

Ueber die Optik der Kartoffelstärkekörner

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
Hans Speich, dipl. rer. nat.
aus Buchs (Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Frey-Wyssling
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Gäumann

**Meinen lieben Eltern
gewidmet**

Ueber die Optik der Kartoffelstärkekörner.

Von *Hans Speich*.

(Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.)

Eingegangen am 24. Juni 1941.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung		175
I. Die Doppelbrechung der Stärkekörner		180
<i>a)</i> Theoretische Grundlagen zur quantitativen Messung und Auswertung der Doppelbrechungserscheinungen		181
<i>b)</i> Die Quellung der Stärkekörner in den für die optischen Messungen notwendigen Imbibitionsflüssigkeiten		186
<i>c)</i> Die Bestimmung der Doppelbrechung der Stärkekörner		189
<i>d)</i> Messresultate		190
<i>e)</i> Auswertung der Messresultate		193
II. Die Hauptbrechungsindices der Kartoffelstärkekörner		196
<i>a)</i> Bestimmung von n_a und n_o in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen		197
<i>b)</i> Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der Temperatur		201
III. Besprechung der optischen Ergebnisse		206
<i>a)</i> Das Lichtbrechungsvermögen und die Eigendoppelbrechung der Kartoffelstärkekörner		206
<i>b)</i> Vergleich der optischen Eigenschaften der Kartoffelstärkekörner mit denjenigen der Zellwände		210
Zusammenfassung		211
Literaturverzeichnis		213

Einleitung.

Der submikroskopische Feinbau der Stärkekörner beansprucht ein besonderes Interesse, da N ä g e l i (1858) seine Micellartheorie auf Grund von Beobachtungen über die Anisotropie dieser Körner aufgestellt hat. Seit der grossangelegten Monographie von N ä g e l i sind zahlreiche umfassende Darstellungen über den mikroskopischen (A. M e y e r 1895, B a d e n h u i z e n 1937 a, 1938) und chemischen (S a m e c 1927; S a m e c und B l i n c 1938, 1939, 1940) Aufbau der Stärkekörner erschienen. Aber über ihre submikroskopische Struktur, d. h. über die morphologische Gestaltung jenseits des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes, konnte bis heute noch kein abschliessendes Urteil gewonnen werden.

Solange es nicht gelingt, die Feinstruktur der einzelnen Schichten, aus denen die Stärkekörner bestehen, im Uebermikroskope direkt auf-

zulösen, sind wir in der submikroskopischen Morphologie auf indirekte Methoden angewiesen. Im wesentlichen stehen hierfür drei verschiedene Wege zur Verfügung :

1. Die Erforschung der Molekülform mit Hilfe der in der makromolekularen oder hochpolymeren Chemie (Staudinger 1936, Meyer und Mark 1940 a) üblichen Methoden,
2. die Erschliessung der Zusammenlagerung der hochpolymeren Stärkemoleküle zu kristallinen Micellarpaketen oder Micellarsträngen mit Hilfe der Röntgenanalyse, und
3. die Untersuchung der optischen Eigenschaften, die Auskunft über die Mischkörpurnatur der Stärkekörner zu geben vermag.

Bei der Ergründung der submikroskopischen Struktur der Zellwände (Fre y - W y s s l i n g 1935, 1938 a, 1940 a) hat die Kombination der Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden zu einem widerspruchsfreien Bilde des unsichtbaren Feinbaues geführt, das sich inzwischen mit Hilfe der Uebermikroskopie als richtig erwiesen hat (R u s k a und K r e t s c h m e r 1940).

Aus folgenden Gründen konnte bisher bei den Stärkekörnern kein so einheitliches, allseitig widerspruchsfreies Ergebnis über den Submikroskopischen Feinbau erzielt werden :

1. Im Gegensatz zur Zellulose ist der *Molekülbau* des nahe verwandten hochpolymeren Kohlehydrates Stärke noch nicht endgültig erschlossen. Fest steht, dass Polysaccharidketten mit Glukosekettengliedern in α -glukosidischer Bindung vorliegen (H a w o r t h und P e a t 1926); diese Ketten sind aber nicht fadenartig wie bei der Zellulose, sondern *verzweigt* (S t a u d i n g e r und H u s e m a n n 1937), und in neuerer Zeit wird eifrig auf fermentchemischem (M y r b a e c k und Mitarbeiter 1938, 1940, 1941) und konstitutionschemischem Wege (F r e u d e n b e r g und B o p p e l 1940) nach der Natur und der Anzahl solcher Verzweigungsstellen gefahndet.

Ferner ist es wahrscheinlich, dass die lösliche Amylose und das unlösliche Amylopektin chemisch nicht prinzipiell voneinander verschieden sind, sondern dass die Amylose unverzweigte Ketten oder Kettenbruchstücke darstellt, während das Amylopektin aus höher polymeren, verzweigten und untereinander vernetzten Ketten besteht (M e y e r und B e r n f e l d 1940 a). Um die elektrophoretischen Eigenschaften des Amylopektins zu verstehen, muss in diesem Molekulargerüst ausserdem noch in unbekannter Weise gebundene Phosphorsäure enthalten sein (S a m e c und B l i n c 1938). Man kann sich daher zurzeit über die Form des hochpolymeren Stärkemoleküls nur ganz allgemeine Vorstellungen machen. Aber auch dieses allgemeine Bild verzweigter Ketten muss in Wiedererwägung gezogen werden, da nach F r e u d e n b e r g und Mitarbeitern (1939) die unverzweigten Kettenstücke nicht gerade oder, wie vielfach angenommen wird, gewinkelt

sind, sondern eine Schraubenstruktur besitzen sollen, deren Schraubenumgänge von je fünf bis sechs Glukosegliedern gebildet werden. Danach würde das Molekulargerüst der Stärke nicht aus miteinander vernetzten Fäden, sondern gewissermassen aus verzweigten und gegenseitig verwachsenen Federn bestehen. Solange diese Frage nicht genauer abgeklärt ist, soll das Molekulargerüst einfach durch Striche angedeutet werden (s. Fig. 1), wobei man es dahingestellt sein lassen muss, ob diese « Fäden » gerade, gewinkelt oder gar geschraubte Hauptvalenzketten vorstellen.

2. Ebenso wie die hochpolymere Chemie kein vollständiges Bild vom Molekülbau zu geben vermag, so erlaubt auch die Röntgenmethode keine vollständige Analyse des Kristallgitterbaues, der in den Stärkekörnern nachgewiesen worden ist (S p o n s l e r 1922, 1923).

Nach den Interferenzbildern der nativen Stärkekörner sind die sie aufbauenden Kristallite klein und weisen eine Dicke von einigen 100 Å auf (M e y e r und M a r k 1940 b). Verglichen mit den Kristalliten der Zellwände, die 50 Å dick sind, erscheint diese Dicke zu gross. Auf Grund der Röntgenuntersuchungen scheint Wasser zum Aufbau der Kristallstruktur unentbehrlich zu sein. Nach K a t z (1924) weisen die Stärkekörner nach scharfer Trocknung im Hochvakuum über P_2O_5 ein Röntgendiagramm einer amorphen Substanz auf. Bei Wiederaufnahme von Wasser kehren die Kristallinterferenzen teilweise wieder zurück. Eine andere Bestätigung der Annahme, dass am Aufbau der Kristallstruktur Wasser beteiligt ist, bildet die Beobachtung von K o l k m e y e r und F a v e j e e (1934). Sie fanden eine gewisse Aehnlichkeit zwischen dem Eis- und dem Stärkespektrum. Unter den Eislinien konstatierten sie Interferenzen, die mit der Struktur der Stärkekörner zusammenhängen. Nach ihren Angaben sind von 18 Eislinien, welche im Gebiete der Stärkelinien liegen, 15 im Stärkediagramm vertreten.

Wenn die Stärkekörner im Hochvakuum und bei einer Temperatur von 50° C über P_2O_5 getrocknet werden, verschwinden die Eislinien. Bei lufttrockener Stärke findet man bei höheren Temperaturen ein Nachlassen der Eislinien, ohne dass selbst bei 90° C die Eisschicht völlig verschwunden wäre.

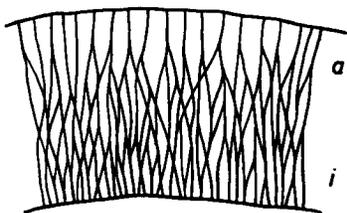
K r u y t (1930) stellt sich vor, dass infolge der elektrischen Ladung der « Micelle » an ihrer Oberfläche sich eine polymolekulare Schicht orientierter Wassermoleküle bilde. Er nennt sie die konkrete Schicht. Dieser konkreten Schicht spricht er eine Kristallstruktur zu. H e s s und G u n d e r m a n n (1936) unterwerfen diese Ansicht allerdings einer scharfen Kritik.

Die Röntgenmethode hat somit für das Verständnis des Aufbaues der Stärkekörner ein unerwartetes, sehr interessantes Ergebnis gezeitigt. Ueber den weiteren Aufbau des Kristallgitters konnten jedoch trotz langjähriger Arbeit, besonders von K a t z und Mitarbeitern (1930, 1931,

1933), keine weiteren Anhaltspunkte gewonnen werden, da es bisher nicht gelungen ist, Stärkepräparate « höherer Orientierung » herzustellen, wie sie für die Zuordnung der erhaltenen Interferenzen zu bestimmten Richtungen notwendig wären. Unter der Voraussetzung, dass die Stärkeketten wie die Zelluloseketten optisch positiv seien, müssten die Ketten die länglichen Kristallite bilden und radiär angeordnet sein (K. H. Meyer 1932, Badenhuizen und Katz 1938). Falls die Stärkeketten nach Freudenberg geschraubt sind, ist dieser Schluss nicht ohne weiteres zulässig (Frey-Wyssling 1940 b). Die Kristallite sind wahrscheinlich durch freie Hauptvalenzketten miteinander verbunden, die eine amorphe, elastische Kittsubstanz bilden.

Zusammenfassend kann auf Grund der Röntgenanalyse über den Feinbau des Stärkekornes folgendes Bild gemacht werden: In den Schichten des Kornes liegen geordnete Gitterbereiche vor. Falls diese optisch positiv doppelbrechend sind, müssen die kristallinen Partikelchen senkrecht zur Schichtebene angeordnet sein. Zum Aufbau der Kristallstruktur ist Wasser notwendig. Die gittermässig geordneten Bereiche bestehen aus Stärkeketten oder Teilen von solchen. Die Kristallite sind unter sich durch nicht gittermässig geordnete Teile verbunden (amorpher Teil).

Auf Grund dieser Daten hat Frey-Wyssling (1938 b) das Schema von Fig. 1 für den submikroskopischen Feinbau einer Schicht eines Stärkekornes aufgestellt; es trägt der mikroskopischen Beobachtung Rechnung, dass die Schichten aussen optisch weniger dicht sind als innen (Frey-Wyssling 1936 a). Die Kristallinität dieses Molekülgitters kommt dadurch zustande, dass parallel gelagerte Ketten durch Zwischenlagerung von Wassermolekülen zu geordneten Gitterbereichen vereinigt werden; das Wasser kann aber, wie oben erwähnt,



Figur 1.

Schema der submikroskopischen Struktur einer Schicht aus dem Stärkekorn. *a* = Aeussere Partie locker, schwächer lichtbrechend, wenig vernetzt; *i* = innere Partie dichter, höher lichtbrechend, stärker vernetzt. (Nach Frey-Wyssling.)



Figur 2.

Schematische Darstellung des losen Netzwerkes einer gequollenen Amylopektinschicht. Die kristallinen Knüpfstellen dick gezeichnet. (Nach K. H. Meyer.)

durch Trocknung entfernt werden, worauf die Kristallinität verschwindet. K. H. Meyer (1940 b) glaubt dagegen, dass kristalline Fransenmicelle vorliegen, wie in der Zellulose (Fig. 2).

Dieser Auffassung widerspricht das ausserordentliche Quellungs- und das Verkleisterungsvermögen der Stärkekörner.

3. Die optische Untersuchungsmethode erlaubt, Argumente für die eine oder andere Auffassung beizubringen.

Obschon die Stärkekörner zu den biologischen Objekten gehören, die schon am frühesten durch ihre Doppelbrechung aufgefallen sind, ist ihre Optik doch stets nur qualitativ beschrieben, nie aber quantitativ durchgemessen worden. Einige Indices-Messungen, die bei den Stärkekörnern verschiedener Pflanzenarten ausgeführt worden sind, findet man bei Wiesner (1928) zusammengestellt; aber diese Zahlen können kein Vertrauen erwecken, da ja die Optik eines doppelbrechenden Körpers nicht durch einen, sondern durch zwei Brechungsindices charakterisiert werden muss.

Tabelle 1.

Brechungsindices von verschiedenen Stärkesorten.
(Nach Wiesner, 1928, 4. Aufl., Bd. II, S. 1923.)

Stärkesorte	Lichtbrechungsvermögen
Fritillaria	1,5040
Kartoffel	1,5135
Kanna	1,5200
Sago	1,5208
Roggen	1,5212
Gerste	1,5220

Die Schwierigkeit, solche Messungen richtig durchzuführen, lag bisher darin, dass es keine Methode gab, die beiden Hauptbrechungsindices doppelbrechender Körper quantitativ genau zu bestimmen. Ein solches Verfahren ist nun von Frey-Wyssling (1936 b), Frey-Wyssling und K. Wuhmann (1939) ausgearbeitet worden. Mit Hilfe jener Messtechnik gelingt es, die beiden Hauptbrechungsindices von Stärkekörnern, unter bestimmten Voraussetzungen bis auf vier Dezimalen genau zu ermitteln. In einer weiteren Arbeit, die in den Berichten der Schweiz. Bot. Ges. veröffentlicht wurde (1940 b), gibt Frey-Wyssling eine Methode an, die es erlaubt, durch leicht messbare Grössen die Doppelbrechung der Kartoffelstärkekörner zu bestimmen. Die Theorie dieser Messmethodik soll hier nicht wiederholt werden.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Brechungsindices, die Doppelbrechung und die Dispersion der Stärkekörner einwandfrei zu messen und die Abhängigkeit jener Grössen vom Brechungsvermögen des Einschlussmittels und von der Temperatur genau zu verfolgen. Der

Gang der Doppelbrechung in Funktion des Imbibitionsmittels gibt Auskunft über eventuell auftretende Formdoppelbrechung (Stäbchen- oder Schichtendoppelbrechung), sowie über die relative Veränderlichkeit vorhandener submikroskopischer Räume. Mit Hilfe dieser Methode können also Aussagen über das Molekulargerüst und die interstitialen Räume gemacht werden. Die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Temperatur gibt einen Hinweis auf die Veränderung der optischen Dichte des Untersuchungsobjektes und erlaubt daher gewisse Schlüsse über die Bindungskräfte, welche die Festigkeit des Objektes bedingen (Frey-Wyssling und Wuhmann 1939).

