verbindung auf Stärke oder die Amylosen der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Reihe bei 0°, wird in glatt verlaufender Reaktion gleich viel Acetobrommaltose erhalten, die durch Silbercarbonat in die kristallisierende Heptacetyl-Maltose übergeführt wird, und zwar in einer Ausbeute, die fast genau auch aus Maltose erhalten wird. Hieraus folgern die Verfasser, daß in der Stärke 100% Maltose vorgebildet sei und daß die Stärke als eine polymere Form aus Maltoseanhydrid aufzufassen ist. Die Bariumverbindungen der Stärke und der Amylosen sind untereinander sehr ähnlich; daher ist es nicht ausgeschlossen, daß es gelingt, aus der Zusammensetzung der Amylosebariumverbindungen Schlüsse auf den Polymerisationsgrad der Stärke zu ziehen. Tetramylose und  $\beta$ -Hexamylose bilden mit Baryt auf Zusatz von Alkohol Fällungen, während eine Lösung von Octamylose schon auf Zusatz von Baryt allein einen weißen amorphen Niederschlag der Additionsverbindungen fallen läßt. Die Zusammensetzung der Bariumfällungen erwies sich als schwankend und abhängig von der Menge des zugesetzten Baryts und des Fällungsalkohols. Für  $\alpha$ -Tetramylose-Baryt wurde nach dem Trocknen der Fällung im Vakuum über Phosphorpentoxyd 18,15% Barium gefunden; für  $(C_6H_{10}O_5)_4BaO$  berechnet sich 17% Barium.  $\beta$ -Hexamylose-Baryt ergab eine Fällung mit 18,07% Barium, berechnet 12,21% Ba. Die starke Abweichung läßt vermuten, daß in diesem Falle entweder keine einheitliche  $\beta$ -Hexamylose vorgelegen hat, oder daß die Fällung durch Baryt verunreinigt war. Für  $\alpha$ -Octamylose-Baryt liegt die Abweichung merkwürdigerweise in der umgekehrten Richtung; es wurden 6,91% Barium gefunden, während  $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$  9,4% Barium verlangt. Die lösliche Stärke nach Zulkowski ergab eine Fällung mit 17,82% Barium; Stärke, die bei 130° im Autoklaven gelöst war (Maisstärke), 15,06% Barium. Diese lösliche Stärke müßte also ein auffällig kleines Molekül  $(C_6H_{10}O_5)_4$  bis  $(C_6H_{10}O_5)_6$  haben. An und für sich erscheint die Annahme von Karrer, daß man aus dem Bariumgehalt Folgerungen auf die Größe des Moleküls ziehen kann, durchaus wahrscheinlich, denn die Bariumgehalte der verschiedenen Amylosen liegen weit genug auseinander. Es berechnet sich für Diamylose 28,71%, für Tetramylose 17%, für Hexamylose 12,21% und für Octamylose 9,4% Barium, aber die von Karrer erhaltenen Werte sind wahrscheinlich zum Teil Zufallswerte, aus denen keine zu weitgehenden Schlüsse gezogen werden dürfen. In einer weiteren Arbeit hat Karrer<sup>5)</sup> die Verbrennungswärmen in der polymeren Reihe der Diamylose,  $\alpha$ -Tetramylose,  $\beta$ -Hexamylose und  $\alpha$ -Octamylose bestimmt, und hier wurde gefunden, daß die  $\alpha$ -Octamylose für 1 g mit 4620 cal ( $\beta$ -Hexamylose 4166 cal) die höchste Verbrennungswärme in dieser Reihe besitzt. Für Stärke betrug der Wert 4183 cal. Karrer<sup>6)</sup> schließt daraus, daß Stärke keinesfalls eine höher polymere Form der  $\alpha$ -Amylosen darstellen kann, denn wenn das Stärkemolekül eine Fortsetzung in der Polymerisationsreihe der  $\alpha$ -Octamylose wäre, so würde die Verbrennungswärme mindestens gleich, wahrscheinlich

