

Bestimmung niedriger Acetylgehalte in Stärken durch Ultrarot-Absorptionsmessungen

Von V. Prey, H. Schindlbauer und E. Maday, Wien (Österreich)

Determination of Low Acetyl Contents in Starches by Means of Ultra Red Absorption Measuring. *Determination of the acetyl content of low acetylated starches led unvariably to certain discrepancies of results. This is why a procedure based on quantitative ultra red absorption measuring has been elaborated. This new procedure excludes all known sources of error. The carbonyl oscillation of the acetyl group was measured using KBr pressing technique as preparation method. Measured values were in accordance with those of other methods. Thus, the procedure represents a valuable alternative to all prevailing possibilities of determination.*

(Zusammenfassung siehe Seite 77; Résumé à la page 77)

1. Einleitung

Anlaß dieser Arbeit war eine gewisse Diskrepanz der bei den üblichen analytischen Verfahren zur Bestimmung des Acetylgehaltes niedrig acetylierter Stärken erhaltenen Ergebnisse. Um in solchen Zweifelsfällen eine zusätzliche, von den anderen Verfahren völlig unabhängige Methode zur Verfügung zu haben, wurde ein weiterer Weg zur Bestimmung des Acetylgehaltes gesucht und in der Ultrarot-Spektroskopie gefunden.

2. Das Ultrarot-Verfahren

Vor dem Beginn quantitativer Ultrarot-Absorptionsmessungen müssen die folgenden drei Fragen geklärt werden: 1. Welche charakteristischen Absorptionsbanden stehen für die Messung zur Verfügung? 2. Sind diese Banden unbeeinflusst vom übrigen Spektrum auswertbar? 3. In welcher Form kann oder muß die Probe für die Messung vorliegen — als Lösung, KBr-Preßling oder Film?

Abbildung 1 zeigt die mit Hilfe von KBr-Preßlingen gewonnenen Übersichtsspektren von nativer und acetylierter Stärke (Reibansätze von je 2 mg Probe auf 1000 mg KBr) und schließlich von nativer Stärke in so großer Konzentration wie sie bei den geringen Acetylgehalten der zu erwartenden Proben angewendet werden muß. Für niedrig acetylierte Stärken kommt, wie das Spektrum der einer Durchschnittsprobe acetylierter Stärke entsprechenden nativen Stärke (Reibansatz von 33 mg Probe auf 1000 mg KBr) in Abbildung 1 klar zeigt, als Meßbande für die Acetyl-

gruppe nur die C=O-Valenzschwingung bei 1730 cm^{-1} in Frage, weil die C—O-Einfachschwingung des Esters bei 1225 cm^{-1} von der dort überstarken Absorption des Stärkemoleküls überdeckt wird.

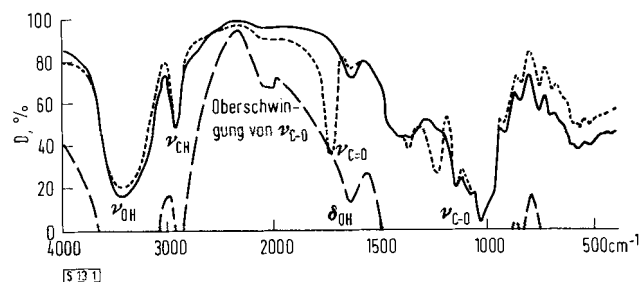


Abbildung 1. Übersichtsspektren von nativen und acetylierten Stärkeproben.

— = native Stärke. Aufnahme mit KBr-Preßling mit 2 mg Probe und 1000 mg KBr; ... = acetylierte Stärke. KBr-Preßling mit 2 mg Probe und 1000 mg KBr; --- = native Stärke. KBr-Preßling mit 33 mg Probe und 1000 mg KBr.

Bei der weiteren Interpretation des Gesamtspektrums erkennt man in unmittelbarer Nachbarschaft der C=O-Meßbande die Bande der HOH-Deformationsschwingung des Wassers bei 1650 cm^{-1} , weiterhin in Richtung höherer Wellenzahlen die bei der notwendigen hohen Stärkekonzentration bei $2060\text{--}2160\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Oberschwingungen der C—O-Valenzschwingungen von 1030 und 1080 cm^{-1} . Die OH- und CH-Valenzschwingungen über und unter 3000 cm^{-1} ergänzen das Bild.

