

M. ULMANN und S. AUGUSTAT, Potsdam-Rehbrücke: *Der mechanochemische Abbau von Stärke, Amylose und Amylopektin durch Schwingmahlung.*

Kartoffelstärke sowie Amylose und Amylopektin wurde durch Vermahlen der lufttrockenen Präparate in einer Schwingmühle mechano-chemisch abgebaut. Die Makromoleküle der Amylose und des Amylopektins erleiden einen beträchtlichen Abbau, der an einer für die jeweiligen Mahlbedingungen charakteristischen „Vermahlbarkeitsgrenze“ aufhört. Im Gegensatz zu anderen Mahlgeräten ist bei der Schwingmahlung nicht mit thermischen Nebeneffekten zu rechnen. Dies geht u. a. aus vergleichenden Untersuchungen über die Schwingmahlung von Stärke bei Normaltemperatur bzw. bei -15°C hervor. Hierbei tritt kein merklicher Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen auf. Unter der experimentell begründeten Annahme, daß es sich bei dem durch Schwingmahlung zu erzielenden Abbau der Makromoleküle um eine mechanisch aktivierte Hydrolyse handelt, d. h. daß je Bruch einer Hauptvalenzbindung eine reduzierende und eine nicht-reduzierende Endgruppe entsteht, konnte aus Perjodat-Oxydationsversuchen die Zahl der Hauptvalenzspaltung bei der Schwingmahlung ermittelt werden. Diese Zahl lag unter den gewählten Versuchsbedingungen beim Abbau von Kartoffelstärke in der Größenordnung von 10^{18} bis 10^{20} Brüchen je g Stärke. Orientierende Versuche über die Schwingmahlung von entwässelter, methanol-feuchter Stärke ergaben, daß die Abbauprodukte kein Reduktionsvermögen aufweisen. Offenbar ersetzt hierbei das Methanol die Rolle des Wassers, so daß die mechanisch aktivierte Methanolyse der Stärke zu Methylglykosiden führt, die am C_1 -Atom eine Methoxyl-Gruppe tragen und deshalb nicht reduzierend wirken können.

G. TEGGE und W. KEMPF, Detmold: *Der Einfluß der Wasserhärte auf die Viscosität von Kartoffelstärke.*

Die hohe Elektrolytempfindlichkeit von Kartoffelstärke wurde hinsichtlich der in normalen Brauchwässern enthaltenen Härtebildner Calcium und Magnesium näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß bereits wenig hartes Wasser die Viscosität von Kartoffelstärke bis zu einem Viertel ihres in dest. Wasser gemessenen Wertes herabsetzen kann. Aus diesem Grunde wurde für technische Viscositätsmessungen vorgeschlagen, einmal in dest. Wasser und zum anderen in einem sog. Standard-Brauchwasser von 2°dH zu messen, um dem Stärkeverbraucher ein Maß für das rheologische Verhalten der Stärke bei Verwendung von hartem Betriebswasser zu geben.

S. WINKLER, Berlin: *Eigenschaften und Bedeutungen der Wasserstoff-Stärken.*

Als das wesentlichste Ergebnis der Arbeiten des Vortr. ist die volle Bestätigung der Grundannahme von M. Samec anzusehen, wonach die Stärke ein Elektrolyt ist, dessen Eigenschaften durch den Phosphorsäure-Gehalt bestimmt und durch das Kation modifiziert werden. Chemisch gesehen, sind die Kationen-Stärken neutrale, bzw. saure Salze der Wasserstoff-Stärken. Da aber allgemein die normalen und Handelsstärken diese Alkali- und Erdalkalitionen, wenn auch im wechselnden Mengenverhältnis, enthalten, stellen demzufolge auch die normalen und Handelsstärken Salze ihrer Wasserstoff-Stärken dar. Alle wesentlichen Eigenschaften lassen sich eindeutig aus dem Salzcharakter erklären, nicht zuletzt die Viscosität und teilweise sogar auch die Struktur-Viscosität. Es wurde die quantitative Beziehung zwischen der Viscosität und dem Phosphorsäure-Gehalt der Stärke ermittelt. Unter Verwendung von Kartoffelstärken mit niedrigem und hohem Phosphorsäure-Gehalt wurde am Beispiel der reinen Kationen-Stärken vom Typus der Natrium- und Wasserstoff- sowie der primären und sekundären Calcium-Stärken der Einfluß des Phosphorsäure-Gehaltes und des äquivalenten Kationengehaltes auf die rheologischen Eigenschaften der Stärken beschrieben.

A. HÖLTERMAND, Aarhus (Dänemark): *Die Verwendung von Hydrolasen bei der Glucose-Herstellung.*

Es wurden Enzymkonzentrate von Hydrolasen mit Hilfe der von der Brauerei-Industrie standardisierten Analysemethoden auf ihren α - und β -Amylase-Gehalt hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die auf Bakterien- und Schimmelpilzbasis einerseits und auf Malzbasis andererseits hergestellten Präparate nahezu denselben β -Amylase-Gehalt aufweisen, während der α -Amylase-Gehalt in Malzpräparaten nur etwa dem 10. Teil des α -Amylase-Gehaltes der Bakterien- und Schimmelpilzpräparate entspricht. Daraus ergibt sich für die industrielle Verwendung, daß mit Hilfe von Präparaten, die einen hohen α -Amylase-Gehalt besitzen, Stärkesuspensionen von $30-35^{\circ}\text{Bé}$ hergestellt werden können, die sich in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zu einem Dünnsaft von 60 bis 65°Brix säurehydrolysieren lassen. Darüber hinaus

kann durch Verzuckerung von Stärkesuspensionen oder säurehydrolysierten Stärke mit Schimmelpilzamyblasen ein hoch abgebauter Dünnsaft erhalten werden, der vorwiegend Glucose enthält, während die Verzuckerung von Stärkesuspensionen mit Malzamyblasen einen Dünnsaft ergibt, dessen Trockensubstanz in erster Linie aus gleichen Anteilen an Maltose und Oligosacchariden besteht und nur geringe Mengen Glucose enthält. [VB 467]