Neben dem Werte, den solche Messungen für die weitere Erschließung der submikroskopischen Struktur der Stärkekörner besitzen, verdienen die Messergebnisse noch ein besonderes Interesse, weil bereits analoge Messungen von pflanzlichen Zellwänden mit optimaler Ausrichtung der Zelluloseketten (Faserstruktur) vorliegen (Frey-Wyssling, Kanamaru, Madeleine Meyer usw.), so dass ein weitgehender Vergleich der Optik von kristallisierter Stärke und kristallisierter Zellulose möglich wird.

Aus diesen Gründen soll es das Ziel dieser Arbeit sein, die optischen Konstanten der Stärkekörner in Funktion vom Brechungsvermögen des Einstlussmittels und in Abhängigkeit der Temperatur genau festzulegen.

Als Untersuchungsobjekt haben sich die Stärkekörner der Kartoffel am geeignetsten erwiesen (s. Frey-Wyssling 1940 b), weswegen in dieser Arbeit die Messungen auf dieses Objekt beschränkt worden sind.

I. Die Doppelbrechung der Stärkekörner.

Die Anisotropie, die Kartoffelstärkekörner dem polarisierten Lichte gegenüber äussern, wird durch die Stärke der Doppelbrechung angegeben. Das aus dem Polarisator austretende Licht wird in einer doppelbrechenden Schicht in zwei linear polarisierte Anteile (Wellen) zerlegt, deren Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinanderstehen. Die beiden Lichtanteile durchlaufen das Objekt mit verschiedener — zum Brechungsindex reziproker — Wellenlänge, so dass sie beim Austritt einen Gangunterschied Γ besitzen, der mit einem Kompensator messbar ist. Aus dem Gangunterschied lässt sich die Differenz der beiden Brechzahlen n_a und n_o , die Stärke der Doppelbrechung, ermitteln nach der Beziehung

$$n_a - n_o = \frac{\Gamma}{d} \quad (I),$$

worin d die Dicke der vom Licht durchlaufenen Schicht bedeutet.

Die nach dieser Formel gewonnene Doppelbrechung ist bei biologischen Objekten als Gesamtdoppelbrechung zu bezeichnen, denn sie kann

durch drei verschiedene Arten der Anisotropie, die sich gegenseitig überlagern können, bedingt sein :

1. Eigendoppelbrechung, verursacht durch ein anisotropes Kristallgitter;
2. Wienersehe Formdoppelbrechung, die als Schichten- oder Stäbchendoppelbrechung auftreten kann, verursacht durch parallele Anordnung anisodiametrischer Teilchen, deren Durchmesser und Abstände klein sind im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes;
3. Spannungsdoppelbrechung, verursacht durch deformierende Kräfte bzw. latente Spannungen.

In der Folge wird für Gesamt-, Form-, Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung G-Do, F-Do, E-Do, S-Do und Sp-Do geschrieben.

a) Theoretische Grundlagen zur quantitativen Messung und Auswertung der Doppelbrechungserscheinungen.

Da die Stärkekörner kugelige Gebilde vorstellen, kann man ihre Doppelbrechung nicht mit Hilfe der Formel für planparallele Schichten berechnen. Man muss vielmehr die von Frey - W y s s l i n g (1940 b) in der erwähnten Arbeit abgeleitete Formel verwenden. Die Formel lautet :

$$n_a - n_o = I_{\max}/1,122 \cdot R \quad (\text{II}).$$

I_{\max} bedeutet hierbei den maximalen Gangunterschied, der mit einem Kompensator gemessen werden kann, und R den Radius des Kornes, der in dem Quadranten des Kornes gemessen werden muss, in welchem das Kornzentrum der Oberfläche am nächsten liegt, denn dort erscheinen die Körner über einem Bogen von etwa 90° als kreisrund. $n_a - n_o$ bedeutet die gesuchte Doppelbrechung, wobei das Brechungsvermögen in Richtung der optischen Achse mit n_a und dasjenige senkrecht dazu mit n_o bezeichnet wird.

Die Möglichkeit zur genauen Berechnung der Doppelbrechung der Stärkekörner erlaubt zu prüfen, inwieweit F-Do und E-Do an der Erzeugung der optischen Anisotropie beteiligt sind. E-Do und F-Do überlagern sich zur G-Do, die durch einfache Division aus den gemessenen Gangunterschieden berechnet wird.

$$G\text{-Do} = E\text{-Do} + F\text{-Do} \text{ und } F\text{-Do} = G\text{-Do} - E\text{-Do}.$$

Die Untersuchung der G-Do geschieht durch Messung des Gangunterschiedes der Körner nach Imbibitionen mit Flüssigkeiten von verschiedenen Lichtbrechungsvermögen. Die Flüssigkeiten müssen für das Objekt chemisch indifferent sein und dürfen keine Quellung verursachen, oder diese muss dann bei der Berechnung der Doppelbrechung berücksichtigt werden. Der Gang der Doppelbrechung bei solchen Imbi-

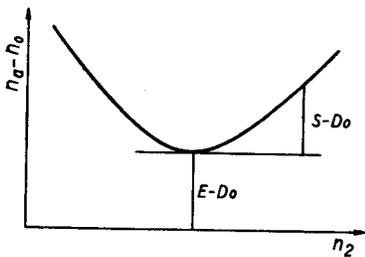
bitionen zeigt, ob nur eine E-Do oder nur eine F-Do auftritt oder ob sich beide überlagern. (Siehe *A m b r o n n* und *F r e y*, « Das Polarisationmikroskop », Leipzig 1926). Die F-Do durchläuft bei Imbibitionsversuchen in Funktion des Brechungsindex n_2 der Imbibitionsflüssigkeit eine Hyperbel (*F r e y - W y s s l i n g* 1940 c), während die Eigendoppelbrechung unbeeinflusst bleibt und sich demnach als Parallele zur Abszisse darstellen lässt.

Nach orientierenden Versuchen von *F r e y - W y s s l i n g* darf man von den Kartoffelstärkekörnern eine S-Do erwarten. Die *W i e n e r* sche Theorie (1912) ergibt, dass die Doppelbrechung eines Stäbchenmischkörpers ein der schematischen Figur 3 entsprechendes Verhalten aufweisen soll, wenn man ihn der Reihe nach mit Flüssigkeiten zunehmenden Lichtbrechungsvermögens imbibiert. Die aus den gemessenen Gangunterschieden berechneten Doppelbrechungswerte, aufgetragen gegen den Brechungsindex n_2 der Imbibitionsflüssigkeit, ergeben dann eine Kurve mit einem Minimum, wie es die theoretische Gleichung von *W i e n e r* verlangt. Die Gleichung lautet :

$$n_a^2 - n_o^2 = \frac{\delta_1 \cdot \delta_2 \cdot (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\delta_1 + 1) \cdot n_2^2 + \delta_2 \cdot n_1^2} \quad (\text{III}).$$

M o e h r i n g (1922) hat gezeigt, dass die Gleichung auch für Mischkörper mit anisotropen « Stäbchen » Gültigkeit hat, n_1 sei demnach der mittlere Brechungsindex des Stäbchenanteils, n_2 derjenige der Imbibitionsflüssigkeit. δ_1 ist der relative Volumanteil der Stäbchen und δ_2 derjenige der Imbibitionsflüssigkeit.

$$\delta_1 + \delta_2 = 1.$$



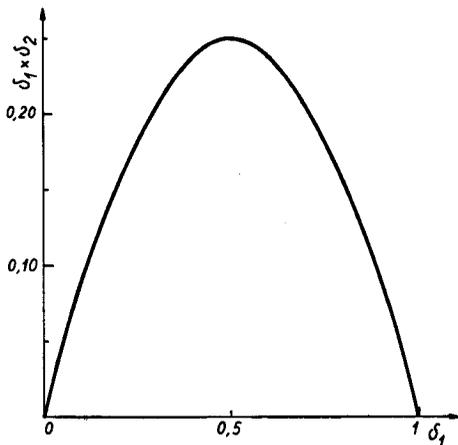
Figur 3.
Schematisches Bild einer *W i e n e r* schen Kurve.

Der Gang der G-Do eines Mischkörpers mit an und für sich anisotropen Partikelchen ergibt sich durch Ueberlagerung von F-Do und E-Do (Fig. 3). Je nachdem der Ordinatenwert für das Minimum der Kurve negativ, null oder positiv ist, besitzt der untersuchte Körper eine negative, keine oder eine positive E-Do. Der Abszissenwert des Minimums muss der Gleichung III entsprechend gleich dem Wert von n_1

sein. Die Steilheit der Kurve ist von den relativen Volumanteilen δ_1 und δ_2 abhängig. Der stärkste Gang der Doppelbrechung wird erreicht bei

$$\delta_1 = \delta_2 = 0,5,$$

wie dies Figur 4 veranschaulicht.



Figur 4.
Annäherndes Verhalten der Formdoppelbrechung bei zunehmender Lückenverengung.

Frey-Wyssling (1940 b), Meyer, Mad. und Frey-Wyssling (1935) und Platzek (1939) machen darauf aufmerksam, dass bei den experimentell aufgenommenen Kurven Abweichungen auftreten, wenn mit Flüssigkeiten verschiedenen Charakters imbibiert wird. Es ist also vorteilhaft, eine Kurvenaufnahme nur in Flüssigkeiten vorzunehmen, die mit dem zu untersuchenden Objekt in ähnliche Wechselwirkungen treten. Diesem Umstande wurde in den zu beschreibenden Versuchen weitgehend Rechnung getragen, indem die Untersuchungen in 3 verschiedenen Flüssigkeitsreihen durchgeführt wurden. Die erste Reihe bestand aus Wasser-Alkoholgemischen und Alkoholen (ich nenne sie Alkoholreihe), die zweite umfasste nur Aldehyde, und die dritte Reihe setzte sich aus lipophilen Flüssigkeiten zusammen, im Gegensatz zu den zwei ersten Reihen aus hydrophilen Flüssigkeiten.

Imbibieren wir den zu betrachtenden Mischkörper mit einer quellenden Flüssigkeit, so verändert sich seine G-Do aus zwei Gründen :

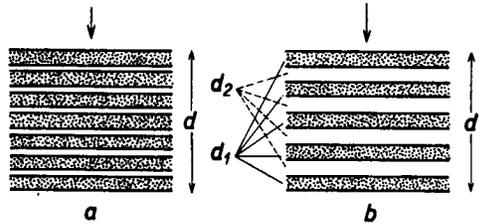
1. Die E-Do ist abhängig vom Quellungsgrad. Bei verschiedenen Quellungsgraden verteilt sich dieselbe Menge von doppelbrechenden Partikelchen auf verschiedene Volumina. So weichen z. B. bei einer Volumzunahme doppelbrechende Teilchen aus der Beobachtungsrichtung, so dass längs der Wegeinheit des durchtretenden Lichtstrahles weniger anisotrope Teilchen liegen als bei einem

geringeren Volumen (vgl. Figur 5 a und 5 b); O. K r a t k y und P. P l a t z e k (1938) machen die Ueberlegung, dass die E-Do umgekehrt proportional dem Quellungsgrad abnimmt.

- Die F-Do hängt mit der Differenz des Lichtbrechungsvermögens n_1 des Körpergefüges und n_2 der Imbibitionsflüssigkeit zusammen. Ausserdem beeinflussen Veränderungen des relativen Volumens von Gefüge und der mit Flüssigkeit gefüllten Lücken die F-Do (auch bei Konstanz von n_2).

Figur 5.

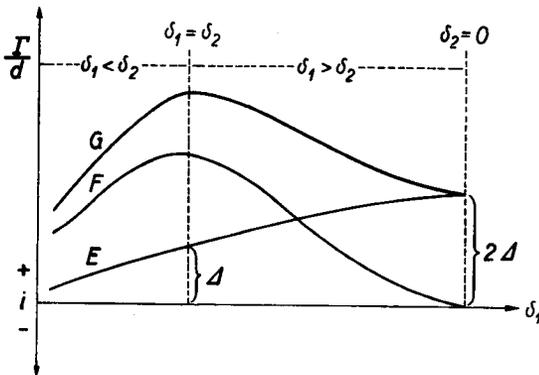
Volumverhältnis des doppelbrechenden Gefüges (punktiert) und der Lücken (weiss) am Querschnitt *a*) eines schwach-, *b*) eines stark gequollenen Mischkörpers, d = Dicke des Mischkörpers, d_1 = Dicke des Gefüges, d_2 = Dicke der Lücken. Der Pfeil gibt die Richtung des Lichteinfallendes an.



Bei fortschreitender Verkleinerung der Lücken (δ_2), ausgehend vom Zustand $\delta_1 < \delta_2$ (maximale Quellung), steigt die F-Do zunächst bis zum Maximum bei $\delta_1 = \delta_2$, dann sinkt sie wieder ab ($\delta_1 > \delta_2$), um bei der Schliessung der Lücken ($\delta_2 = 0$) ganz zu verschwinden (vgl. Figur 4). Die E-Do aber wächst dabei stetig, denn mit der Lückenverengung (δ_2 gegen null) nimmt die Schichtdicke d des Mischkörpers ab, also der Anteil der Dicke anisotroper Teilchen zu (vgl. Fig. 5 a und 5 b). Die E-Do wächst gemäss der Beziehung

$$n_a - n_o = \frac{\Gamma}{d}$$

(Γ = Gangunterschied am Fusspunkt der Gesamtdoppelbrechungskurve), wenn d kleiner wird.



Figur 6.