Der Versuch, die hochpolymeren Stärkeproben bei Zimmertemperatur für die Messung in Lösung zu bringen, mißlang

nicht ganz unerwartet. Am geeignetsten erwiesen sich dabei noch Wasser und Dimethylsulfoxid, die bei erhöhter Temperatur (70 °C) kolloide Lösungen liefern. Allerdings haben beide Lösungsmittel den bekannten Nachteil sehr großer Eigenabsorptionen.

Aus diesem Grunde wurde auf die KBr-Preßtechnik übergegangen [1]. Hier war das Problem, die vollkommen homogene Verteilung der im Aufbau körnigen Stärkeproben zu erreichen. Weder durch intensives Aufreiben der Proben per Hand mit Pistill und Reibschale aus Achat noch durch Vibrieren in einer Kugelschwingmühle konnte die für die quantitative Messung unbedingt notwendige homogene Verteilung erzielt werden. Auf diese Schwierigkeit bei Stärke wurde schon mehrfach in der Literatur hingewiesen [2]. Der Nachweis der Inhomogenität wurde durch mikroskopische Betrachtung, bei der noch körnige Strukturen im KBr-Preßling zu erkennen waren, und auch durch Drehen des Preßlings im Probenstrahl, wobei sich jeweils etwas verschiedene Absorptionen ergaben, geliefert.

So wurde auf die dritte Möglichkeit, die Filmmethode, ausgewichen. Eine schwach acetylierte Stärkeprobe (später bestimmter Acetylgehalt ca. 2 %) wurde in destilliertem Wasser bei 70 °C kolloidal gelöst und dann auf eine waagerechte Plexiglasplatte aufgebracht. Da die Oberflächenspannung die Filmfläche immer wieder unregelmäßig zusammenzog, wurden rechteckige Masken aus Neopren auf die Plexiglasfläche aufgelegt, an diese die Lösung durch Randhaftung fixiert und über Nacht getrocknet. Es resultierten klare Filme, die bis auf geringe Interferenzen einwandfreie Spektren lieferten. Dabei bildete sich die Filmfläche gegen die Luft mattiert und gegen die Plexiglasfläche spiegelglatt aus. Für die quantitative Auswertung dieser Filme kam allerdings wegen der Schwierigkeit einer genauen Bestimmung der Filmdicke und der Probenkonzentration nur die Methode des inneren Standards in Frage. Dabei wird der Probe eine Substanz mit gut ausgebildeter, möglichst isoliert gelegener Meßbande zugesetzt und bei bekanntem Gewichtsverhältnis von Probe zu innerem Standard die Absorptionen bzw. die Extinktionen von Probe und innerem Standard gemessen.

Nach dem Beerschen Gesetz gilt bei den jeweiligen Wellenlängen der Meßbanden für die Extinktion der Proben-substanz

$$E_{Pr} = \lambda_{EPr} \cdot c_{Pr} \cdot d$$

und für die Extinktion des inneren Standards

$$E_{St} = \lambda_{ESt} \cdot c_{St} \cdot d.$$

Durch Division der beiden Ausdrücke wird der Extinktionsquotient

$$Q = E_{Pr}/E_{St} = k \cdot c_{Pr}/c_{St}$$

erhalten, wobei $k (= \lambda_{EPr}/\lambda_{ESt})$ eine Konstante ist.

Setzt man nun die Konzentration des Standards gleich 1 (z. B. mg Probe pro 1 mg innerer Standard), dann wird der obige Ausdruck auf $Q = k \cdot c_{Pr}$ reduziert. Der jeweilige Quotient wird dann über eine zuvor zu erstellende Eichkurve mit einer Substanz genau bekannten Acetylgehaltes ermittelt, womit c_{Pr} berechnet werden kann.

Bei dem vorliegenden absorptionsfreien „Fenster“ von 1800 bis 2400 cm^{-1} kamen als innere Standards KCNS [3],

