

Ein Vergleich der Werte für die Reaktionsarbeit, die mit der 1. Näherung erhalten wurden, mit den Werten der 3. Näherung zeigt, daß der Unterschied zwischen beiden bei den niederen Temperaturen der Umsetzung mit rhombischem Schwefel praktisch bedeutungslos ist, bei der Umsetzung mit geschmolzenem Schwefel bei 440° 2000 cal. noch nicht erreicht und erst für die höheren Temperaturen der Umsetzung mit gasförmigem Schwefel S_2 erheblich wird. Bis zu Temperaturen von etwa 800° K erhält man also schon mit der 1. Näherung sehr brauchbare Werte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Umsetzungen mit geschmolzenem bzw. gasförmigem Schwefel nur idealisierte Fälle sind, da das Gleichgewicht zwischen S_x -Schwefel und S_u -Schwefel sowie zwischen den verschiedenen gasförmigen Schwefelmodifikationen nicht berücksichtigt worden ist.

Die Entropie der tellurigen Säure H_2TeO_3 (s).

Für die Reaktion TeO_2 (s) + H_2O (l) = H_2TeO_3 (s) berechnet J. Kasarnowsky³¹⁾ die Reaktionsarbeit bei etwa Zimmertemperatur zu 5550 cal. Die Bildungswärme von H_2TeO_3 (s) beträgt nach F. R. Bichowsky und F. D. Rossini³²⁾ bei 18° —145000 cal. Für die Wärmetönung der obigen Reaktion erhält man also mit $\mathfrak{H} = \Sigma v_i \mathfrak{H}_i$ den Wert 1117 cal. Es ist also $\mathfrak{S}_{298} = -14.87$ Cl und somit die Entropie der festen tellurigen Säure bei rund 25° : 19.45 Cl.

Zusammenfassung.

Aus EMK-Messungen von R. Schuhmann werden die Bildungswärme und die Bildungsarbeit von festem Tellurdioxyd bei 25° neu berechnet und hieraus die Entropie und Molwärme von TeO_2 bei 25° ermittelt.

Mit den so erhaltenen Daten werden nach dem Verfahren von H. Ulich Näherungsgleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsarbeit bei der Umsetzung von Tellurdioxyd mit rhombischem, geschmolzenem und gasförmigem Schwefel, die unter Bildung von Tellur und Schwefeldioxyd verläuft, aufgestellt. Einzelwerte der Reaktionsarbeit werden tabellarisch zusammengestellt und die mit der ersten und dritten Näherung erhaltenen Zahlen miteinander verglichen.

Für die tellurige Säure wird die Entropie bei 25° berechnet.

203. Kurt H. Meyer: Die Endgruppenbestimmung bei den Stärkekomponenten. Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von K. Hess und B. Krajnc.

[Aus d. Laboratoire de Chimie inorgan. et organ. d. Universität Genf.]
(Eingegangen am 23. September 1940.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung¹⁾ berichten Hess und Krajnc, daß der Endgruppengehalt der Amylose (eine Endgruppe auf 238 Glucosereste) um eine Größenordnung geringer ist als der des Amylopektins (eine Endgruppe auf 23 Glucosereste). Wir bemerken hierzu, daß wir zum gleichen Ergebnis gekommen sind und hierüber vor einigen Monaten berichtet haben²⁾. Wir fanden, daß Amylose aus Mais bei der Endgruppenbestimmung 0.31% Tetramethylglucose gibt, entsprechend einer Endgruppe auf ~ 300

³¹⁾ Ztschr. physik. Chem. **109**, 287 [1924].

³²⁾ The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York 1936, S. 31.

¹⁾ B. **73**, 976 [1940] (Eingeg. 22. Juli 1940).

²⁾ Naturwiss. **28**, 397 [1940] (Heft vom 21. Juni 1940); ausführl. Mitteil. Helv. chim. Acta **23**, 845—897 [1940].

