

Stärke-Tagung

Vom 25. bis 27. April 1962 fand in Detmold die 13. Stärke-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. statt. Das Vortragsprogramm enthielt je 13 deutsche und ausländische Vorträge, von denen die folgenden auszugsweise wiedergegeben werden:

Neuartige Racemisierungen bei Zuckern und ihr Reaktionsmechanismus

F. Micheel, Münster

Die bekannte Isomerisierung und Racemisierung der Zucker verläuft im alkalischen Milieu über Enole. Bereits seit 1935 ist bekannt, daß 2,3,4,5-Tetraacetyl-6-jod- α -D-galactose in Essigsäureanhydrid-Zinkchlorid in 1,1,2,3,4,5,6-Heptaacetyl- α -D,L-galactose übergeht. Analog verhält sich das 6-Tosyl-Derivat. Eine systematische Untersuchung mit 1- ^{14}C -D-Galactose zeigte, daß bei der Reaktion der gesamte ^{14}C im C-Atom verbleibt, eine Vertauschung von „Kopf“ und „Fuß“ also nicht stattfindet. Mit Hilfe der chromatographischen Auftrennung ergab sich ferner, daß in dem Reaktionsprodukt auch weitere Hexosen, und zwar Glucose, Mannose, und daneben Allose, Gulose, Altrose, Talose und Idose enthalten sind. Das Verhältnis von D- und L-Formen wechselt bei den einzelnen Zuckern und ist nicht immer 1:1. Analog wurden aus 2,3,4,5-Tetraacetyl-6-tosyl- α -D-glucose und 2,3,4,5-Tetraacetyl-6-tosyl- α -D-mannose die oben genannten Heptaacetate der D,L-Galactose, D,L-Glucose und D,L-Mannose erhalten. Die 2,4-Diacetyl-3,6-anhydro-methyl glykoside der D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose werden gleichartig racemisiert. Da bekanntlich die C-6-Atome der acetylierten Hexosen keine Racemisierung und Isomerisierung zeigen, wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: Es bildet sich am C-6-Atom zunächst unter Abdissoziation des Substituenten (J, Tosyl), bzw. unter Ringöffnung, ein C^+ -Ion (I). Der Acetylrest vom benachbarten C-Atom wandert zum C-6 unter Bildung eines Carbonium-Ions am C-5 (II und III). Letzteres kann Platzwechsel, d. h. Racemisierung, am C-5 erleiden, so daß sich die beiden Enantiostereomeren bilden. Der Vorgang wiederholt sich vom C-4 zum C-5 und so fort bis zum C-2-Atom. Es werden sich auf diese Weise sämtliche isomeren Hexosen bilden, wobei auch das Verhältnis D:L-Form jeweils nicht 1:1 zu sein braucht. An Heptosen wurde ähnliches beobachtet, während Pentosen offenbar tiefergehende Veränderungen unter Bildung von Furan-Derivaten erleiden.

Einflüsse von oberflächen-aktiven Substanzen und Fettzusätzen auf die Quellung von nativer Stärke

T. J. Schoch und V. M. Gray, Argo/III. (USA)

Polare oberflächen-aktive Substanzen, die mit linearen Molekülen, beispielsweise höheren Fettsäuren, Monoglyceriden, Polyoxyäthylenmonostearaten und dergleichen, beständige Komplexe bilden, beschränken die Quellung und Lösung von Maisstärke, Kartoffelstärke und sogar auch wachsiges Sorghumstärke auf einen Verkleisterungsbereich von 60°C bis 95°C. Natriumlaurylsulfat hemmt die Hydratation von Maisstärke und Kartoffelstärke unterhalb 85°C, zeigt jedoch bei höheren Temperaturen ein umgekehrtes Verhalten (Dissoziation des Komplexes). Oberflächen-aktive kationische quartäre Ammoniumverbindungen erhöhen entgegen der allgemein gültigen Regel die Hydratation von Maisstärke und wachsiges Sorghumstärke, verringern jedoch die Quellung und Lösung von Kartoffelstärke, vermutlich infolge einer Wechselwirkung mit Phosphatgruppen, außerordentlich stark. Es wurden die Einwirkungen verschiedener Fettsäuren von der Caprylsäure bis zur Arachidinsäure auf Kartoffelstärke untersucht, um einmal den Mechanismus der

Komplexbildung aufzuklären und zum andern den Einfluß der Molekülgröße sowie der Fettsäuremenge auf das Quellvermögen und die Brabender-Viskosität festzustellen.