Einfluss der Lückenverengung auf die Doppelbrechung beim Zusammenwirken von positiver F-Do und positiver E-Do zur G-Do. Die Ordinate gibt die Doppelbrechung als Quotient aus Γ/d an. Auf der Abszisse (i = Isotropie) ist die fortschreitende Zunahme von δ_1 angegeben. Δ = die E-Do bei $\delta_1 = \delta_2$, 2Δ = die E-Do bei $\delta_2 = 0$. (Nach Schmidt, W. J.)

Gehen wir vom Zustand einer maximalen Quellung aus und lassen δ_2 immer kleiner werden (Entquellung, Lückenverengung), dann überlagern sich zwei Vorgänge: An- und Abstieg der F-Do und stetiger Anstieg der E-Do. Die Ueberlagerung von F-Do und E-Do eines Stäbchenmischkörpers mit positiver E-Do bei Variation von δ_2 erklärt die einer Arbeit von W. J. Schmidt (1939) entnommene Figur 6.

Die resultierende Kurve der G-Do steigt an und fällt dann bis zu einem Minimum unter Erhaltung des Vorzeichens. Am Gipfel der Formdoppelbrechungskurve ist $\delta_1 = \delta_2$ und also auch $d_1 = d_2 = \frac{1}{2} d$ ($d_1 =$ Gesamtdicke der anisotropen Teilchen, d_2 diejenige der Lücken). Das heisst: Die nach Aufhebung der F-Do am Mischkörper mit den Volumanteilen $\delta_1 = \delta_2$ beobachtete E-Do (Minimum der theoretisch steilsten Kurve) ist nur halb so gross wie die E-Do des Gefüges allein, eben weil $d_1 = d_2$ ist. Da bei vollkommener Beseitigung der Lücken ($\delta_2 = 0$) die E-Do des festen Anteils doppelt so hoch ist wie bei $\delta_1 = \delta_2$, so muss in der Figur 6 der Abstand der Eigendoppelbrechungskurve von der Abszisse am zweiten Ort der doppelte ($2A$) sein wie der am ersten Ort (A). Es ist so, wie Kratký und Platzeck (1938) zeigen, dass die E-Do umgekehrt proportional dem Quellungsgrad q abnimmt. Wenn keine Spannungsdoppelbrechung auftritt, was angenommen wird, gilt demnach für die G-Do die Beziehung

$$G\text{-Do} = \frac{E\text{-Do}}{q} + S\text{-Do.} \quad (\text{IV.})$$

Figur 7.

Aenderung der Gesamtdoppelbrechungskurven bei Lückenverengung. Zusammenwirken von positiver F-Do und positiver E-Do. 1, 2, 3, 4, 5 = Kurven in der Folge fortschreitender Lückenverengung.

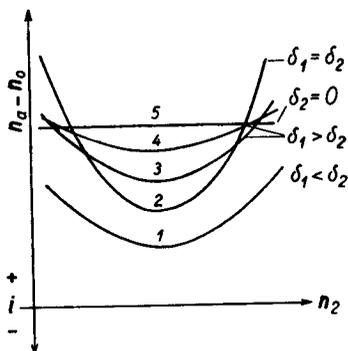


Fig. 7 erläutert zusammenfassend die Aenderung der Gesamtdoppelbrechungskurven bei fortschreitender Lückenverengung (δ_2 gegen null). Das Wachsen der E-Do kommt in der Vertikalverlagerung des Kurvenminimums von 1 bis 5, der An- und dann der Abstieg der F-Do in der anfangs zunehmenden und dann wieder abnehmenden Steilheit der Kurven zum Ausdruck, die schliesslich zu einer Geraden werden. Das jeweilige Verhältnis von δ_1 und δ_2 ist bei den Kurven angegeben. Die Gerade 5 (reine E-Do des Gefüges) hat den doppelten Abstand von

der Abszisse wie der Fusspunkt der Kurve 2, weil d_1 im ersten Fall doppelt so gross ist wie im letzten.

Die gemachten Ueberlegungen gelten freilich nur, wenn keine Desorientierung der Gefügeteilchen des Mischkörpers auftritt, was ja bei einem hohen Quellungsgrade möglich wäre. Vorversuche haben aber gezeigt, dass bei Quellungsgraden, wie sie bei unsern Versuchen auftreten, sich keine Desorientierung bemerkbar macht.

Nach Fig. 7 hat man bei G-Do-Kurvenaufnahmen zu berücksichtigen, dass bei Verwendung einer Imbibitionsreihe, deren Flüssigkeiten merkliche Quellungsunterschiede verursachen, das Zustandekommen einer richtigen Wienerschen Kurve von vornherein ausgeschlossen ist. Die Kenntnisse über den Quellungsgrad des Untersuchungsobjektes in den einzelnen Imbibitionsflüssigkeiten sind deshalb notwendig.

Aus diesem Grunde werden im nächsten Abschnitt die Kartoffelstärkekörner einer genauen Untersuchung hinsichtlich ihrer Quellbarkeit in verschiedenen Imbibitionsmitteln unterworfen.

b) Die Quellung der Stärkekörner in den für die optischen Messungen notwendigen Imbibitionsflüssigkeiten.

Aus den erwähnten Gründen muss der Quellungsgrad q , den die für die optischen Messungen notwendigen Imbibitionsflüssigkeiten in den Stärkekörnern erzeugen, ermittelt werden. Die Volumzunahme eines gequollenen Kornes unter dem Mikroskop quantitativ festzustellen, ist wegen ihrer Kleinheit nicht möglich. In der Folge erwies sich folgende Methode als praktisch: In graduierte Glasröhrchen wird soviel über Phosphorpentoxyd getrocknete Kartoffelstärke eingefüllt, bis nach Klopfen und einstündigem Zentrifugieren eine kompakte Stärkesäule von 20 mm Höhe vorhanden ist. Nach dem Zentrifugieren werden die Röhrchen mit der gewünschten Flüssigkeit aufgefüllt und die Stärkesäule mit einem feinen Drächtchen aufgelockert, um der Flüssigkeit zu allen Körnern Zugang zu gewähren. Nach einer 24stündigen Imbibitionszeit bei einer konstanten Temperatur von 25° C kommen die Röhrchen wieder solange in die Zentrifuge, bis sich wiederum eine kompakte Stärkesäule gebildet hat. Eine Veränderung des ursprünglichen Volumens ist dann sofort ersichtlich, und q kann berechnet werden. Leider ist aber durch diese Methode die Quellungsanisotropie nicht feststellbar.

Die Quellungsversuche wurden in sämtlichen Flüssigkeiten der drei Reihen, die für die späteren Doppelbrechungskurvenaufnahmen Verwendung finden, durchgeführt. Die gefundenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zahlen sind Durchschnittswerte von je 10 Bestimmungen.

Tabelle 2.

Quellung der Kartoffelstärkekörner in verschiedenen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	Formel	Volum- zunahme in %	q
Glykol (nicht abs. H ₂ O-frei) .	C ₂ H ₄ (OH) ₂	68,88	1,689
Wasser	H ₂ O	57,99	1,58
Aethylalkohol 25 %	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	55,20	1,552
Glyzerin (nicht abs. H ₂ O-frei)	C ₃ H ₅ (OH) ₃	53,49	1,535
Aethylalkohol 50 %	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	50,94	1,509
Aethylalkohol 75 %	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	40,14	1,401
Aethylalkohol 95 %	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	26,94	1,269
Aethylalkohol absolut	C ₂ H ₅ OH	18,09	1,181
Cyclohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	9,89	1,099
Amylalkohol	C ₅ H ₁₁ OH	5,40	1,054
Zimtalkohol	C ₆ H ₅ · CH : CH · CHO	4,50	1,045
Benzylalkohol	C ₆ H ₅ · CH ₂ OH	0,00	1,000
Zimtöl	Zimtalkohol + Zimtaldehyd	0,75	1,007
Paraldehyd	(CH ₃ CHO) ₂	2,70	1,027
Zimtaldehyd	C ₆ H ₅ · CH : CH · CHO	0,75	1,007
Acetaldehyd	CH ₃ CHO	0,00	1,000
Benzaldehyd	C ₆ H ₅ CHO	—6,60	0,934
Salicylaldehyd	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{COH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	—7,20	0,928
Benzol	C ₆ H ₆	5,63	1,056
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	3,19	1,032
Chinolin	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{N}=\text{CH} \end{matrix}$	1,42	1,014
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	1,22	1,012
Xylol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1,11	1,011
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,11	1,011
Amylbromid	C ₅ H ₁₁ Br	0,00	1,000
α-Bromnaphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	—0,30	0,997
Anilin	C ₆ H ₅ · NH ₂	—4,30	0,957
Methylanilin	C ₆ H ₅ NH · CH ₃	—6,09	0,939

Bei der Betrachtung der Alkoholreihe von Tabelle 2 fallen die relativ starken Quellungswirkungen von Glykol (68,8 %), Wasser (57,9 %), Glyzerin (53,5 %) und den Wasser-Alkoholgemischen auf. In den Wasser-Alkoholgemischen sinkt die Quellung vom 25prozentigen Alkohol bis zum absoluten Alkohol von 55,2 % auf 18 %. Es zeigen sich bei diesen stark quellenden Flüssigkeiten die grosse Verwandt-

schaft zu den OH-Gruppen der Stärke. Bei den aromatischen Alkoholen, die nur eine geringe Quellung hervorrufen, ist die Affinität zu den Hydroxylgruppen der Stärke schon viel geringer. Doch ist festzustellen, dass auch diese Flüssigkeiten in die Stärkekörner eindringen. Allerdings kann nach dem Quellungsgrad, der für Benzylalkohol gefunden wurde, nicht beurteilt werden, ob er die Körner nur umhüllt oder ob er auch in deren Hohlräume eindringt. Wie die späteren optischen Untersuchungen ergeben, muss das letztere angenommen werden. Das gleiche gilt auch für Zimtöl.

Im Gegensatz zu den gefundenen Resultaten beobachtete H a r a l d H u s s (1924) in Wasser bei Temperaturen unter 60° C keine Volumzunahme der Stärkekörner. Gegenteilige Feststellungen machte A. M e y e r (1895). Er liess frisch der Kartoffel entnommene und in Wasser gewaschene Stärkekörner während 2 Stunden bei einer Temperatur von 20° C trocknen. Nach dieser Trocknungszeit stellte er eine Verkürzung des längsten Durchmessers um 15 % fest. In einem andern Versuch beobachtete er eine Volumzunahme lufttrockener Stärkekörner sowohl durch das Eindringen von Wasser wie auch von Glycerin. Nach ihm nehmen die Stärkekörner ungefähr gleichviel Glycerin auf wie Wasser. (44 Gew.%.)

K. H. M e y e r und B e r n f e l d (1940 b) sprechen bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser imbibierten Maisstärkekörnern einen Wassergehalt von ca. 25 Gew.% zu, wovon ca. 10 % als Kristallwasser gebunden sei. (25 Gew.% = ca. 40 Vol.%.)

Aus den Werten der Tabelle 2 darf wohl der Schluss gezogen werden, dass mit zunehmendem Verwandtschaftsgrad (Hydrophilie) der Flüssigkeiten mit den OH-Gruppen der Stärke die Quellung wächst. Dementsprechend sind Volumabweichungen der Körner vom trockenen Zustande in den Flüssigkeiten der Aldehyd- und lipophilen Reihe sehr gering. Die experimentell beobachteten Werte weichen nur sehr wenig vom ursprünglichen Zustand $q = 1$ ab, so dass diese Messungen möglicherweise innerhalb der Fehlergrenze der ausgearbeiteten Messmethode liegen. Nach dem gemessenen Quellungsgrad einzelner Aldehyde und lipophiler Flüssigkeiten müssten die Stärkekörner in ihnen Schrumpfungen durchmachen. Nun zeigt sich aber, dass in Flüssigkeiten, die für die Stärkekörner einen Quellungsgrad, der kleiner als 1 ist, ergeben, die Stärkesäule in den Röhrchen nach einer einstündigen Zentrifugierung viel härter (kompakter) ist als in den andern Flüssigkeiten. Es ist viel schwieriger, sie mit einem feinen Drähtchen wieder aufzulockern. Die Annahme ist wohl berechtigt, dass in diesen Fällen die einzelnen Stärkekörner durch grössere Kräfte aneinander haften als in den andern Flüssigkeiten, was natürlich eine Verringerung des Gesamtvolumens zur Folge hätte. Ob dabei veränderte Kohäsions- oder Adhäsionsverhältnisse vorliegen, kann nicht entschieden werden.

Rekapitulieren wir : Nach den Ergebnissen der Quellungsversuche muss angenommen werden, dass die Flüssigkeiten der Alkoholreihe in die Stärkekörner eindringen können. Für die Aldehyde und lipophilen Flüssigkeiten ist die Frage der Durchdringbarkeit vorläufig nicht eindeutig entscheidbar. Die später zu besprechenden optischen Messungen geben darüber Auskunft.

Für die Aufnahme von Wiener'schen Kurven spielen Quellungsunterschiede, die kleiner als 5 % sind, keine merkliche Rolle; denn sie verändern die relativen Volumina nur so wenig, dass noch keine messbaren S-Do-Aenderungen auftreten. Auch die Beeinflussung der E-Do durch so kleine Unterschiede von q darf man vernachlässigen.

c) Die Bestimmung der Doppelbrechung der Stärkekörner.

Zur Untersuchung gelangten im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über P_2O_5 getrocknete Kartoffelstärkekörner, die bei einer konstanten Temperatur von 25° C während 24 Stunden mit folgenden Flüssigkeiten imbibiert wurden :

Alkoholreihe	n_D	Aldehyde	n_D
1. Wasser	1,3320	14. Acetaldehyd	1,3715
2. Aethylalkohol 25 %	1,3470	15. Paraldehyd	1,4022
3. Aethylalkohol 50 %	1,3580	16. Benzaldehyd	1,5436
4. Aethylalkohol absolut	1,3600	17. Salicylaldehyd	1,5700
5. Aethylalkohol 95 %	1,3630	18. Zimtaldehyd	1,6150
6. Aethylalkohol 75 %	1,3638		
7. Amylalkohol	1,4070	Lipophile Reihe	
8. Glykol	1,4310	19. Amylbromid	1,4398
9. Glyzerin	1,4540	20. Xylol	1,4900
10. Cyclohexanol	1,4645	21. Toluol	1,4942
11. Benzylalkohol	1,5376	22. Benzol	1,4972
12. Zimtalkohol	1,5780	23. Chlorbenzol	1,5224
13. Zimtöl	1,6040	24. Brombenzol	1,5580
		25. Methylanilin	1,5690
		26. Anilin	1,5820
		27. Chinolin	1,6190
		28. Bromnaphthalin	1,6555

Nach Vorversuchen ist das optische Verhalten der Stärkekörner nach einer 24stündigen Imbibitionszeit konstant.