Glucosereste, während Amylopektin 3.7% Tetramethylglucose liefert, entsprechend einer Endgruppe auf ~ 28 Glucosereste. Der Vergleich des Endgruppengehaltes der Amylose mit ihrem osmotisch ermittelten Molekulargewicht zeigte uns, daß die Amylose nur eine Endgruppe je Molekül besitzt und demnach nicht verzweigt ist. Auch die Amylosen anderer Stärken erwiesen sich nach vorläufigen Versuchen als nicht verzweigt. Unsere bereits vor Jahren geäußerte Ansicht, daß die Stärke verzweigt sei³⁾, mußte also auf den Hauptbestandteil der Stärke, das Amylopektin, beschränkt werden. „Damit würde die schon lange bekannte Einteilung in „Amylose“ und „Amylopektin“ konstitutionell untermauert werden: Amylose, ein polymerhomologes Gemisch unverzweigter Ketten vom Molekulargewicht 10000—100000, nach Samec und Waldschmidt-Leitz⁴⁾ von β -Amylase vollkommen zu Maltose hydrolysierbar, nicht kleisterbildend, mit Derivaten, die feste Filme geben, und Amylopektin, verzweigte Ketten vom Molekulargewicht 50000—1000000, von β -Amylase zu hochmolekularem Restkörper abgebaut, kleisterbildend, mit Derivaten, deren Filme brüchig sind.“

Über die auffälligen Unterschiede in der Festigkeit und in dem viscosimetrischen Verhalten der Derivate der Amylose und des Amylopektins ist von uns im Februar 1940 berichtet worden⁵⁾. Aus der Ähnlichkeit der Amylosederivate mit denen der Cellulose folgerten wir schon vor unserer Endgruppenbestimmung, daß Amylose nicht verzweigt ist. Unabhängig von uns hat Samec⁶⁾ diese Unterschiede beobachtet und darüber in einem zusammenfassenden Vortrag berichtet; er schließt auf eine konstitutionelle Verschiedenheit von Amylose (Amyloamylose) und Amylopektin (Erythroamylose), ohne jedoch auf die Konstitution selber einzugehen.

Nachschrift bei der Korrektur. Wir benutzen die Gelegenheit, um zu einer neueren Mitteilung von Hess und Steurer⁷⁾ kurz Stellung zu nehmen.

Die Autoren können sich noch nicht unserem Ergebnis anschließen, daß die Amylose unverzweigt ist. Sie haben aber ein anderes Produkt in Händen gehabt als wir, nämlich eine Rohamylose, die das Molekulargewicht 200000 besaß⁸⁾ und alle Stärkebestandteile enthielt, die bei der Elektrodialyse von Stärkelösung nicht abgeschieden werden. Wir haben dagegen aus Wasser auskristallisierte Maisamylose vom Molekulargewicht ~ 50000 untersucht; für diese ist unser Ergebnis eindeutig: sie ist nicht verzweigt.

Wir haben daher vorgeschlagen, von jetzt an mit Amylose den unverzweigten und mit Amylopektin den verzweigten Stärkebestandteil zu bezeichnen. Die durch Ausziehen der Stärke mit warmem Wasser oder mit Rhodankaliumlösung oder durch Elektrodialyse von Kleister oder durch Ausfrieren von Kleister erhaltenen Lösungen von „Rohamylose“ enthalten je nach der Herstellungsart und dem Ausgangsmaterial außer Reinamylose noch wechselnde Mengen der niedermolekularen Fraktionen von Amylopektin.

³⁾ Meyer-Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organ. Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 212, 213. ⁴⁾ Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. **203**, 16 [1931].

⁵⁾ Compt. Rend. Soc. Phys. Nat. Genève **57**, 19 [1940] (Sitzung vom 1. Februar 1940). ⁶⁾ B. **73** (A), 585 [1940] (Vortrag vom 4. Mai 1940).

⁷⁾ B. **73**, 1076 [1940].

⁸⁾ Es erscheint uns übrigens nicht ausgeschlossen, daß die Lösungen von Amylose, die von Samec (Ztschr. physiol. Chem. **263**, 17 [1940]) osmotisch untersucht worden sind und die nach Samec zur Aggregation neigen, bereits aggregierte Teilchen enthielten, wodurch ein zu hoher Wert des Polymerisationsgrades vorgetäuscht sein würde.