Über die milde Oxydation von Weizenstärke durch Alkalihypochlorit

J. Schmorak, D. Majzler und M. Lewin, Jerusalem (Israel)

Es wurden kinetische Fragen der milden Oxydation von Weizenstärke durch Natriumhypochlorit im pH-Bereich von 7,5 bis 11,0 untersucht. Bei pH 8,0 scheint die Reaktion sowohl in bezug auf die Stärke als auch im Hinblick auf das Natriumhypochlorit erster Ordnung zu sein. Bei pH 9,0 und 10,0 ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar noch annähernd proportional der Konzentration des Oxydationsmittels, doch scheint die Reaktion komplizierter zu verlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem pH-Wert des oxydierenden Mediums ab. Entsprechend den Werten zahlreicher homogener und rein chemischer Reaktionen liegt die Aktivierungsenergie der Reaktion innerhalb des Bereiches von 21 bis 23 Kcal pro Mol. Im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Stärkesuspension ist die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Stärkelösung um 50% größer.

Die an dem Stärkemolekül stattfindenden Umsetzungen beruhen auf der Bildung von Carboxylgruppen und der Aufspaltung von glucosidischen Bindungen. Ergebnisse, die mit der Ultrazentrifuge erhalten wurden, weisen darauf hin, daß der Abbau lediglich von der Menge des absorbierten Oxydationsmittels bestimmt wird, unabhängig davon, bei welchem pH-Wert die Oxydation stattfindet.

Spezielle Rheologie der Stärke

J. Hofstee, Groningen (Holland)

An Hand eines Stärkemodells wurde eine Arbeitshypothese aufgestellt, nach der das rheologische Verhalten von Stärkekleistern und Stärke-Gelen auf das Bestreben von nativer Stärke, Wasser aufzunehmen, zurückgeführt wird. Es wurde gezeigt, daß diese Arbeitshypothese mit den bisher gesammelten praktischen Erfahrungen gut übereinstimmt. Darüber hinaus wurde dargelegt, wie insbesondere die Struktur des Stärkekornes nach der Verkleisterung die rheologischen Eigenschaften der Stärke mitbestimmt. Der Einfluß der Struktur des Stärkekornes konnte sogar bei den aus den Stärkekleistern erhaltenen Stärkegelen noch deutlich nachgewiesen werden, sofern die Struktur des Stärkekornes durch die vorausgegangene Verkleisterung nicht weitgehend zerstört worden war.

Technologie der Stärke-, Stärkesirup- und Dextrosegewinnung in der Sowjetunion

A. Fritze, Wunstorf/Hannover

Betriebsbesichtigungen gestatteten einen Einblick in die Technologie der Stärke-, Stärkesirup- und Dextrosegewinnung in der Sowjetunion. In einer Anlage zur Herstellung von Pommes frites wurden Kartoffelschälabfälle auf Kartoffelstärke verarbeitet. Eine kombinierte Kartoffelstärke-Spiritus-Anlage konnte in Mitschurinsk unter besonderer Berücksichtigung der Kartoffelstärkegewinnung studiert werden. Auf dem Maisstärkektor wurde über die Maisstärke-, Stärkesirup- und Dextrose-Anlage des Beslan-Kombinats in Ordshonikidsje und über das Arbeitsschema einer sowjetischen Maisstärkefabrik, bei der ein weitgehend geschlossener Prozeß verwendet wird, berichtet.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Bildung einer Doppelverbindung aus Glucose und Natriumchlorid