höher sein als die der  $\alpha$ -Octamylose. Karrer vermutet, daß die Stärke den Polymerisationsgrad einer  $\alpha$ -Tetramylose oder  $\beta$ -Hexamylose hat. Pringsheim<sup>7)</sup>, dem wir die eingehendsten Untersuchungen über die Amylosen verdanken, nimmt in der  $\alpha$ -Reihe die Diamylose, Tetramylose und Hexamylose an (spez. Drehung + 136,6, 138,6, 139 und blaue Jodfärbung), in der  $\beta$ -Reihe die Triamylose und Hexamylose (spez. Drehung + 151,8, 157,9 und braune Jodfärbung). Hiernach stellt die Hexamylosestufe den höchsten Polymerisationsgrad dar. „Die Annahme liegt nahe, daß die Sechszuckerstufe dem Molekül der Stärke zugrunde liegt.“ [Pringsheim l. c. 7]; die Existenz einer Octamylose ist hiernach problematisch. Auch Ling u. Nanji<sup>8)</sup> betrachten als Grundeinheit der polymeren Amylosen die  $\alpha$ -Hexamylose; das Amylopectin, das etwa  $\frac{1}{3}$  des Stärkekorns ausmacht, ist eine  $\alpha$ - $\beta$ -Hexamylose, in welcher zwei den  $\beta$ -Bindungen benachbarte alkoholische OH-Gruppen durch Phosphorsäure verestert sind.

Es besteht also eine Unsicherheit bezüglich der Existenz der Octamylose, obwohl ihre Bariumverbindung mit 9,4% Ba von Hexamylosebarium mit 12,21% Ba erheblich abweicht. Es kamen aber auch noch andere Momente hinzu, die die Veranlassung bildeten, diese Überlegung weiter zu verfolgen. Wenn man Stärke in verdünnter Natronlauge zu einer Lösung von sog. Alkalistärke aufschließt, so findet man, daß diese Lösung unmittelbar ausfällbar ist, wenn man die zum Aufschluß benötigte Menge Natronlauge durch Umsetzung mit Chlorbarium in die äquivalente Menge Bariumhydroxyd überführt. Die zum Aufschluß erforderliche Menge Natronlauge entspricht als untere Grenze sehr genau der Relation  $(C_6H_{10}O_5)_4 : NaOH = 648 : 40$ . In Wirklichkeit arbeitet man gern mit einem kleinen Überschuß, nämlich 648 : 48 bis 49. Interessant ist nun die Untersuchung der Bariumfällung; sie erfolgt in folgendem Sinne:



d. h. die gesamte Stärkesubstanz fällt als Octamylose-Barium aus. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Stärkesubstanz durch die Einwirkung des Alkalis bis zur Octamylose aufgeschlossen wird —  $[(C_6H_{10}O_5)_4 \dots C_6H_{10}O_5] 2NaOH$  oder  $(C_6H_{10}O_5)_8 2NaOH$  — und daß die Octamylose-Barium-Verbindung zur Ausfällung gelangt<sup>9)</sup>. Karrer<sup>10)</sup> hat, allerdings in anderem Zusammenhang, entwickelt, daß in der Stärke pro Mol  $(C_{12}H_{20}O_{10})$  1 Mol NaOH fixiert wird. Wir haben aber in diesem letzteren Falle sicher ein durch Natronlauge stark depolymerisiertes Molekül vor uns, während in dem von mir angeführten Fall der Abbau des Stärkemoleküls jedenfalls nicht so weit geht. Die Fällung

7) Pringsheim u. Persch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1425; Pringsheim u. Goldstein, ebenda 55, 1446; Pringsheim u. Aronowsky, ebenda 55, 1414; Pringsheim u. Dernikos, ebenda 55, 1433 [1922]; Pringsheim u. Leibowitz, ebenda 57, 884; ferner Pringsheim 59, 1581 u. 3008.

8) Journ. chem. Soc. London 123, 2666—88 [1920].

9) In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 14. November dieses Jahres habe ich angeführt, daß man die Bariumfällung zunächst auch aus zwei Tetramyloseresten entstanden denken könne, selbstverständlich unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß diese Tetramylosereste noch irgendwie zusammenhängen. Herr Prof. Schlenk hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Zusammentritt von Tetramyloseresten zu Octamylose im Sinne eines Aufbaus undenkbar sei. Ich stimme dem durchaus zu.