NaN_3 [4], $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3] in Frage, wobei die letzten beiden mehrbandig und daher weniger geeignet waren. Es wurde schließlich das Kaliumrhodanid als innerer Standard gewählt, weil es bereits in den oben erwähnten Arbeiten von Wiberley [3] erprobt worden war. Mit NaN_3 hat es jedoch den gemeinsamen Nachteil, daß seine Meßbande mit den schwachen Oberschwingungsbanden von C—O der Stärke zusammenfällt. Der Versuch, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Natriumnitroprussiat) als inneren Standard zu verwenden, da es eine besonders symmetrische Bande der N—O-Schwingung in dem ganz freien Bereich bei 1940 cm^{-1} zeigt, mißlang wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Bei den mit Kaliumrhodanid hergestellten Filmproben stellte sich aber — besonders bei den verdünnten Ansätzen — heraus, daß der innere Standard nach dem Auftrocknen nicht mehr homogen verteilt, sondern in der Mittelzone angereichert war. Das ließ sich durch streifenweises Durchmessen eines solchen Filmes nachweisen. Einer 10%igen Änderung der Carbonyl-Extinktion und damit der Konzentration an acetylierter Stärke stand dabei eine bis zu 400 % veränderte KCNS-Konzentration gegenüber. Offensichtlich hatte sich das KCNS beim Auftrocknen, das von den beiden Rändern zur Mitte hin erfolgte, in der wäßrigen Restphase angereichert.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeit wurde die folgende Kombination aus Lösungs- und KBr-Preßmethode versucht: Eine geringe Menge (0,1 ml) des zur Filmherstellung verwendeten Ansatzes wurde in vorgeriebenes KBr eingetropft, verrieben und nach Entfernung des Wassers im Trockenschrank bei 110 °C neuerlich verrieben und dann verpreßt. Damit war eine homogene Verteilung des inneren Standards gesichert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde dann dieses Verfahren, erzwungen durch die geringere Wasserlöslichkeit einzelner Proben, dahingehend modifiziert, daß die genau gewogene Stärkeprobe mit 1000 mg KBr zunächst möglichst weitgehend aufgerieben und dann in diese Reibmischung eine sehr verdünnte, definierte KCNS-Lösung eingetropft und ausgewogen wurde. Durch alternierendes Verreiben und

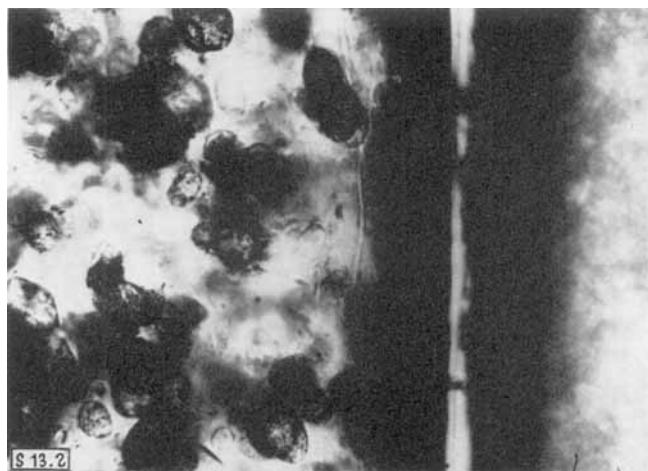


Abbildung 2. Mikroskopische Aufnahme von zwei KBr-Preßlingen; links normale Reibtechnik, rechts mit Verkleisterung mit KCNS-Lösung (je 0,4 mg Kartoffelstärke in 200 mg KBr, Preßlingdurchmesser 11 mm).

Erwärmen wurde eine vollkommene Durchmischung erreicht. Schließlich wurde bei 110 °C zu Ende getrocknet und zum Pressen aufgerieben. Da dieses Vorgehen zu lästigen Verklebungen des Gemisches an der Achatschale und am Pistill führte, wurde in der Folge in einer Polypropylenschale gearbeitet. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Preßlinge zeigten unter dem Mikroskop keine körnigen Strukturen mehr (Abb. 2). Beim Drehen der Preßlinge im Probenstrahl zeigte die Konstanz des Extinktionsquotienten Homogenität im Preßling an. Bei verschiedenen Ansätzen der gleichen Probe variierten die Werte nur geringfügig, so daß dieses Verfahren endlich als geeignet betrachtet werden konnte.

Der nächste Schritt zur Auswertung dieser zunächst noch aussagelosen Extinktionsquotienten war die Erstellung einer Eichkurve mit Hilfe einer definierten Eichsubstanz. Als solche bot sich der durchacetylierte Grundbaustein der Stärke, die Pentaacetylglucose (PAG), an. Da die PAG in Wasser unlöslich ist, wurde sie in Chloroform gelöst, ein bestimmtes Volumen der Lösung in vorgeriebenes KBr eingebracht, unter einem Abzug zur Trockene gerieben, getrocknet und neuerlich verrieben. Desgleichen wurde durch Eintropfen einer wäßrigen Lösung von KCNS in geriebenes KBr und anschließendes Trocknen und Verreiben eine definierte KCNS-KBr-Mischung hergestellt. Diese Art der Vorbereitung war auch wegen der geringen Substanzmengen (0,2–1,2 mg PAG, 0,4 mg KCNS) angezeigt, da deren direkte Einwaage schon an der Grenze der zur Verfügung stehenden Wägegenauigkeit liegt. Durch Zusammenreiben gewogener Teile der beiden Ansätze wurden schließlich die endgültigen Preßmischungen der einzelnen Eichproben erhalten.