Um nach der von Frey-Wyssling aufgestellten Gleichung (II) die G-Do eines Stärkekornes bestimmen zu können, müssen zwei Grössen gemessen werden, nämlich der Kornradius R und der maximale Gangunterschied I_{max} . R wurde mit einem Messokular in dem Quadranten des Kornes gemessen, in dem das Zentrum des Kornes der

Oberfläche am nächsten liegt, und zur Bestimmung von Γ_{\max} diente der Kompensator von B e r e c k. Zur Messung des Lichtbrechungsvermögens n_2 der Imbibitionsflüssigkeiten fand das A b b e sche Refraktometer Verwendung. Die optischen Messungen fanden bei einer konstanten Temperatur von 25°C statt. Zu diesem Zwecke musste das Polarisationsmikroskop mit einem Heiztisch versehen werden. Die Temperatur der Refraktometerprismen und des Heiztisches des Mikroskopes wurde durch das gleichzeitig beide Apparate durchströmende Heizwasser reguliert. Das Wasser stammte aus einem Thermostaten. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche Mikroskopierlampe (« Schwerpunkt » des Lichtes bei $550\text{ m}\mu$).

Die grösste Fehlerquelle bei der Bestimmung der Doppelbrechung liegt bei der Messung von R , da bei der Abschätzung von Bruchteilen der Skalateilstriche des Okulars leicht Fehler gemacht werden. Messfehler von R fallen bei der Berechnung der Doppelbrechung sehr stark ins Gewicht (vgl. Formel II). Ausserdem kann ein Fehler dadurch entstehen, dass die Stärkekörner häufig etwas abgeplattet sind (namentlich grosse Körner). Der Radius des Kornes in Richtung der Mikroskopachse ist dann kleiner als der gemessene Radius, und die errechnete Doppelbrechung fällt zu klein aus, weil man im Nenner der Formel II einen zu grossen Radius einsetzt. Die erwähnten Fehler können aber weitgehend durch eine genügend grosse Anzahl von Messungen kompensiert werden. Eine Verbesserung der Bedingungen konnte auch dadurch erreicht werden, dass nur Körner mit annähernd gleicher Grösse zur Messung ausgelesen wurden. Vor allem fand eine Ausscheidung aller extrem grossen Körner statt, nicht nur wegen der störenden Abplattung, sondern weil sie im allgemeinen auch weniger dicht sind als Körner von mittlerer Grösse.

Zum Studium des Doppelbrechungsganges in Flüssigkeiten mit verschiedenem Lichtbrechungsvermögen wurde die Doppelbrechung der Stärkekörner der Reihe nach in Flüssigkeiten mit steigendem Lichtbrechungsvermögen bestimmt.

d) Messresultate.

Die nächsten drei Tabellen geben Aufschluss über die gefundenen Messresultate in den drei gewählten Flüssigkeitsreihen. Die Imbibitionsflüssigkeiten sind innerhalb einer Reihe nach steigendem Lichtbrechungsvermögen angeordnet. Tabelle 3 zeigt die Verhältnisse in den Flüssigkeiten der Alkoholreihe, Tabelle 4 diejenigen in den Aldehyden und Tabelle 5 diejenigen in den lipophilen Flüssigkeiten. Sämtliche in diesen Tabellen enthaltene Werte für die Doppelbrechung sind Durchschnittswerte von je 40 Bestimmungen. Dank der Auswahl von einem ziemlich gleichmässigen Körnermaterial sind die mittleren Fehler der bestimmten Doppelbrechungswerte gering.

Tabelle 3.
Gesamtdoppelbrechung der Kartoffelstärkekörner in Wasser,
Wasser-Alkoholgemischen und Alkoholen.

Flüssigkeit	n_2	q	$(n_a - n_o) \cdot 10^4$
Wasser	1,3320	1,580	133 ± 0,298
Aethylalkohol 25 %	1,3470	1,552	132 ± 0,33
Aethylalkohol 50 %	1,3580	1,509	132 ± 0,39
Aethylalkohol absolut	1,3604	1,181	136 ± 0,335
Aethylalkohol 95 %	1,3632	1,269	134 ± 0,36
Aethylalkohol 75 %	1,3638	1,401	134 ± 0,289
Amylalkohol	1,4070	1,054	139 ± 0,372
Glykol	1,4310	1,689	114 ± 0,45
Glyzerin	1,4540	1,535	113 ± 0,5
Cyclohexanol	1,4645	1,099	132 ± 0,302
Benzylalkohol	1,5376	1,000	131 ± 0,313
Zimtalkohol	1,5780	1,045	134 ± 0,284
Zimtöl	1,6040	1,007	139 ± 0,416

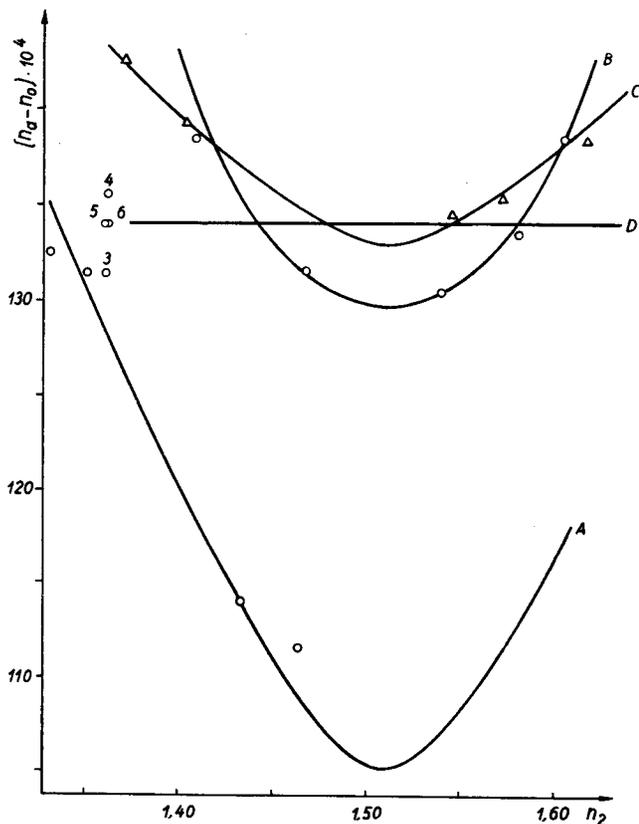
Tabelle 4.
Gesamtdoppelbrechung der Kartoffelstärkekörner in Aldehyden.

Flüssigkeit	n_2	q	$(n_a - n_o) \cdot 10^4$
Acetaldehyd	1,3715	1,000	143 ± 0,665
Paraldehyd	1,4022	1,027	140 ± 0,53
Benzaldehyd	1,5436	0,934	135 ± 0,285
Salicylaldehyd	1,5700	0,928	136 ± 0,339
Zimaldehyd	1,6150	1,008	139 ± 0,342

Tabelle 5.
Gesamtdoppelbrechung der Kartoffelstärkekörner in lipophilen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	n_2	q	$(n_a - n_o) \cdot 10^4$
Amylbromid	1,4398	1,000	134 ± 0,310
Xylol	1,4900	1,011	134 ± 0,278
Toluol	1,4942	1,032	134 ± 0,248
Benzol	1,4972	1,056	134 ± 0,200
Chlorbenzol	1,5224	1,012	134 ± 0,250
Brombenzol	1,5580	1,011	134 ± 0,248
Methylanilin	1,5690	0,939	135 ± 0,242
Anilin	1,5820	0,957	135 ± 0,224
Chinolin	0,6190	1,014	134 ± 0,266
α -Bromnaphthalin	1,6555	0,997	134 ± 0,269

Zur Prüfung der Frage, ob zwischen $n_a - n_o$ und dem Brechungsindex n_2 eine gesetzmässige Abhängigkeit festzustellen ist, wie sie die Wiener'sche Theorie fordert, werden in der Figur 8 die in den Tabellen angegebenen Doppelbrechungswerte in einem Koordinatensystem als Funktion des Brechungsindex n_2 eingetragen. Für eine Kurvenaufnahme werden nur die Werte einer Flüssigkeitsreihe verwendet.



Figur 8.

Experimentell gefundene $G-D_0$ der über P_2O_5 getrockneten Kartoffelstärkekörner als Funktion des Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit. o = Wasser-Alkoholgemische und Alkohole, Δ = Aldehyde, Gerade = lipophile Flüssigkeiten. Die angegebenen Nummern haben Bezug auf die Nummer der Imbibitionsflüssigkeit.

Bei der Betrachtung der Werte für die Flüssigkeiten der Alkoholreihe ist vorerst von einer einheitlichen Kurve nichts zu bemerken. Bedenkt man die starken Unterschiede im Quellungsgrade, so ist diese Tatsache aber erklärlich. Berücksichtigt man die Quellungsgrade, ge-

wahrt man, dass deutlich zwei verschiedene Kurven entstanden sind. Auf der tieferliegenden Kurve (A) befinden sich die Werte von Wasser, 25prozentigem Alkohol, Glykol und Glycerin, während die Punkte für die aromatischen Alkohole auf der höherliegenden Kurve (B) zu finden sind. Zwischen die beiden Kurven fallen entsprechend ihrem Quellungsgrade die Punkte für den 50-, 75-, 95prozentigen und absoluten Alkohol. Für Punkte der höherliegenden Kurve ist der Quellungsgrad geringer als für diejenigen der tieferliegenden.

Die Kurven C und D erläutern das Verhalten der Doppelbrechung der Kartoffelstärkekörner in den Aldehyden und in den lipophilen Flüssigkeiten. Für die Aldehydwerte ergibt sich eine flache Stäbchen-doppelbrechungskurve, während in den lipophilen Flüssigkeiten keine Abhängigkeit der Doppelbrechung

$$n_a - n_o \text{ von } n_2$$

zu beobachten ist, sie bleibt bei allen Imbibitionsflüssigkeiten gleich. Geringe Abweichungen ergeben sich mit Anilin und Methylanilin, die allerdings keine absolut lipophile Flüssigkeiten sind. Die mit ihnen ermittelten Werte nähern sich der Aldehydkurve.

Die Gerade, auf der die Werte der lipophilen Flüssigkeiten liegen, hat fast den gleichen Abszissenwert wie das Minimum der Aldehydkurve, welches wiederum höher liegt als die Fusspunkte der zwei Alkoholkurven.

e) Auswertung der Messresultate.

In der graphischen Darstellung (Fig. 8) der G-Do als Funktion des Lichtbrechungsvermögens der Imbibitionsflüssigkeiten ergeben sich für die Alkohol- und Aldehydreihe Kurven, wie sie die Wiener'sche Theorie für Stäbchenmischkörper mit einer E-Do verlangt (Gleichung III; Fig. 3). Die Stärkekörner verhalten sich also demnach gegenüber Alkoholen und Aldehyden als durchdringbare *Stäbchenmischkörper*. Gegenüber den lipophilen Flüssigkeiten zeigen sich aber die Körner als optisch homogene Gebilde, da für sie, wie aus Figur 8 ersichtlich ist, bei der Doppelbrechungskurvenaufnahme eine Gerade und keine Wiener-Kurve entsteht. Demnach sind die Körner der Kartoffelstärke für diese Flüssigkeiten undurchdringbar, oder sie nehmen nur eine so geringe Menge derselben auf, dass sich kein S-Do-Effekt ergibt. Nach der Gleichung von Wiener ist die S-Do, ausser von n_1 und n_2 , auch von den relativen Volumanteilen von Körpergefüge und Flüssigkeiten abhängig. Sie nimmt zu von

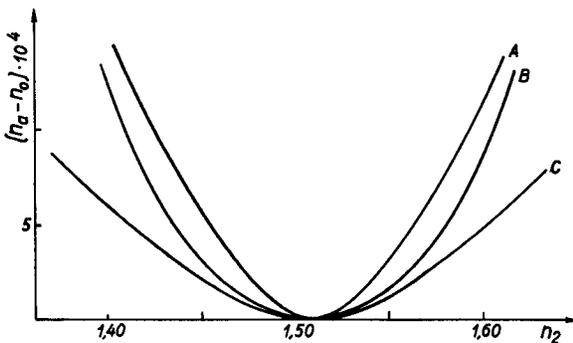
$$\delta_2 = 0 \text{ bis } \delta_2 = 0,5,$$

dann wird sie wieder kleiner (vgl. Fig. 4). Sie ist annähernd dem Produkt von $\delta_1 \cdot \delta_2$. Wenn nun fast keine Flüssigkeit in das Stärkekorn

eindringt, wird δ_2 so klein, dass sich die theoretische S-Do-Kurve einer Geraden nähert. Unser Objekt weist auch bei einem relativ hohen Quellungsgrad nur einen geringen Stäbchendoppelbrechungseffekt auf (Kurve A und B, Figur 8), und es ist deshalb verständlich, dass äusserst kleine Flüssigkeitsmengen, die eventuell noch in die Körner eindringen, optisch gar nicht zum Ausdruck kommen. Die Frage, ob nur wenig oder gar keine Flüssigkeit in die Körner eingedrungen ist, kann daher auf Grund der gemessenen Doppelbrechung nicht entschieden werden. Die Ungleichheit des chemischen Charakters der lipophilen Flüssigkeiten und desjenigen der Hydroxylgruppen der Stärke würde allerdings eher für eine Nichtdurchdringbarkeit sprechen.

Die S-Do der Stärkekörner ist auch bei einem optimalen Verhältnis von $\delta_1 : \delta_2$ gering, weil wir keinen idealen Stäbchenmischkörper vor uns haben. Die « Stärkestäbchen » sind nicht ideal parallel gelagert, da sie im Korn radial angeordnet sind. Ausserdem bestehen sie aus einem kristallinen und einem amorphen Anteil, was auch von der Vorstellung eines idealen W i e n e r s c h e n Stäbchenmischkörpers abweicht.