10) Helv. chim. Acta 4, 811 [1921].

3) Helv. chim. Acta 4, 678 ff. [1921].

4) Ebenda 6, 402 [1923]; Ztschr. angew. Chem. 35, 85 [1922].

5) Helv. chim. Acta 4, 678 ff. [1921].

6) S. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2854.

$(C_6H_{10}O_5)_2BaO$  verlangt 9,4% Barium. In Proben der von mir technisch hergestellten Bariumstärke wurden beispielsweise folgende Bariumwerte gefunden:

8,35%  
8,50%  
9,25%.

In einem anderen Falle wurde folgendermaßen verfahren: ca. 50 g frisch gefällte Bariumstärke wurden mit 75%igem Alkohol dreimal je eine Stunde geschüttelt; hierbei geht mechanisch in der Fällung vorhandenes Bariumhydroxyd als Trübung in den Alkohol. Man dekantiert von der am Boden sitzenden Bariumstärke, ersetzt den trüben durch frischen Alkohol und wiederholt das Ausschütteln. Proben so gereinigter Fällung wurden im Vakuum getrocknet und der Bariumgehalt bestimmt. In unabhängigen Versuchen wurden folgende Werte erhalten:

10,33%  
9,21%  
10,57%  
9,74%.

Es wurde darauf hingewiesen, daß die Menge Natronlauge des Aufschlusses ziemlich genau der Relation  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2NaOH$  entspricht. Unterschreitet man diese Beziehung, d. h. nimmt man weniger Natronlauge zum Aufschluß, so ist die nachmalige Fällung unvollständig.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie der Bariumgehalt der Fällung ansteigt, wenn die Menge der Aufschlußlauge erhöht wird. Hierzu wurden 40 kg Stärkemehl mit 8 kg einer genau 30%igen Natronlauge zu Alkalistärke gelöst, das entspricht einem Verhältnis  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot aq = 648 \text{ aq} : 38,88 \text{ NaOH}$  oder, auf wasserfreie Substanz bezogen, 648 : 47,32. Der Ansatz wurde auf 140 kg Endgewicht gebracht. Es entsprechen dabei 3,5 kg Ansatz 1 kg Mehl und 200 g 30%iger Natronlauge = 60 g NaOH. Zu je 3,5 kg Ansatz wurden zugefügt: 50 g und 100 g Natronlauge gleicher Konzentration; das bedeutet also eine Steigerung des Ätznatrongehaltes im Verhältnis 60 : 75 : 90. Dieser Menge Natronlauge äquivalent sind folgende Mengen kristallisiertes Chlorbarium:

183 g  
229 g  
274 g

In Wirklichkeit wurde mit folgenden Mengen 20%ige Bariumchloridlösung gefällt:

1,31 Liter  
1,34 „  
1,61 „

also mit einem beträchtlichen Überschuß an Chlorbarium. Die Fällungen setzten sich gut ab und konnten von der Mutterlauge leicht und ziemlich vollständig getrennt werden. Teile der Fällung wurden einmal mit Wasser gewaschen, dann im Vakuum getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz gebracht. Es wurden folgende Bariumwerte gefunden:

im Normalansatz . . . 9,05% Barium  
„ Ansatz II . . . 10,42% „  
„ „ III . . . 11,47% „

Während also die Natronlauge im Verhältnis 1 : 1,25 : 1,5 ansteigt, steigt der Bariumgehalt im Verhältnis 1 : 1,15 : 1,27 an. Eine Serie von drei Proben aus denselben Fällungen wurde mit 75%igem Alkohol im Soxhlet extrahiert, bis im Alkohol kein Chlorbarium mehr nachzuweisen war, und dann die extrahierten Proben im Vakuum getrocknet. Hierbei wurden folgende Bariumwerte gefunden:

im Normalansatz . . . 9,75% Barium  
„ Ansatz II . . . 11,44% „  
„ „ III . . . 12,55% „

oder eine Steigerung des Bariumgehaltes im Verhältnis 1 : 1,17 : 1,29. Eine weitere Serie wurde viermal mit