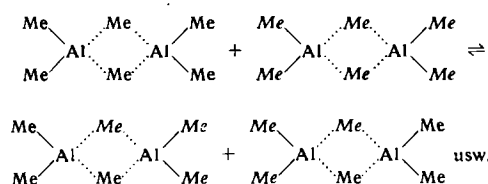
GDCh-Ortsverband Harz

Am 27. Februar 1961 in Clausthal

E. G. HOFFMANN, Mülheim/Ruhr: *Physiko-chemische Untersuchungen an Organo-Aluminiumverbindungen.*

Die gegenüber Kohlenstoff beträchtlich kleinere Elektronegativität und die Elektronenlücke in der Schale der Bindungselektronen bestimmen das Verhalten des Aluminiums in seinen metallorganischen Verbindungen. Die eigentümliche Polarisationsrichtung der AlC-Bindung läßt sich im magnetischen Protonenresonanzspektrum erkennen¹⁾, und nach Daily und Shoolery²⁾ können die effektiven Elektronegativitäten der Gruppierungen (AlRX)-, (Y \rightarrow AlRX)- und Na[AlR₂X]- mit X = C, H, Cl, O und Y = Dialkyläther, Trialkylamin ermittelt werden. Übereinstimmend mit den an Aluminiumalkylhydriden gewonnenen Erkenntnissen^{3,4)} wird die Elektronegativität des Restes durch negatives X erhöht, während Y mit zunehmender Donatoraktivität zu einer Erniedrigung führt. Analoge Effekte lassen sich im IR-Spektrum an einigen CH-Deformationsschwingungen der α -C's ablesen, die auf Elektronegativitätsänderungen des Metallatoms in seinen Verbindungen ansprechen (z. B. $\text{CH}_3-\delta_s$; $\text{CH}_2-\gamma$). Das Schlüsselbandengebiet der IR- und Raman-Spektren unterhalb 700 cm^{-1} spiegelt die so typischen Assoziationsercheinungen⁵⁾ über „Halbbindungen“ von Organo-Aluminiumverbindungen wieder. Für die C_2 - bis C_4 -Homologen des $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_3$ gelang eine Zuordnung nach dem Diboran-Modell⁶⁾.

Besonders interessant ist der schnelle Substituentenaustausch in Aluminiumalkyl-Verbindungen. Außer dem eleganten Nachweis durch adiabatische Kryometrie⁶⁾ läßt er sich IR- bzw. Raman-spektroskopisch und vor allem durch magnetische Protonenresonanz⁷⁾ aufzeigen. Eine α - CH_2 - oder $-\text{CH}_2$ -Gruppe, die in einer Aluminiumtrialkyl-Verbindung durch Assoziation beansprucht wird, ist sicher nicht äquivalent mit einer Gruppe, die daran nicht beteiligt ist. Trotzdem liefern Verbindungen AlR_3 , die infolge Assoziation beide Sorten enthalten, bei Zimmertemperatur nur ein Resonanzsignal, wofür ein schneller Austausch verantwortlich gemacht werden muß, etwa nach



Ändert man das Mengenverhältnis der Gruppen in der Assoziationsbrücke zu den entsprechenden, die nicht assoziativ beeinflusst sind (Außengruppen), indem man zu der Substanzprobe Aluminiumtrialkyle mit in β -Stellung verzweigten Alkylgruppen, die infolge sterischer Hinderung^{5,6)} eine Assoziation nicht vermitteln können (z. B. Aluminiumtriisobutyl), zufügt, so verschiebt sich die Resonanzlage dieser α -Gruppen im Spektrum charakteristisch. Diese Verschiebung ist der Änderung jenes Verhältnisses proportional.

Die Bildung der stark dipolaren Ätherate und Aminate von Aluminiumalkyl-Verbindungen läßt sich dielektrisch³⁾ wie auch kalorimetrisch automatisch registrierend verfolgen. Die Anwendungen der Methodik liegen neben der analytischen Erfassung des (komplex-)aktiven Aluminiums in der eleganten Ermittlung der für die Donator- bzw. Acceptoraktivität kennzeichnenden Dipolmomente der koordinativen Bindung, bzw. von deren Bildungswärme. Auch Alkoholysen von Aluminiumalkyl-Verbindungen lassen sich durch kalorimetrische Titration für Analysen und zur Bestimmung kalorischer Daten nutzbar machen. [VB 465]

¹⁾ E. G. Hoffmann, Z. analyt. Chem. 170, 177 [1959].

²⁾ B. P. Daily u. J. M. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. 77, 3977 [1955].

³⁾ E. G. Hoffmann u. G. Schomburg, Z. Elektrochem. 61, 1101 [1957].

⁴⁾ G. Schomburg u. E. G. Hoffmann, ebenda 61, 1110 [1957].

⁵⁾ E. G. Hoffmann, ebenda 64, 616 [1960].

⁶⁾ E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 [1960].

⁷⁾ E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. 64, 144 [1960].