Die S-Do erhält man, wenn man von der Gesamtdoppelbrechung die Eigendoppelbrechung abzählt. Die verschiedenen Imbibitionsreihen liefern dann alle Kurven mit dem gleichen Fusspunkt, was in der Figur 9 dargestellt ist. Die Kurven decken sich gemäss den Bedingungen, unter denen sie aufgenommen wurden, nicht, denn nach der Gleichung III müssen die Kurven um so steiler ausfallen, je mehr sich der Wert von δ_2 dem Wert 0,5 nähert. Diesen Voraussetzungen entspricht unsere Kurvenschar. Die Gerade D der lipophilen Reihe fällt mit der Linie der Isotropie zusammen, während die Alkoholkurven A und B und die Aldehydkurve C in der Reihenfolge des erlittenen Quellungsgrades steiler werden. Wenn wir für den Quellungsgrad 1 δ_2 als null annehmen (was nicht ganz richtig ist, denn die Körner können auch im ungequollenen Zustande submikroskopische Hohlräume aufweisen, die sich mit Flüssigkeit auffüllen), können wir nach den gefundenen q für die einzelnen Kurven das mutmassliche δ_2 berechnen. Für die Berechnung von δ_2 der Kurve A wurde der Quellungsgrad von Wasser, für die



Figur 9.
Stäbchendoppelbrechungs-
kurven, erhalten durch Sub-
traktion der E-Do von der
G-Do. (Fig. 8.)

Kurve B derjenige von Amylalkohol verwendet. Der ungefähre Wert von δ_2 der Kurve A beträgt demnach 0,36, derjenige von δ_2 der Kurve B 0,05. Für die Aldehydkurve C muss δ_2 sehr klein sein, sein Wert liegt zwischen 0 und 0,03.

Ein sehr instruktives Bild einer solchen Kurvenschar, die die Abhängigkeit der S-Do von den relativen Volumen δ_1 und δ_2 zeigt, gibt H. A m b r o n n (1916) in seiner Arbeit « Ueber das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung ».

P l a t z e k (1939) beobachtet, dass die Kurvenäste einer Alkohol- und einer Nichtalkoholkurve, deren Fusspunkte untereinander vertikal verschoben sind, sich einander nähern, ohne dieses Verhalten deuten zu können. Die Erklärung liegt eben im Grössenunterschied der den zwei Kurven zukommenden Quellungsgrade. Durch das grössere δ_2 der Alkoholkurve ist ihre ausgeprägtere Steilheit und somit die Näherung und die schlussendliche Ueberschneidung der zwei Kurven erklärlich.

Aus der Kurve der G-Do lassen sich nicht nur die S-Do, sondern auch die E-Do und das Lichtbrechungsvermögen des Körpergefüges entnehmen. Der Ordinatenwert des Kurvenminimums entspricht der E-Do und der Abszissenwert dem Lichtbrechungsvermögen.

Bei unsern experimentell aufgenommenen Kurven (Fig. 8) haben die Kurvenminima verschiedene Ordinaten-, aber gleiche Abszissenwerte. Es ergibt sich für das durchschnittliche Lichtbrechungsvermögen der Kartoffelstärkekörner ein Wert von 1,515. Die gefundenen Werte für die E-Do sind verschieden. Auf Grund der Formel IV kann man zeigen, dass der Unterschied des Quellungsgrades zur quantitativen Erklärung der Abweichungen vollauf genügt, denn unter Berücksichtigung des Quellungsgrades fallen die berechneten Minima der Kurven B und C zusammen; sie erhalten den gleichen Abszissenwert wie die Gerade D. Das Minimum der Kurve A kommt zu hoch zu liegen. Die höhere E-Do in den Flüssigkeiten dieser Kurve kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass in ihnen die über P_2O_5 getrockneten Stärkekörner wieder Wasser aufnehmen können, wovon ein Teil zur Vervollständigung der Kristallinität verwendet wird, was die E-Do hebt (Glykol und Glyzerin sind nicht absolut wasserfrei). In der Einleitung wurde ja gezeigt, dass zum Aufbau der Kristallstruktur Wasser nötig ist, welches nach K a t z (1924) beim Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 verloren geht, wobei die Kristallstruktur der Stärke verschwindet. Ueber Phosphorpentoxyd scharf getrocknete Körner, die schon einen Teil des an der Kristallstruktur beteiligten Wassers verloren haben, können in den aromatischen Alkoholen, in den Aldehyden und in den lipophilen Flüssigkeiten den Verlust nicht wieder ersetzen und den Grad der Kristallinität heben, weshalb ihre E-Do geringer bleibt als bei den mit Wasser imbibierten Körnern. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtung bestätigt: Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über P_2O_5 getrocknete

Stärkeköerner ergaben in Kanadabalsam eine E-Do von 0,0134, entsprechend den Resultaten in den lipophilen Flüssigkeiten. Getrocknete Körner, die vor dem Einbetten in Kanadabalsam während einer Woche frei der Zimmerluft ausgesetzt waren, wiesen eine erhöhte Doppelbrechung von 0,0153 auf. Diese Körner konnten aus der feuchten Luft wieder Wasser zur Verbesserung der Kristallstruktur aufnehmen. Frey-Wyssling (1940 b) hat für lufttrockene Stärkeköerner in Kanadabalsam denselben Doppelbrechungswert erhalten.

Die E-Do, die durch das Minimum der Wasser-Glykol-Glyzerinkurve, nach Umrechnung auf den ungequollenen Zustand, ermittelt wurde, ist aber noch grösser als 0,0153, nämlich 0,0165. Für diesen überraschend hohen Wert der Eigendoppelbrechung müssen wahrscheinlich ein experimentell etwas zu hoch ermittelter Quellungsgrad und die Vernachlässigung der Quellungsanisotropie verantwortlich gemacht werden, oder es tritt bis zu einem bestimmten Quellungsgrad eine Verbesserung der Teilchenorientierung ein, wie dies Frey-Wyssling (1938 b) bei Mannankörnern von Konjaku festgestellt hat.

Halten wir fest: Durch die Versuche haben wir gefunden, dass die mit unserer Methode gemessene E-Do der Kartoffelstärkeköerner mit zunehmendem Quellungsgrade sinkt (Fig. 8). Wird aber die E-Do für den ungequollenen Zustand der Körner umgerechnet, ergeben sich für die über P_2O_5 getrockneten Stärkeköerner in den aromatischen Alkoholen, den Aldehyden und in den lipophilen Flüssigkeiten eine E-Do von 0,0134, in Wasser, Wasser-Alkoholgemischen, Glykol und Glyzerin eine solche von 0,0165.

Die Schenkel der experimentell aufgenommenen Doppelbrechungskurven verhalten sich annähernd symmetrisch. Die Forderung von Frey-Wyssling (1940 c), dass durch Imbibitionsreihen mit Flüssigkeiten von gleichem chemischen Charakter Kurven mit symmetrischen Schenkeln erhalten werden müssen, ist somit erfüllt. Bei den Imbibitionsversuchen anderer Autoren, die geeignete Kurven erhielten, wurden als Flüssigkeiten mit niederen Brechungsindices gewöhnlich Flüssigkeiten mit polaren Molekülen (Wasser, Alkohole, Glyzerin usw.) und als Flüssigkeiten mit hohen Brechungsindices solche mit apolarem Charakter, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Monobromnaphthalin, Methyljodid usw., verwendet.

II. Die Hauptbrechungsindices der Kartoffelstärkeköerner.

Bis 1940 wurde in der Literatur nur ein Mittelwert für das Lichtbrechungsvermögen der Stärkeköerner angegeben. A. Meyer (1895) bestimmte ein Brechungsvermögen von 1,535 und E. Ott (1899) ein solches von 1,5135. Frühere Messungen ergaben sogar einen Wert von nur 1,504. Alle diese Messungen vernachlässigten aber die Anisotropie

des Lichtbrechungsvermögens. 1940 gab Frey - W y s s l i n g für n_a einen ungefähren Wert von 1,54 und für n_o einen solchen von 1,525 an. Genaue Messungen sollen nun über die Grösse der beiden Hauptbrechungsindices n_a und n_o Aufschluss geben. Die Differenz der beiden Werte ergibt die wahre E-Do der Kartoffelstärkekörner.

a) Bestimmung von n_a und n_o in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens erfolgte durch die Becke'sche Immersionsmethode. Um zugleich die Frage zu prüfen, ob verschiedene Immersionsflüssigkeiten in der Randzone des Stärkekorns Veränderungen des Lichtbrechungsvermögens hervorrufen können, z. B. durch chemische oder physikalische Reaktionen, wurden n_a und n_o in drei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen gemessen. So konnte dann auch die aus n_a und n_o berechnete E-Do mit derjenigen, die mit Hilfe der Kurven von Figur 8 ermittelt wurde, verglichen werden.

Als Immersionsflüssigkeiten dienten :

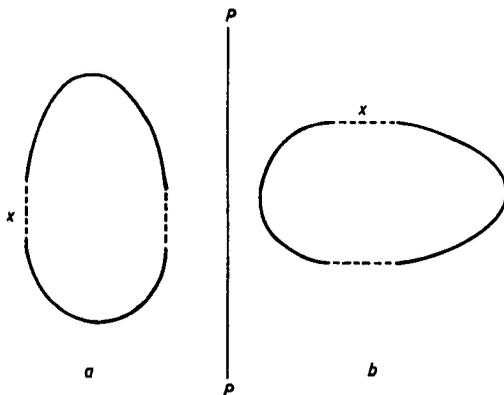
1. Benzylalkohol — Cyclohexanol. (Alkoholreihe).
2. Benzaldehyd — Paraldehyd. (Aldehydreihe).
3. Chinolin — Xylol. (Lipophile Reihe.)

Die Messungen erfolgten wieder bei einer konstanten Temperatur von 25° C.

Die beiden Brechungsindices werden mit dem Polarisationsmikroskop bei ausgeschaltetem Analysator bestimmt. Bringt man in der Lage des Stärkekorns, wie sie die Figur 10 a angibt, durch geeignete Einschlussflüssigkeiten die Becke'sche Linie desjenigen Teiles des Kornrandes (x), der parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators verläuft, zum Verschwinden, dann misst man n_o . Beim Verschwinden der Becke'schen Linie, wie Figur 10 b angibt, wird n_a gemessen.

Figur 10.

Lage des Stärkekornes bei der Bestimmung a) von n_a und b) von n_o . P—P = Schwingungsrichtung des Polarisators. x = Teil des Kornrandes mit verschwundener Becke'schen Linie.



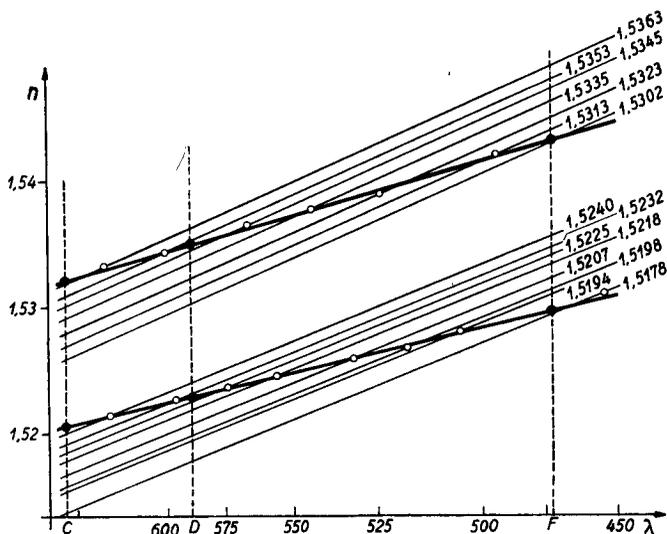
Da es sehr langwierig ist, eine geeignete Mischflüssigkeit herzustellen, deren Lichtbrechungsvermögen genau mit dem des eingeschlossenen Objektes übereinstimmt, wurde bei unsern Versuchen von der Verschiedenheit der Dispersion fester und flüssiger Stoffe Gebrauch gemacht (Frey-Wyssling 1936 b, Frey-Wyssling und K. W u h r m a n n 1939). Nach diesem Verfahren sucht man ein Flüssigkeitsgemisch, das die Becke'sche Linie im Natriumlicht annähernd zum Verschwinden bringt und verändert dann die Wellenlänge des Lichtes im grossen Monochromator von L e i t z, bis die erwähnten Stücke der Becke'schen Linie vollständig verschwunden sind. Durch die Verwendung abgestufter Flüssigkeitsgemische erhält man nach dieser Methode nicht nur das Brechungsvermögen, sondern auch die Dispersion des Untersuchungsobjektes. Die Messung des Brechungsvermögens der verwendeten Flüssigkeitsgemische erfolgte mit dem A b b e - schen Refraktometer. Dieses Instrument gestattet neben dem Brechungsindex der untersuchten Flüssigkeit zugleich auch deren Dispersion $n_F - n_C$ zu messen. Die Dispersionskurven der verwendeten Gemische werden als Gerade auf Dispersionspapier (hyperbolisch lineares Netz, S c h l e i c h e r und S c h u e l l, Nr. 405 ½) aufgetragen. Auf jeder Geraden dieser Kurvenschar wird die Wellenlänge des Lichtes eingetragen, bei der das massgebende Stück der Becke'schen Linie des Stärkekornes in der entsprechenden Flüssigkeit verschwunden ist. Durch diese Punkte lässt sich dann die Dispersionskurve des Untersuchungsobjektes konstruieren. Der genaue Wert von n_D kann dieser Dispersionskurve entnommen werden, ebenso der Wert von n_F und n_C .

Die Refraktometerprismen und der Heiztisch des Mikroskopes wurden wieder durch die gleichen Einrichtungen, wie bei der Messung des Gangunterschiedes, bei einer konstanten Temperatur von 25° C gehalten. Die gesamte Apparatur bestand somit :

1. aus einem Polarisationsmikroskop mit einer L e i t z - Punktlichtlampe und dem grossen L e i t z - Monochromator als Lichtquelle,
2. aus dem A b b e - Refraktometer und
3. aus einem Wasserthermostaten, der das Refraktometer und das Mikroskop auf die gleiche Temperatur heizte.