75%igem Alkohol je eine Stunde geschüttelt und vom trüben Alkohol dekantiert. Die Bariumwerte ergaben sich wie folgt:

im Normalansatz . . . 9,74% Barium  
„ Ansatz II . . . 11,38% „  
„ „ III . . . 11,79% „

oder das Bariumverhältnis war in diesem Falle 1 : 1,17 : 1,21. Ferner wurde noch ein Aufschluß mit der doppelten Menge Natronlauge ausgefällt. Hierbei ergaben sich unter Anwendung verschiedener Reinigungsoperationen folgende Bariumwerte:

13,34% Barium  
12,61% „  
13,50% „

In diesem Falle haben wir also durch die Anwendung der größeren Menge Aufschlußlauge wahrscheinlich eine Hexamylosefällung (berechnet 12,21% Barium).

Ich möchte aus den bisher vorliegenden Versuchen keinen entscheidenden Schluß bezüglich der Existenz oder Nichtexistenz einer Octamylose ziehen, zumal auch die neueren optischen Untersuchungen von Pictet<sup>11)</sup> darauf hinweisen, daß die lösliche Stärke durch Kondensation von 3 Molekülen Hexosan  $(C_6H_{10}O_5)_3$  gebildet ist, aber es ist doch auffallend, daß man unter den Bedingungen eines möglichst schonenden, alkalischen Aufschlusses von Stärke quantitative Fällungen erhält, die sehr genau einer Octamylose-Barium-Verbindung entsprechen. Die Deutung der Fällung als eine Tetramylose ist abzulehnen, weil nicht einzusehen ist, warum nicht zuerst eine der Hexamylose entsprechende Abbaustufe entsteht; man müßte also zunächst nur auf 12,21% Ba. stimmende Fällungen erhalten, die aber tatsächlich erst entstehen, wenn man mehr NaOH anwendet. Jedenfalls wird eine vollständige Ausfällung der Stärkesubstanz erhalten, wenn man die Bedingungen einhält, unter denen sich eine Octamylose-Barium-Verbindung bildet. Die Einwirkung der Natronlauge unter den oben beschriebenen Bedingungen ist ein sehr schonender Prozeß und das Stärkemolekül wird hierbei nur in sehr geringem Umfang desaggregiert. Über die Grundkörper des Stärkemoleküls gehen die Ansichten ja noch sehr auseinander. Pringsheim nimmt als Grundkörper für Amylosen einen Dihexosan und für Amylopektin einen Trihexosan an, die in den Amylosen und Amylopektinen höher aggregiert sind. Kuhn<sup>12)</sup> hingegen sagt, daß wir weder in den Polyamylosen noch in den Hexosanen mit Bestimmtheit Desaggregationsprodukte, d. h. Elementarkörper der Stärke vor uns haben<sup>13)</sup>.

Die Bariumfällung läßt sich technisch sehr einfach weiter verarbeiten; sie setzt sich vorzüglich ab und kann von der Mutterlauge restlos getrennt werden. Die Fällung wird schließlich zentrifugiert. Die Barium-

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 9, 33 [1926].

<sup>12)</sup> Liebigs Ann. 443, 1 u. folg.

<sup>13)</sup> In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 14. November habe ich folgendes zur Diskussion gestellt:

1. Es ist wahrscheinlich, daß die erste chemisch definierte Abbaustufe der Stärkesubstanz die Octamylose ist.
2. Der weitere Abbau der Stärke erfolgt durch Abspaltung von Diamylosen; hierdurch können nacheinander entstehen: Hexamylose und Diamylose, Tetramylose und 2 Diamylose, und schließlich 4 Diamylose. Diese Annahme erklärt z. B., warum beim Diastaseabbau sofort Maltose auftritt, denn der Übergang von Diamylose in Maltose ist nach Karrer vollständig klar.
3. Stärkesubstanz selbst ist aus höher aggregierten Octamylosen aufgebaut, wobei Hüllsubstanz und Inhaltssubstanz sich durch die Höhe des Aggregationszustandes unterscheiden.

stärke stellt in diesem Zustand eine weiße, krümelige Masse dar, die ohne Schwierigkeit vollständig getrocknet werden kann. Man erhält sie in Form von durchscheinenden, hellgelben Krusten, die gemahlen und gesiebt werden. In diesem Zustand ist die Stärke in Wasser sehr wenig quellbar<sup>14)</sup>.