G. Tegge, Detmold

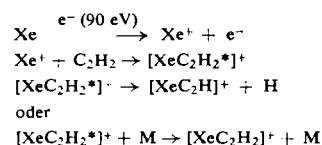
Die zunehmende technische Bedeutung der Gewinnung von Kristallglucose über die Doppelverbindung der Glucose mit Natriumchlorid und deren anschließende Zerlegung war der Anlaß zu einer eingehenden physikalisch-chemischen Unter-

suchung des Kristallisations- und Zerlegungsprozesses. Die Grundlagen für die Deutung der entsprechenden Konzentrations- und Temperaturverhältnisse sind eindeutig durch das Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems Glucose-Natriumchlorid-Wasser gegeben. Die Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 NaCl \cdot H_2O$ ist im Temperaturbereich von 28,5 °C bis 92,5 °C sowohl bei der Lösung als auch bei der Kristallisation stabil. Die Doppelverbindungs-Kristalle werden unterhalb 28,5 °C in kristalline Glucose und gelöstes Natriumchlorid zerlegt.

[VB 584]

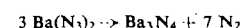
RUNDSCHAU

Ionische Komplexe zwischen Xenon und Acetylen konnten P. S. Rudolph, S. C. Lind und C. E. Melton in der Gasphase nachweisen. C_2H_2 -Xe-Gemische wurden unterhalb 1,3 Torr in der Ionisationskammer eines Massenspektrometers mit 90 eV-Elektronen bestrahlt. Im Massenspektrogramm zeigten sich die Ionen $[XeC_2H_2]^+$ und $[XeC_2H]^+$. Man nimmt folgende Bildungsweise an:



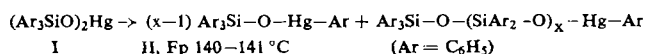
Die anderen Edelgase ergaben keine solchen Komplexe. Dies ist aus der größeren Differenz zwischen den Ionisationspotentialen dieser Edelgase und des Acetylens zu verstehen. / J. chem. Physics 36, 1031 (1962) / -Ko. [Rd 186]

Bariumpernitrid, Ba_3N_4 , und Calciumpernitrid, Ca_3N_4 , stellten Y. Okamoto, J. C. Goswami und W. Brenner durch vorsichtige thermische Zersetzung der Azide dar, z. B.:



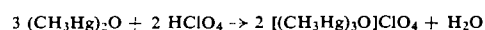
Die Reaktion verläuft unter siedendem Decalin mit mäßiger, unter siedendem Xylol mit geringer Geschwindigkeit. Ba_3N_4 ist ein schwarzes, gegen Luft und Wasser empfindliches Pulver, das nach Röntgenuntersuchungen hexagonale Struktur besitzt. Reaktion mit Wasser gibt Bariumhydroxyd, Ammoniak und Stickstoff. Beim Erhitzen auf 250 bis 300 °C unter Schutzgas zerfällt Ba_3N_4 in Bariumnitrid (Ba_3N_2) und Stickstoff. / 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962, 9 M / -Ko. [Rd 189]

Phenyl-Wanderung von Silicium zu Quecksilber beobachteten A. K. Ghosh, C. E. Hansing, A. I. Stutz und A. G. MacDiarmid. Natriumtriphenylsilanolat und $HgCl_2$ (Molverh. 2:1) ergeben in ätherischer Lösung Bis-triphenylsiloxy-quecksilber (I), das schon bei Zimmertemperatur unter Phenyl-Wanderung in Triphenylsiloxy-quecksilberphenyl (II) übergeht:

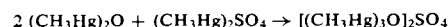


Die Ausbeute an II beträgt bis 34 %. Mit HCl-Gas in Äther entsteht Triphenylsilanol und Phenylquecksilberchlorid. Thermische Zersetzung bei 145 °C liefert unter nochmaliger Phenyl-Wanderung Diphenylquecksilber. / J. chem. Soc. (London) 1962, 403 / -Ko. [Rd 185]

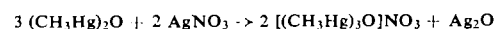
Tris-(methylquecksilber)-oxonium-Salze, $[(CH_3Hg)_3O]^+X^-$, beschreiben D. Grdenić und F. Zado. Man erhält diese Verbindungen 1. durch teilweise Neutralisation von Bis-(methylquecksilber)-oxyd, z. B.