Die Messungen erfolgten so, dass Stärkekörner in einem Tröpfchen einer geeigneten Immersionsflüssigkeit auf den Heiztisch gebracht und dann die Becke'sche Linie des mikroskopischen Bildes durch Variation der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes zum Verschwinden gebracht wurde. Gleichzeitig gelangte das Brechungsvermögen und die Dispersion der verwendeten Flüssigkeit in dem geheizten Refraktometer zur Messung. (10 Messungen in einem Flüssigkeitsgemisch.) Die Beobachtungen wurden nur an ausgelesenen Körnern von ungefähr einheitlicher Grösse gemacht. Die Bestimmungen von n_a wie von n_o erfolgten

in allen drei Flüssigkeitsreihen auf die gleiche Art. Figur 11 soll als Beispiel dienen. Sie erläutert die Bestimmung von n_o und n_a in Benzylalkohol — Cyclohexanol.



Figur 11.

Ermittlung von n_C , n_D und n_F (•) der Brechungsindizes n_a und n_o bei 25° C in einem Gemisch von Benzylalkohol ($n_D = 1,5376$) und Cyclohexanol ($n_D = 1,4645$). Abszisse: Wellenlänge λ in $m\mu$; Ordinate: Brechungsindex n . Dispersionskurvenschar von abgestuften Flüssigkeitgemischen. Angeschriebene Zahlen = n_D der Flüssigkeitgemische. o = Wellenlängen des Monochromatischen Lichtes, in welchem die Becke'sche Linie (x) verschwindet.

Sämtliche Ergebnisse für die Wellenlängen $C = 656 m\mu$, $D = 589 m\mu$ und $F = 486 m\mu$ sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Tabelle enthält neben den Werten für n_a und n_o die Doppelbrechung Δn für die verschiedenen Wellenlängen sowie die Dispersion $n_F - n_C$ und die Dispersion für die Doppelbrechung.

Nach den gefundenen Resultaten stimmen das Brechungsvermögen, die Dispersion und die Dispersion der Doppelbrechung in den drei Flüssigkeitgemischen nicht genau überein. Die Abweichungen wären allerdings durch die Summe der Fehler, die sich bei dieser Bestimmungsmethode ergeben kann, und die Inkonstanz unseres biologischen Untersuchungsobjektes erklärlich. Die hohen Werte für n_a und n_o bei der Aldehyddimmersion sind aber doch auffallend. Es muss die Frage gestellt werden, ob nicht durch die Aldehyde in der äussersten Randzone der Stärkekörner Verdichtungen stattfinden, die das Brechungsvermögen

Tabelle 6.
Brechungsindices der Kartoffelstärkekörner, gemessen in Flüssigkeitsgemischen verschiedenen Charakters
bei einer Temperatur von 25° C.

Flüssigkeiten	C		D		F	
	n_a	$n_o = \Delta n_C$	n_a	$n_o = \Delta n_D$	n_a	$n_o = \Delta n_F$
Benzylalkohol-Cyclohexanol	1,5321	— 1,5206 = 0,0115	1,5350	— 1,5230 = 0,0120	1,5432	— 1,5297 = 0,0135
Benzaldehyd-Paraldehyd	1,5343	— 1,5230 = 0,0113	1,5372	— 1,5256 = 0,0116	1,5453	— 1,5332 = 0,0121
Chinolin-Xylol	1,5308	— 1,5194 = 0,0114	1,5338	— 1,5222 = 0,0116	1,5428	— 1,5307 = 0,0121
Flüssigkeiten	Dispersion $n_F - n_C$		Dispersion der Doppelbrechung		Dispersion der Flüssigkeiten bei der Bestimmung von	
	n_a	n_o	$\frac{\Delta n_C}{\Delta n_F}$		n_a	und n_o
Benzylalkohol-Cyclohexanol	0,0111	0,0091	1,1739		0,0172	0,0156
Benzaldehyd-Paraldehyd	0,0110	0,0102	1,0708		0,0217	0,0204
Chinolin-Xylol	0,0120	0,0113	1,0614		0,0197	0,0186

heben. Die Quellungsversuche in Benzaldehyd ergaben ja eine Volumverminderung von 6,6 %, und es ist deshalb vorstellbar, dass in dieser Flüssigkeit die Teilchen des Stärkekornes etwas dichter gelagert sind als in den andern Flüssigkeiten. Diese Frage kann aber durch unsere Versuche nicht endgültig gelöst werden.

Für die Erklärung der Differenzen innerhalb der Werte für die Dispersion und die Dispersion der Doppelbrechung dürften die methodischen Fehler genügen, denn bei der Konstruktion der Dispersionskurve der Stärkekörner, aus der die Werte entnommen werden, wirken sich die geringsten Messfehler schon merklich aus. Im allgemeinen erkennt man, dass die Dispersion für n_o grösser ist als für n_a , es sind annähernd dieselben Werte, die Frey-Wyssling und K. W u h r m a n n (1939) für die Zellwände gefunden haben. Die Dispersion der Doppelbrechung ist grösser als bei der Zellulose (1,04).

b) Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der Temperatur.

Objekte mit Hauptvalenzgittern haben eine andere optische Temperaturabhängigkeit als Objekte mit Kettengittern. Frey-Wyssling und K. W u h r m a n n (1939) haben diese Eigenart benützt, um in den submikroskopischen Aufbau der Zellwände Einblick zu erhalten. Die von ihnen gefundenen Resultate der Temperaturabhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens der Zellwände liess sie zur Ansicht kommen, dass die kristallisierte Zellulose eine Mittelstellung zwischen festen und flüssigen Substanzen einnimmt. Diese Feststellung sprach für den Kettengitteraufbau der von ihnen untersuchten Bastfasern. Der chemischen Verwandtschaft wegen darf den Stärkekörnern ein ähnliches Verhalten zugemutet werden. Andererseits muss aber die verschiedene Quellbarkeit und Löslichkeit in wässrigen Lösungen in Betracht gezogen werden, was sehr wohl eine andere optische Temperaturabhängigkeit zur Folge haben könnte. Diese Erwägungen gaben Veranlassung zur Prüfung des Temperaturganges der beiden Hauptbrechungsindices unseres Untersuchungsobjektes.

Um eine genügende Messgenauigkeit zu erhalten, muss hier peinlich darauf geachtet werden, dass nur gleichmässige Körner zur Untersuchung gelangen, um so die Inkonstanz des Untersuchungsmaterials so stark wie möglich zu verringern. Messmethode und Apparatur sind gleich wie bei der Bestimmung der Hauptbrechungsindices. Die Beobachtungs- und Messtemperatur konnte variiert werden durch Regulierung der Temperatur des Wasserthermostaten, aus dem das Wasser die Apparatur durchströmte.

Als Einschlussflüssigkeiten wurden Gemische von Benzylalkohol ($n_D^{25} = 1,5376$) und Cyclohexanol ($n_D^{25} = 1,4645$) verwendet. Da bei höheren Temperaturen Benzylalkohol für die Messung von n_a nicht

mehr ausreichte, wurde ausserdem noch Zimtalkohol ($n_D^{25} = 1,5780$) zu Hilfe genommen.

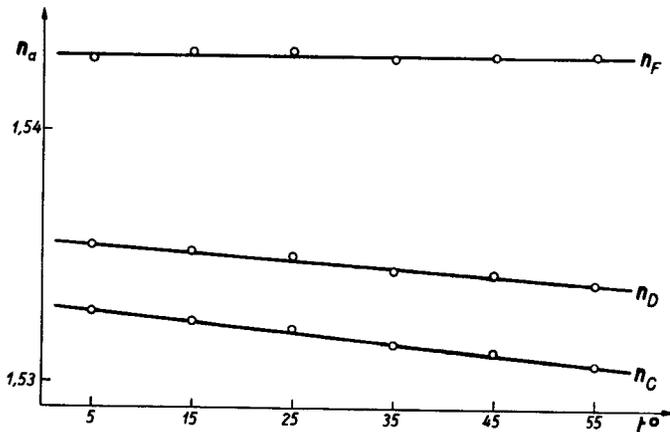
Die Messungen wurden bei 6 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Sehr interessant wäre die Beobachtung des Lichtbrechungsvermögens in der Nähe der Verkleisterungstemperatur. Leider war das Herstellen von geeigneten wässrigen Lösungen, die als Immersionsflüssigkeiten hätten dienen können, unmöglich. In den Alkoholen, Aldehyden und lipophilen Flüssigkeiten, die sich als Umhüllungsflüssigkeiten eignen, verkleistern die Kartoffelstärkekörner nämlich selbst bei der Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeiten noch nicht. Das optische Verhalten der Stärkekörner bei der Verkleisterung quantitativ zu beobachten, ist demnach in unsern ausgewählten Flüssigkeiten unmöglich.

Tabelle 7.

Brechungsindices der Kartoffelstärkekörner, gemessene Werte.

C°	C		D		F	
	n_a	n_o	n_a	n_o	n_a	n_o
5	1,5328	1,5224	1,5354	1,5246	1,5429	1,5309
15	1,5324	1,5212	1,5352	1,5234	1,5432	1,4296
25	1,5321	1,5206	1,5350	1,5230	1,5432	1,5297
35	1,5315	1,5198	1,5344	1,5224	1,5429	1,5429
45	1,5312	1,5196	1,5343	1,5222	1,5430	1,5296
55	1,5307	1,5187	1,5339	1,5215	1,5431	1,5296

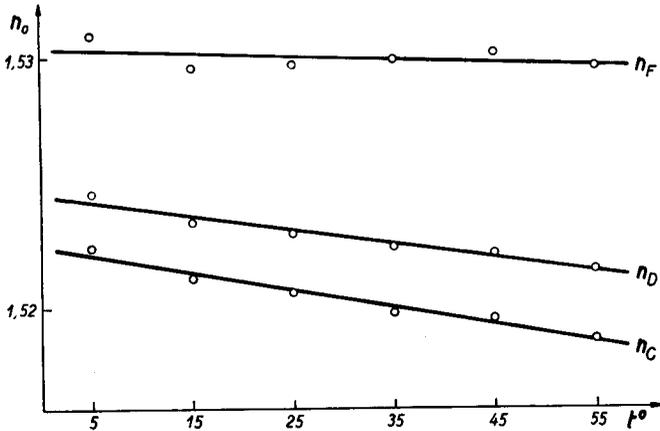


Figur 12.

Temperaturgang des Brechungsindex n_a für die Wellenlängen C, D und F. Abszisse: Temperatur t ; Ordinate: Brechungsindices $n \cdot o =$ gemessene Werte.

Die Werte für die Wellenlängen $C = 656 \text{ m}\mu$ und $D = 589 \text{ m}\mu$ zeigen mit wenigen Ausnahmen einen regelmässigen Temperaturgang. Für die Wellenlänge $F = 486 \text{ m}\mu$ wird der Temperaturgang verwischt, weil sich hier die Inkonzanz unseres biologischen Objektes und die Beobachtungsfehler am deutlichsten bemerkbar machen können. Ebenso ist eine genaue Messung im blauen Lichte schwierig.

Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung wurden die Geraden von Figur 12 und Figur 13 gewonnen, die annähernd parallel zueinander verlaufen. Auf ihnen können die wahrscheinlichen Werte der Brechungsindices abgelesen werden. Sie sind als korrigierte Werte in Tabelle 8 ersichtlich.



Figur 13.

Temperaturgang des Brechungsindex n_0 für die Wellenlängen C , D und F . Abszisse: Temperatur t ; Ordinate: Brechungsindices $n \cdot o =$ gemessene Werte.

Neben diesen Werten enthält die Tabelle noch die Doppelbrechung Δn für verschiedene Temperaturen und Wellenlängen sowie die Dispersion $n_F - n_C$ und die Dispersion der Doppelbrechung. Beide lassen einen kleinen Temperaturgang erkennen. Die wichtigste Grösse von Tabelle 8 ist der Gang der Brechungsindices in Funktion der Temperatur. Die Veränderung je Grad C wird als dn bezeichnet und in Werten von $dn \times 10^5$ angegeben. Es ist ersichtlich, dass der Temperaturgang für den grossen Brechungsindex n_a für alle Lichtarten kleiner ist als für den kleinen Brechungsindex n_o . In bezug auf den Gang der Brechungsindices liegen annähernd die gleichen Verhältnisse wie bei der Zellulose vor. Um die erhaltenen Zahlen mit der Temperaturabhängigkeit der Lichtbrechung anderer Substanzen vergleichen zu können, sind in Tabelle 9 eine Anzahl dn -Werte aus Landolt-Börnstein, 5. Auflage (L. u. B.) und den Critical Tables (C. T.) zusammengestellt (Freysysslung und K. Wuhmann 1939).

Tabelle 8.

Brechungsindices der Kartoffelstärkekörner, korrigierte Werte.

C°	C		D		F	
	n _a	n _o = Δ ⁿ C	n _a	n _o = Δ ⁿ D	n _a	n _o = Δ ⁿ F
5	1,53283	—1,52210=0,01073	1,53545	—1,52426=0,01119	1,54305	—1,53030=0,01275
15	1,53241	—1,52141=0,01100	1,53515	—1,52370=0,01145	1,54305	—1,53017=0,01288
25	1,53199	—1,52072=0,01117	1,53485	—1,52314=0,01171	1,54305	—1,53004=0,01301
35	1,53175	—1,52003=0,01154	1,53455	—1,52258=0,01197	1,54305	—1,52991=0,01314
45	1,53115	—1,51934=0,01181	1,53425	—1,52202=0,01223	1,54305	—1,52978=0,01327
55	1,53073	—1,51865=0,01208	1,53395	—1,52146=0,01249	1,54305	—1,52965=0,01330
dn×10 ⁵	—4,2	6,9	—3,0	—5,6	0,0	—1,3
C°	Dispersion n _F — n _C		Dispersion der Doppelbrechung			
	n _a	n _o	$\frac{\Delta n_F}{\Delta n_C}$			
5	0,01012	0,00820	1,188			
15	0,01064	0,00876	1,171			
25	0,01106	0,00932	1,165			
35	0,01180	0,00988	1,138			
45	0,01148	0,01044	1,124			
55	0,01232	0,01100	1,101			

Fügen wir die gefundenen Werte der Kartoffelstärkekörner in Tabelle 9 ein, so nehmen sie, wie diejenigen der Zellwände, eine Mittelstellung zwischen festen und flüssigen Stoffen ein. Der dn-Wert für den Brechungsindex n_a nähert sich demjenigen von Kochsalz, derjenige von n_o leitet zu der Grössenordnung der Temperaturabhängigkeit von Flüssigkeiten über, er erreicht beinahe den dn-Wert des Wassers.