Mit der Bariumstärke lassen sich nun leicht eine Reihe von Umsetzungsreaktionen ausführen, die sämtlich darauf beruhen, daß das Barium eine Anzahl sehr schwer löslicher Fällungen bildet. Das Prinzip der Reaktion wird am einfachsten an folgendem Beispiel erläutert:

Wenn man Bariumstärke mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfat zusammenbringt, so geht folgende Reaktion vor sich:



mit anderen Worten: damit ist der Vorgang rückgängig gemacht, von dem wir ursprünglich ausgegangen sind und, abgesehen von der indifferenten Bariumfällung, haben wir einen vollkommen reversiblen Vorgang. Hierdurch ist die Reaktion auch in wissenschaftlicher Hinsicht nicht ohne Interesse, denn die Umsetzungen verlaufen viel schonender, als dies bei anderen, der

<sup>14)</sup> Ling u. Nanji haben ein Verfahren beschrieben, um Amylosen von Amylopektin mit Hilfe der Bariumfällung zu trennen, indem die Amylosen vorwiegend in Lösung gehen, während das Amylopektin ungelöst als Erdalkaliverbindung zurückbleiben soll.

Aufklärung der Konstitution der Stärke gewidmeten Reaktionen sonst der Fall ist. Die Reaktion läßt sich natürlich auch mit anderen Sulfaten glatt durchführen, so z. B. mit Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat. Die Umsetzung mit Aluminiumsulfat ist erwähnenswert, sie verläuft wie folgt:



Diese Fällung ist vollkommen neutral und ausgezeichnet durch ein besonders hohes Quellungsvermögen. Mit Natriumchromat erfolgt die Umsetzung unter Bildung von gelbem Bariumchromat, mit Kupfersulfat entsteht Kupferhydroxydstärke. Die Umsetzungen gehen infolge der Schwerlöslichkeit der Bariumverbindungen außerordentlich glatt vonstatten. Praktisch genügt es, das Pulver in geeigneter Körnung in Wasser einzutragen, wobei nach wenigen Minuten die Umsetzung in dem beschriebenen Sinne vor sich geht.

Diese Reaktionen stellen nun gleichzeitig eine Lösung der eingangs erwähnten Frage dar, denn die Bariumstärke in Verbindung mit einem passend zu wählenden Umsetzungssalz ist ein quellfähiges System, das sich zur Herstellung von Bindemitteln verschiedener Art vorteilhaft eignet. Hierbei hat man auch einen wesentlichen Vorteil gegenüber den älteren Verfahren: man kann nämlich durch Änderung in den Umsetzungssalzen den Charakter des Quellungsprozesses fast beliebig ändern, während man als Grundstoff für diese verschiedenartigen Produkte in allen Fällen nur eine Type Bariumstärke notwendig hat. [A. 120.]

## Versamlungsberichte.

### Deutsche Weltwirtschaftliche Gesellschaft.

Berlin, 25. November 1927.

Vorsitzender: Wirkl. Geh. Rat Dr. Freiherr v. Rechenberg.

Generalkonsul Brückmann, Generaldirektor der Erdöl- und Kohlen-Verwertungs A.-G.: „Die Kohleverflüssigung und ihre Bedeutung für die Weltwirtschaft.“