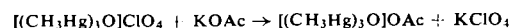
2. aus Bis-(methylquecksilber)-oxyd und Methylquecksilber-Salz, z. B.



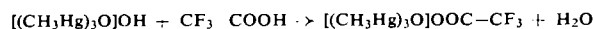
3. aus $(CH_3Hg)_2O$ und $AgNO_3$ in Methanol:



4. aus Tris-(methylquecksilber)-perchlorat durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsalzen, z. B.



und 5. durch Neutralisation von Tris-(trimethylquecksilber)-hydroxyd (dieses ist aus dem Perchlorat und KOH gemäß (4) zugänglich):



J. chem. Soc. (London) 1962, 521 / -Ko. [Rd 184]

Zur Isotopie des Schwefeldioxyds. Die Assoziation beim Schwefeldioxyd, die in der Flüssigkeit und im Gas merklich ist, reicht nach Untersuchungen von K. Clusius, K. Schleich und R. B. Bernstein nicht aus, um merkliche Isotopieeffekte beim Dampfdruck hervorzurufen. Der Dampfdruckvergleich zwischen gewöhnlichem SO_2 und mit ^{18}O markiertem $S^{18}O_2$ ergibt nur einen sehr kleinen Isotopieeffekt. Der Siedepunkt der schweren Molekelsorte liegt 0,021 °C, der Schmelzpunkt 0,027 °C höher; die Verdampfungswärme der schweren Molekelsorte ist um 2,6 cal/Mol größer. / Helv. chim. Acta 45, 252 (1962) / -Ho. [Rd 192]

Einen nichtradikalischen Kettenmechanismus fanden D. C. Olson und D. W. Margerum für den Austausch mehrzähliger Liganden zwischen Metallkomplexen. Beispielsweise verläuft der Ligandenaustausch zwischen Äthylendiamintetraacetatocuprat (II) und Triäthylentetramin-nickel (II) sehr viel schneller als die Dissoziation der beiden Komplexe. Folgender Kettenmechanismus wurde bewiesen: Einleitender Schritt ist die geringfügige Dissoziation eines Komplexes unter Bildung von freien Liganden. Die Kettenfortpflanzung besteht in der raschen Substitution eines komplex gebundenen Liganden durch den freien Liganden. Der Kettenabbruch erfolgt durch Reaktion freier Metall-Ionen mit freien Liganden. / 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962, 37 M / -Ko. [Rd 190]

Die direkte Bestimmung von niedermolekularen Fettsäuren aus einem Fettsäuregemisch gelingt mit der Gas-Flüssigkeitschromatographie nach K. Fukui et al., wenn statt Stearin- und Sebacinsäure, die einen störenden Verdampfungsverlust aufweisen, die Trennsäule mit 1 Teil Dioctylsebacat, 1 Teil Behensäure und dem 3-fachen an „Celite 545“ gefüllt wird (150 °C und 40 ml He/min). Die Bestandteile eines Gemisches aus Wasser, $HCOOH$, CH_3COOH , n-Propionsäure, iso-Buttersäure, n-Buttersäure, iso-Valeriansäure, Crotonsäure, n-Valeriansäure und n-Caprinsäure konnten vollständig voneinander getrennt werden. Verdampfungsverluste an Behensäure zeigten sich auch nach 70 Stunden noch nicht / Japan Analyst 11, 432 (1962) / -Sr. [Rd 227]