Die dn-Werte geben Auskunft über die relativen Kräfte der Bindungen. Nach unsern experimentell erhaltenen Werten dürften im Stärkekorn in radialer Richtung Hauptvalenzkräfte, senkrecht dazu, also in tangentialer Richtung, V a n d e r W a a l s c h e Kohäsionskräfte wirksam sein. Es liegen die Verhältnisse eines Kettengitters vor. Dieser Befund stimmt mit der allgemein bekannten Tatsache überein, dass die Stärkekörner hauptsächlich in tangentialer Richtung aufquellen.

Interessant ist die gefundene annähernde Uebereinstimmung der Temperaturabhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens (und somit der Bindekräfte) der Stärkekörner mit derjenigen der Zellwände, trotzdem

Tabelle 9.
Temperaturabhängigkeit der Lichtbrechung dn_D .

	$dn_D^{20} \times 10^5$	Quellenangabe
Diamant	+ 1,9	C. T. VII. p. 12
Kalkspat		
opt. Achse	+ 1,213	L. u. B. S. 919
┴ opt. Achse	+ 0,240	L. u. B. S. 919
Quarz		
opt. Achse	— 0,642	L. u. B. S. 919
┴ opt. Achse	— 0,539	L. u. B. S. 919
Flußspat	— 1,089	L. u. B. S. 919
Kochsalz	— 3,622	L. u. B. S. 919
<i>Kartoffelstärkekorn</i>		
opt. Achse	— 3,0	
┴ opt. Achse	— 5,6	
Zellulose		
opt. Achse	— 3,6	{ Frey-Wyssling u. K. Wuhrmann
┴ opt. Achse	— 5,8	
Wasser	— 7,92 (20°)	C. T. VII. p. 17
Glyzerin	—20 (18°—22°)	C. T. VII. p. 12
Amylalkohol (Gärungs-)	—40 (16°—26°)	C. T. VII. p. 12
Aethylalkohol	—40,4 (9°—38°)	L. u. B. S. 669
Zimtsäure-äthylester	—49,2 (13°—92°)	L. u. B. S. 972
Benzol	—64,5 (10°—30°)	L. u. B. S. 971

die letzteren in heissem Wasser nicht verquollen werden können. Wahrscheinlich verhalten sich die Kohäsionskräfte beider Objekte bei der Anwesenheit von Wasser nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles gleich, das nach oben durch die Verkleisterungstemperatur der Stärkekörner begrenzt wird. Bei dieser Temperatur vermag das Wasser die Kohäsion innerhalb des Stärkekornes in tangentialer Richtung zu sprengen. Ueber die Verkleisterungstemperatur gibt eine Arbeit von E. H o m b e r g e r (1940) Auskunft.

III. Besprechung der optischen Ergebnisse.

a) Das Lichtbrechungsvermögen und die Eigendoppelbrechung der Kartoffelstärkekörner.

Bei unsern Versuchen wurde das Lichtbrechungsvermögen und die E-Do der getrockneten Stärkekörner mit der Becke'schen und der Imbibitionsmethode (Minima der Doppelbrechungskurven von Figur 8) ermittelt.

Da die Imbibitionsversuche in weissem Licht (Schwerpunkt $550\text{ m}\mu$) durchgeführt wurden, müssen den mit Hilfe der Becke'schen Methode gefundenen Dispersionskurven die Werte für die Wellenlänge $550\text{ m}\mu$ entnommen werden, um sie mit den Resultaten der andern Methode vergleichen zu können. Der Vergleich soll nur zwischen den in den aromatischen Alkoholen gefundenen Resultaten angestellt werden, da in den andern Flüssigkeiten analoge Verhältnisse vorliegen.

Tabelle 10.

Lichtbrechungsvermögen der Kartoffelstärkekörner, gemessen mit zwei verschiedenen Methoden. Wellenlänge = $550\text{ m}\mu$.

Methode	Lichtbrechungsvermögen	E-Do
Imbibitionsmethode . .	zirka 1,52	0,0134
Becke'sche Methode .	$n_a = 1,5372$ $n_o = 1,5248$	0,0124

Die in der Tabelle 10 vereinigten Werte zeigen, dass die mit verschiedenen Methoden gefundenen Resultate nicht übereinstimmen.

Mit der Imbibitionsmethode kann nur ein Mittelwert für das Lichtbrechungsvermögen des Untersuchungsobjektes gewonnen werden. Dieser Wert scheint etwas tief ausgefallen. Eine Erklärung dafür ist nicht möglich.

Dass die mit der Becke'schen Methode gefundene E-Do kleiner ist als der mit der Imbibitionsmethode ermittelte Wert (umgerechnet auf den ungequollenen Zustand des Kornes), erscheint zunächst merkwürdig; man würde für die aus dem Gangunterschied und der Objekt-dicke berechnete E-Do eher einen kleinern Wert erwarten als für die direkt bestimmte Differenz $n_a - n_o$, weil ein durch submikroskopische Räume verursachter Doppelbrechungsausfall auftreten könnte (Frey, A. 1928).

Das erhaltene, entgegengesetzte Ergebnis muss aber nicht als unerklärlicher Unterschied aufgefasst werden, denn der scheinbare Widerspruch kann folgendermassen gedeutet werden: Bei der Messung des Gangunterschiedes mit dem Kompensator von Berck gelingt es nicht, Verschiedenheiten des in den verschiedenen Teilen des Kornes, etwa in der Randzone oder in der innern Partie, erzeugten Gangunter-

schiedes festzustellen. Vielmehr wird ein resultierender Mittelwert bestimmt. Berechnet man nun durch Division des gemessenen Gangunterschiedes durch die Objektstärke die Doppelbrechung, wird ein Resultat erhalten, das als Mittelwert aufzufassen ist (mittlerer Wert für das Stärkekorn). Wird aber n_a und n_o mit der Becke'schen Methode direkt bestimmt, um durch Differenzbildung die E-Do zu erhalten, messen wir die optische Anisotropie nur in der äussersten Randzone des Kornes. Demnach sind die durch die verschiedenen Methoden gefundenen Werte nicht streng vergleichbar. Wir müssen annehmen, dass nicht in allen Partien des Stärkekornes die gleiche E-Do herrscht. Nach unsern Befunden ist sie in der Randzone geringer als der Mittelwert. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse ähnlich wie in den einzelnen Schichten des Stärkekornes, in denen die optische Dichte von innen nach aussen abnimmt (Frey-Wyssling 1936 a). Die Schwächung der optischen Anisotropie in der Randzone der Körner kann auch dadurch hervorgerufen werden, dass eine grössere Auflockerung und Desorientierung der Teilchen in der äussersten Zone vorliegt. Hierfür würde auch die Feststellung von Badenhuizen (1938) sprechen, wonach den peripheren Schichten immer eine grössere Quellung zuzuschreiben ist als den innern.

Ferner kann auch der Kristallinitätsgrad von innen nach aussen abgenommen haben, da durch das Trocknen der Körner über P_2O_5 aus den peripheren Schichten am meisten Wasser entwichen ist. Dass die Anisotropie vom Trocknungsgrad der Körner abhängig ist, zeigt die Beobachtung, dass im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über P_2O_5 getrocknete Stärkekörner in Kanadabalsam, nach der Imbibitionsmethode, eine E-Do von 0,0134 ergeben, während lufttrockene Körner eine erhöhte E-Do von 0,0153 aufweisen. Bei den letzteren ist die Kristallinität nicht durch Wasserabgabe gestört worden. Frey-Wyssling (1940 b) hat für lufttrockene Stärkekörner in Kanadabalsam denselben Doppelbrechungswert ermittelt.

Die mit der Becke'schen und der Imbibitionsmethode gefundenen Resultate erlauben, bei einem Mischkörper mit kristallinen Stäben den Anteil der submikroskopischen Räume zu ermitteln, wie dies Frey-Wyssling (1928) für Zellmembranen zeigte.

Aus den mit der Becke'schen Methode bestimmten Hauptbrechungsindices n_a und n_o eines doppelbrechenden Körpers ergibt sich die

$$E-Do \quad n_a - n_o$$

des Gefüges allein. Nach der Beziehung

$$n_a - n_o = F/d_1,$$

worin F den Gangunterschied am Fusspunkt der Gesamtdoppelbrechungskurve und d_1 die Summe der Dicke der vom polarisierten Lichte passierten anisotropen Teilchen bedeutet, lässt sich diese bestimmen :

$$d_1 = \frac{\Gamma}{n_a - n_o} \quad (V).$$

Der Anteil der submikroskopischen Räume in der Schichtdicke beträgt dann

$$d - d_1 = d_2$$

(d = gemessene Dicke, d_2 = Dickenanteil der submikroskopischen Räume).

Zur Illustration sollen an Ramiefasern gemachte Messungen dienen. d ist dann die vom polarisierten Lichte passierte Schicht, nämlich die Gesamtdicke der zwei sich gegenüberliegenden Faserwandungen, die mit dem Messokular ermittelt wurde. Sie ist gleich der Summe der Durchmesser der anisotropen Teilchen (d_1) + der Summe der intermicellaren Räume (d_2).

$$d = d_1 + d_2.$$

Als Dicke der anisotropen Schicht kommt nur die Summe der Micelldurchmesser (d_1) in Betracht, da die dazwischen liegenden Räume (d_2) isotrop sind.

Demnach lässt sich die Summe der Micelldurchmesser nach der Gleichung V berechnen, und d_2 kann nachträglich nach der Beziehung

$$d - d_1 = d_2$$

ermittelt werden.

Um d_1 zu erhalten, müssen wir also die Grössen der rechten Seite der Gleichung V kennen. n_a und n_o wurden von Frey-Wyssling und K. Wuhrmann (1939) (vgl. Madeleine Meyer und Frey-Wyssling 1935) nach der Beckeschen Methode gemessen, woraus sich für die Stärke der Doppelbrechung $n_a - n_o$ ein Wert von 0,0677 ergibt.

Zur Messung des Gangunterschiedes Γ_{\max} mit dem Kompensator von Berek gelangten in Kanadabalsam eingebettete Ramiefasern zur Untersuchung. In Kanadabalsam muss der Stäbchendoppelbrechungseffekt praktisch null sein, da der kleine Index der Fasern nur unbedeutend kleiner ist als das Brechungsvermögen des Balsams.

d_1 muss dann mit der beobachteten Dicke d verglichen werden.

Die in der Tabelle 11 angegebenen Messergebnisse sind Durchschnittswerte von je 20 Bestimmungen.

Tabelle 11.

Prozentualer Anteil von Micellen und intermicellaren Räumen in Ramiefasern (in Kanadabalsam).

Γ_{\max} in $m\mu$	d in μ gemessen	d_1 in μ berechnet	d_1 in % von d
1224 ± 18	$19,04 \pm 0,29$	18,08	5,0 %

Wenn man den ermittelten Gangunterschied durch die gemessene Dicke d dividiert, erhält man eine Doppelbrechung von 0,0644, was in bezug auf den nach der Becke'schen Methode gefundenen Wert von 0,0677 einen Doppelbrechungsausfall von 4,9 % bedeutet. Im gequollenen Zustand der Fasern muss natürlich ein grösserer Doppelbrechungsausfall auftreten (siehe Frey-Wyssling 1928). Der Doppelbrechungsausfall kann uns also auch Aufschluss über das Vorkommen von submikroskopischen Hohlräumen geben. Allerdings lassen sich durch ihn keine absoluten Werte über den Hohlraumanteil ermitteln.

Für unsere Stärkekörner kann aber die Beziehung

$$n_a - n_o = \Gamma_{\max}/d_1$$

nicht angewendet werden, weil sich die Differenz aus den mit der Becke'schen Methode ermittelten Werten von n_a und n_o nur auf die Randzone des Kornes bezieht, während Γ_{\max} einen Durchschnittswert für das gesamte Korn bedeutet. In unserem Fall ist ausserdem der Wert von $n_a - n_o$ kleiner als Γ_{\max}/d , während bei einem einheitlichen Mischkörper $n_a - n_o$ mindestens gleich ($d_2 = 0$) oder grösser ($d_2 > 0$) als Γ_{\max}/d sein muss.

Immerhin lassen sich nach den Kurvenminima der Figur 8, also auf Grund der Imbibitionsmethode allein, über die submikroskopischen Räume der gequollenen Körner, verglichen mit den ungequollenen Körnern in lipophilen Flüssigkeiten, Aussagen machen. In den aromatischen Alkoholen macht sich demnach ein Doppelbrechungsausfall von 3 % und in den Flüssigkeiten der Kurve A ein solcher von 20 % bemerkbar.

Die Beeinflussung der E-Do durch das Trocknen über P_2O_5 und durch mechanische Operationen (Frey-Wyssling 1940 b), das grosse Quellungsvermögen und die Verkleisterung, sowie die Tatsache, dass zerriebene (Sponsler 1922) wie auch im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknete (Katz 1924) Stärkekörner Röntgenspektren einer amorphen Substanz bilden, deuten darauf hin, dass das Grundgerüst (ohne Hydratationswasser) der Stärkekörner nicht kristallisiert ist; in diesem Zustande ist die Gelstruktur nicht als Micellargerüst, sondern als *Molekulargerüst* aufzufassen.

Durch die Beteiligung von Hydratationswasser am Aufbau des Gerüsts (nach Meyer und Bernfeld [1940 b] ca. 10 %) nimmt die Anisotropie des Kornes zu, und es zeigt, wie Röntgenaufnahmen darauf hinweisen, einen kristallinen Charakter.

Unsere, im Vakuum über P_2O_5 getrockneten Stärkekörner nehmen eine Mittelstellung zwischen den absolut getrockneten (nicht kristallisierten) und den maximal kristallisierten (Hydratationswasser) Körnern ein. Weil ihre E-Do geringer ist als diejenige von luftgetrockneten Körnern

und weil bei fortschreitender Trocknung bei Röntgenaufnahmen die Kristallinterferenzen allmählich verschwinden, muss angenommen werden, dass das Grundgerüst der Körner ein *Molekulargerüst* ist, das durch Wasseraufnahme teilweise zu kristallisieren vermag.

b) Vergleich der optischen Eigenschaften der Kartoffelstärkekörner mit denjenigen der Zellwände.