Vortr. gibt eine geschichtliche Entwicklung des Berginverfahrens vom Jahre 1912 an und geht dann auf die voraussichtliche Einwirkung dieses Verfahrens auf den deutschen Ölmarkt ein. Er nimmt an, daß im Jahre 1930 eine Öleinfuhr in Höhe von 2,5 Millionen Tonnen im Werte von 600 Millionen Mark nach Deutschland erforderlich sein werde. Während man bisher annehmen mußte, daß beim Berginverfahren aus 100 kg Kohle 490 kg Öle, 210 cbm Gas und 300 kg Pechrückstände gewonnen werden, ist es in jüngster Zeit gelungen, die Ölausbeute auf 650 kg zu erhöhen. Auf Grund seiner rein persönlichen Erhebungen nimmt Vortr. an, daß man beim Berginverfahren beim Betriebe in Großanlagen einen Überschuß von 70 M. pro Tonne erzielen kann. Hiervon rechnet er 20 M. als Reserve, so daß 50 M. verbleiben. Zur Frage übergehend, ob wir in die Lage kommen werden, unseren eigenen Bedarf an Benzin usw. zu decken, wurde ausgeführt, daß trotz der progressiven Verbrauchssteigerung Deutschland innerhalb 5—6 Jahren bezüglich seiner Ölimporte einen Beharrungszustand erreicht haben könnte, wenn in einem etwas schnelleren Tempo Kohlenölanlagen errichtet werden. Im Jahre 1932 dürfte nach den Berechnungen des Vortr. die Kurve der Erdölimporte durch zusätzliche Anlageerrichtung wieder fallen. Im Laufe von zehn Jahren dürfte es möglich sein, den flüssigen Brennstoffbedarf Deutschlands in Höhe von 2,5 Millionen Tonnen durch entsprechende Anlagen zu decken. Hierzu würden 400—500 Millionen M. Anlagekapital erforderlich sein.

### Werkstofftagung.

Berlin, 27. Oktober 1927.

Reihe 15: Leichtmetallbau und Flugzeugbau.

Sternor-Rainer, Neckarsulm: „Kolbenlegierungen.“

Den höchsten Beanspruchungen ist von allen Kolben, die im Maschinenbau verwendet werden, jener von Verbrennungs-

kraftmaschinen ausgesetzt. Zu den allgemeinen Anforderungen, wie ausreichende Festigkeit zur Übertragung der auftretenden Kräfte, gute Lauffähigkeit, genügende Härte und Verschleißfestigkeit, kommen darum hier noch hohe Wärmeleitfähigkeit und geringe Wärmeaufnahme zur Steigerung des thermischen Nutzeffekts, gleiche Wärmedehnung mit dem Werkstoff des Zylinders und endlich geringeres Gewicht zur Verringerung der auftretenden Massenkräfte. Erst die Leichtmetallkolben, vornehmlich jene aus Al-Legierungen, haben alle diese Vorzüge zu vereinigen gewußt. Wenn man auch schon in den letzten Jahren der Vorkriegszeit Erfahrungen mit Aluminiumkolben sammelt und sich von der Leistungssteigerung der Maschinen, die die Verwendung solcher Kolben mit sich brachte, überzeugen konnte, so wurden die leichten Kolbenlegierungen doch erst aus dem Leichtmetallkolben-Wettbewerb geboren, den Prof. Becker 1921 zur Durchführung brachte. Von den damals genannten Kolben hat sich nur der von der Firma Karl Schmidt, im Versuch mit dem Namen Hirth-Kolben bezeichnet, mit etwa 15% Cu, in die Praxis eingeführt und nach einigen Verbesserungen bewährt. Der Siluminkolben hat seiner geringen Härte wegen und der Neigung zum Schmieren im Wettbewerb nicht günstig abgeschnitten. Trotzdem hat er sich als Alpax-Kolben im Ausland, namentlich in Frankreich, Freunde erworben. Erst in den letzten Jahren ist man auf Si-enthaltende Kolbenlegierungen ihres niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten und des geringen spezifischen Gewichtes wegen zurückgekommen, nachdem man es nicht nur gelernt hat, der weichen Grundmasse eine höhere Wärmehärte zu erteilen, sondern auch die Nachteile schwieriger Verarbeitung mit schneidenden Werkzeugen zu besiegen. Selbst solche übereutektische Gefüge erfreuen sich darum wachsenden Anklangs. Auch die Magnesiumlegierungen mit 15% Cu, die im Versuch vorzüglich beurteilt wurden, haben sich in der Praxis nicht eingeführt; sie waren aber die Vorläufer des Elektronkolbens, der allen Kolben das geringe spezifische Gewicht des Mg von 1,8 g voraus hat. Der Duraluminkolben, der wie der Elektronkolben gepreßt wird und darum wie alle knetbaren Legierungen nicht die günstigen Laufeigenschaften der Gußlegierungen bei höherer Temperatur besitzt, hat seiner hohen Festigkeit und Dehnung halber für Sonderzwecke Liebhaber gefunden; er erinnert an die in den Kriegsjahren und der Folgezeit in England nach manchem