Die Aufklärung des chemischen und submikroskopischen Aufbaues kristallisierter Zellulose (Zellwände) ist wegen der Einheitlichkeit geeigneter Untersuchungsobjekte (Fasern) weiter fortgeschritten als bei der Stärke. Viele Einzelheiten der Stärkekonstitution sind noch unsicher (Freudenberg und Mitarbeiter 1939), weshalb ein vollständiger Vergleich der Stärkekörner mit den Zellwänden zurzeit noch nicht möglich ist.

Zwischen den zwei Objekten bestehen gewisse Aehnlichkeiten. Daneben treten aber auch offensichtliche Verschiedenheiten auf. Es sei nur an die vollständige Unlöslichkeit der Zellwände in Wasser erinnert, während aus Stärkekörnern in heissem Wasser ein löslicher Anteil extrahierbar ist. Auch im submikroskopischen Aufbau des Stärkekornes herrscht nicht die Gleichmässigkeit der Zellwand. Schwankungen in der Grösse der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens innerhalb des Kornes und deren Schichten weisen deutlich darauf hin.

In der Tabelle 12 (nach Badenhuizen [1937 a]) soll die Aehnlichkeit der Stärkekörner mit den Zellwänden verdeutlicht werden. Es ist noch hinzuzufügen, dass Badenhuizen (1937 b) in einer spätern Arbeit Blöckchen als morphologisch vorgebildete Einheiten ablehnt. Ferner wird heute als wichtiges Merkmal der Form der Moleküle ihre Verzweigung betrachtet.

Tabelle 12.

Nach Badenhuizen	Stärkekorn	Zellwand
Chemische Bausteine . .	$C_6H_{10}O_5$ -Gruppen	$C_6H_{10}O_5$ -Gruppen
Form der Moleküle . .	Kettenförmig, gewinkelt	Kettenförmig, gerade
Anordnung der Micelle .	Radial	Parallel
Mikroskopisch sichtbare Einheiten	1μ grosse Blöckchen, radial und tangential angeordnet	Kettenförmig angeordnete Teilchen, die die Fibrillen aufbauen

In der nachfolgenden Tabelle 13 sollen die optischen Daten der Kartoffelstärkekörner denjenigen der Zellwände von Ramiefasern gegenübergestellt werden.

Tabelle 13.

Optische Befunde über die Kartoffelstärkekörner und die Zellwände von Ramiefasern bei 20° C.

	Zellwände von Ramiefasern	Kartoffelstärkekörner
Röntgenspektrum	Faserdiagramm	konzentrische Ringe
Micelle (bzw. Molekulargerüst)	optisch positiv	optisch positiv
n_{aD}	1,5996	1,5350
n_{oD}	1,5319	1,5234
E-Do : $n_{aD} - n_{oD}$ (B e c k e s c h e Methode)	0,0677	0,0116
E-Do : Γ_{\max}/d (Imbibitionsmethode)	0,0644	0,0134
Doppelbrechungsausfall	0,0033 = 4,9 %	-0,0018 = -15,5 %
$dn_D \times 10^5 : n_{aD}$	-3,6	-3,0
n_{oD}	-5,8	-5,6
Dispersion : n_a	0,0114	0,01085
n_o	0,0088	0,00904
Dispersion der Doppelbrechung	1,039	1,158

Für die Stärkekörner ist der Doppelbrechungsausfall, d. h. die Differenz

$$(n_a - n_o) - \Gamma_{\max}/d$$

negativ, weil, wie oben ausgeführt, $n_a - n_o$ die E-Do der Randzone vorstellt, während Γ_{\max}/d die mittlere E-Do des Kornes angibt, die grösser ist.

Auffallend ist die kleine E-Do der Kartoffelstärkekörner gegenüber derjenigen der Zellwände. Dieser Unterschied kann aber noch nicht eindeutig erklärt werden. Er dürfte damit zusammenhängen, dass das Gelgerüst des Stärkekornes nur sehr unvollkommen kristallisiert ist.

Zusammenfassung.

Es wurde der Quellungsgrad von scharf getrockneten Kartoffelstärkekörnern in verschiedenen Flüssigkeiten ermittelt, da die Quellung zur Beurteilung der von den Stärkekörnern erzeugten Doppelbrechung

bekannt sein muss. Die Resultate zeigen, dass der Quellungsgrad mit zunehmender Lipophilie der Imbibitionsflüssigkeiten abnimmt. Absolut lipophile Flüssigkeiten vermögen die Körner, nach dem fehlenden Stäbchendoppelbrechungseffekt, gar nicht zu durchdringen.

Nach den Ergebnissen von Doppelbrechungsbestimmungen in Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex verhalten sich die Kartoffelstärkekörner gegenüber Wasser, Wasser-Alkoholgemischen, Alkoholen und Aldehyden als durchdringbare *Stäbchenmischkörper*, gegenüber lipophilen Flüssigkeiten dagegen als submikroskopisch homogene Gebilde.

Es wird nicht in allen Partien des Stärkekornes die gleiche Doppelbrechung des Lichtes hervorgerufen. Als mittlere E-Do (Imbibitionsmethode) ergibt sich für die im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über P_2O_5 getrockneten Kartoffelstärkekörner ein Wert von 0,0134 (weisses Licht, 25° C). In der Randzone (Immersionmethode) lässt sich nur eine E-Do von 0,0124 (weisses Licht, 25° C) ermitteln.

Mit Hilfe der Immersionmethode (B e c k e s c h e Methode) sind beim Kartoffelstärkekorn die beiden Hauptbrechungsindices, die Dispersion und die Dispersion der Doppelbrechung, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden. Danach beträgt das Lichtbrechungsvermögen für die Wellenlänge $D = 589 \text{ m}\mu$ bei einer Temperatur von 25° C in Richtung der optischen Achse 1,535, dasjenige senkrecht dazu 1,523.

Hinsichtlich des Temperaturganges ihres Lichtbrechungsvermögens nehmen die Kartoffelstärkekörner eine Mittelstellung zwischen festen und flüssigen Substanzen ein wie kristallisierte Zellulose. Diese Feststellung würde für den Kettengitteraufbau der untersuchten Körner sprechen. Die leichte Beeinflussung der optischen Anisotropie durch mechanische Operationen und scharfes Trocknen wie auch die Beobachtung, dass zerriebene oder im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknete Körner ein Röntgendiagramm einer amorphen Substanz ergeben, lassen es aber wahrscheinlich erscheinen, dass im scharf getrockneten Stärkekorn kein kristallines Gittergerüst, sondern ein weniger gut geordnetes *Molekulargerüst* vorliegt.

Zum Schlusse werden an Hand einer Tabelle die optischen Daten der Kartoffelstärkekörner mit denjenigen der kristallisierten Zellulose in Ramiefasern verglichen.

Die vorliegende Arbeit wurde im pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Frey-Wyssling, ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer für das Interesse und die wertvollen Anregungen, die er mir zuteil werden liess, herzlich zu danken.

Literaturverzeichnis.

- Ahlborg, K., und K. Myrbaeck, 1938. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **297**. 172.
- Ambronn, H., 1916. Ueber das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung. Koll. Z. **18**. 90.
- und Frey, 1926. Das Polarisationsmikroskop. Leipzig.
- Badenhuizen, N. P., 1937 a. Die Struktur des Stärkekorns. Protoplasma **28**. 293.
- 1937 b. Untersuchungen über die sogenannte Blöckchenstruktur der Stärkekörner. Protoplasma **29**. 246.
- 1938. Das Stärkekorn als chemisch einheitliches Gebilde. Recueil des Travaux botaniques néerlandais **35**. 559.
- Freundenberg, Schaaf, Dumpert und Ploetz, 1939. Neue Ansichten über Stärke. Naturw. **27**. 850.
- und Boppel, 1940. Die Lage der Verzweigungsstellen in der Stärke. B. dtsch. chem. G. **73**. 609.
- Frey, A., 1928. Ueber die Intermicellar-Räume der Zellmembranen. B. dtsch. bot. G. **46**. 444.
- Frey-Wyssling, A., 1935. Die Stoffausscheidung der höhern Pflanzen. Berlin.
- 1936 a. Der Aufbau der pflanzlichen Zellwände. Protoplasma **25**. 261.
- 1936 b. Ueber die Dispersion von nativer und Hydrat-Zellulose. Helv. chim. Acta **19**. 900.
- 1938 a. Submikroskopische Struktur und Mazerationsbilder nativer Zellulosefasern. Der Papierfabrikant, Heft 24/25. S. 212.
- 1938 b. Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin.
- 1940 a. Der Feinbau der Zellwände. Naturw. **28**. 385.
- 1940 b. Die Optik der Stärkekörner. B. schweiz. bot. G. **50**. 321.
- 1940 c. Analyse der Formdoppelbrechungskurven. Koll. Z. **90**. 33.
- und Wuhrmann, 1939. Die Abhängigkeit kristallisierter Zellulose von der Temperatur. Helv. chim. Acta **22**. 981.
- Haworth und Peat, 1926. (Stärke = 1—4 Glukosid.) J. chem. Soc. London **128**. 3094.
- Hess, K. und J. Gundermann, 1936. Zur Frage der Struktur der Wasserhülle bei Micellen organischer Kolloide. Z. physik. Ch. (B) **34**. 151.
- Homburger, E., 1940. L'identification de l'amidon par la méthode de coloration et par les températures de gonflement. Diss. Universität Genf.
- Huss, H., 1924. Untersuchungen über die Quellung der Stärkekörner. Arkiv f. Bot. **18**. 1.
- Katz, J. R., 1924. Die Bedeutung der Röntgenspektrographie für die Quellungsprobleme. Physik. Z. **25**. 662.
- und J. C. Derksen, 1930. Ueber die Aenderungen im Röntgenspektrum beim Trocknen. Z. physik. Ch. (A) **150**. 100.
- und T. B. van Itallie, 1931. Röntgenspektren der beiden Stärkebestandteile; Amylopektin und Amylose. Z. physik. Ch. (A) **155**. 199.
- und T. B. van Itallie, 1933. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser vergleichend untersucht. Z. physik. Ch. (A) **166**. 27.
- Kolkmeier, N. H. und Favejee, 1934. Nature **132**.
- Kratky und Platzek, 1938. Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe. Koll. Z. **84**. 268.
- Kruyt, H. R., 1930. Colloids New York. S. 180.

- Meyer, A., 1895. Untersuchungen über die Stärke. Jena.
- K. H. und Mark, 1940 a. Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie. Leipzig.
 - und Mark, 1940 b. Hochpolymere Chemie Bd. II. Leipzig.
 - und Bernfeld, 1940 a. L'amylopectine. Helv. chim. Acta **23**. 875.
 - und Bernfeld, 1940 b. Sur la structure fine du grain d'amidon et sur les phénomènes du gonflement. Helv. chim. Acta **23**. 890.
 - K. H., 1932. Congrès Int. Chim. Pure et Appliquée. Madrid.
 - M. und Frey-Wyssling, 1935. Das Lichtbrechungsvermögen der Zellulose in Funktion des Quellungsgrades. Helv. chim. Acta **18**. 1428.
- Moehring, A., 1922. Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Doppelbrechung der organisierten Substanz. Wissenschaft und Industrie **1**. 50.
- Myrbaeck, K., 1938. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **297**. 160, 179.
- 1940. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **304**. 147.
 - 1941. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **307**. 132.
 - Oertenblad und Ahlberg, 1941. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **307**. 49.
- Naegeli, C., 1858. Die Stärkekörner. Zürich.
- Oertenblad und Myrbaeck, 1941. Ueber Grenzextrine und Stärke. Biochem. Z. **307**. 123.
- Ott, E., 1899. Einige Beobachtungen über den Brechungsexponenten verschiedener Stärkesorten. Oest. bot. Z. S. 313.
- Platzek, P., 1939. Versuch einer quantitativen Analyse der Doppelbrechungserscheinungen an orientierter Hydratzellulose. Diss. Utrecht.
- Ruska und Kretschmer, 1940. Uebermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern. Koll. Z. **93**. 163.
- Samec, M., 1927. Kolloidchemie der Stärke. Dresden.
- und Blinc, 1938. Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. Koll. Beih. **47**. 371.
 - und Blinc, 1939. Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. Koll. Beih. **49**. 75.
 - und Blinc, 1940. Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. Koll. Beih. **51**. 359.
- Schmidt, W J., 1939. Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe. Verh. dtsh. zool. G. S. 303.
- Sponsler, O. L., 1922. The Structure of the Starch Grain. Amer. J. Bot. **9**. 471.
- 1923. Structural Units of Starch Determined by X-Ray Crystal Structure Method. J. gen. Physiol. **5**. 757.
- Staudinger, H., 1936. Ueber die makromolekulare Chemie. Z. angew. Ch. **49**. 801.
- und Husemann, 1937. Ueber die Konstitution der Stärke. Lieb. Ann. **527**. 195.
- Wiener, O., 1912. Theorie des Mischkörpers. Abh. Sächs. Akad. Wiss. **32**. 507.
- Wiesner, J., 1928. Die Rohstoffe des Pflanzenreiches II. Bd. Leipzig.

Curriculum vitae.

Am 5. Januar 1915 wurde ich, Hans Speich von Buchs (Aargau), in Buchs (Aargau) geboren. Dasselbst absolvierte ich die Primarschule, um dann in Aarau die Bezirks- und Oberrealschule zu besuchen. Nach bestandener eidgenössischer Maturitätsprüfung trat ich im Herbst 1934 in die Abteilung für Naturwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein und legte im Herbst 1938 die Schlussdiplomprüfung in botanisch-zoologischer Richtung ab. Anschliessend führte ich bis im Frühling 1939 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Jaccard verschiedene Arbeiten für die « Schweizerische Landesausstellung 1939 » aus. Während den nächsten zwei Jahren übernahm ich an der Kantonsschule Aarau und an verschiedenen aargauischen Bezirksschulen Stellvertretungen. Seit dem Frühjahr 1940 arbeitete ich im pflanzenphysiologischen Institut der ETH (Prof. Dr. A. Frey-Wyssling) an der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation.