Beim Registrieren der so hergestellten Preßlinge zeigte sich aber eine Aufspaltung der KCNS-Bande, die auch durch mehrstündiges Trocknen nicht ganz zu beseitigen war. Abbildung 3 zeigt die Verhältnisse in zeitlicher Abfolge mit gedehnter Abszisse. Auch bei dem nochmaligen Versuch, einen Preßling über reine Reibansätze von KCNS/KBr und PAG/KBr unter Vermeidung von Lösungen herzustellen, trat die Aufspaltung der Standardbande auf. Da nun aber

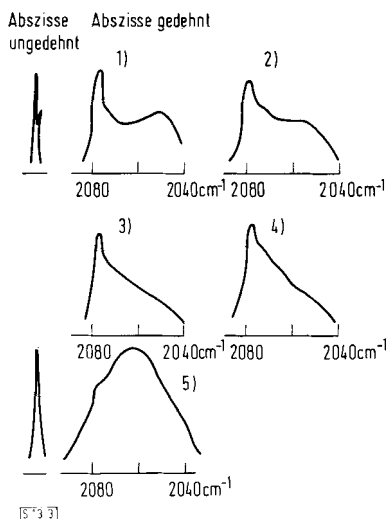


Abbildung 3. Aufspaltung der KCNS-Bande und Beseitigung dieser Aufspaltung durch Zugabe von Stärke. Abszisse gedehnt. Bei 110 °C:
2) nach 8 min; 3) nach 30 min; 4) nach 2 Std.; 5) Idealpeak nach Zusatz von Stärke.

die mit Industrieproben hergestellten Preßlinge diese Erscheinung nicht zeigten, wurde versucht, sie bei den Eichproben durch Zusatz von Stärke zum KCNS-Anteil zu beseitigen, was daneben auch den Vorteil mit sich brachte, daß das Eichsystem dem Probensystem ähnlicher wurde.

So wurden dem KCNS-Teil des Preßlings 20 mg Kartoffelstärke zugegeben, und damit konnte nun tatsächlich die Aufspaltung der KCNS-Bande vermieden werden. Allerdings zeigten die ersten Eichkurvenwerte keinen linearen Verlauf des Extinktionsquotienten mit dem Acetylgehalt. Es traten immer wieder Fehlwerte auf, Werte mit wesentlich niedrigerem Acetylgehalt als zu erwarten gewesen wäre. Erst als beide Komponenten des Preßlings, also sowohl der KCNS- als auch der PAG-Teil mit je 10 mg Stärke angesetzt wurden, waren beide Störungen beseitigt. Tabelle 1

Tabelle 1. Zahlenwerte der Eichkurve.

ml Lösung PAG/CHCl ₃	mg PAG	mg CH ₃ CO	$Q = E_{CO}/E_{St}$
1	0,2	0,1102	0,42
2	0,4	0,2205	0,93
3	0,6	0,3307	1,40
4	0,8	0,4410	1,93
5	1,0	0,5512	2,30
6	1,2	0,6614	2,70

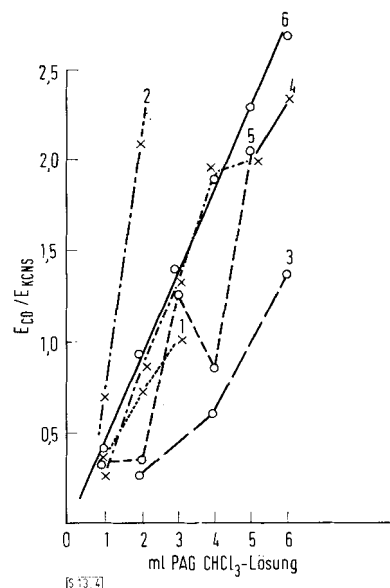


Abbildung 4. Eichkurvenversuche mit PAG.
1 = Eintropfen der PAG/CHCl₃-Lösung in die vorbereitete KCNS/KBr-Mischung (Aufspaltung der Standardbande); 2 = Zusammenreiben reiner Reibansätze von PAG/KBr und KCNS/KBr ohne Lösungsvermittlung (Aufspaltung der Standardbande); 3, 4 und 5 = Zusatz von 20 mg Stärke zur KCNS-Komponente, getrennte Herstellung der beiden Komponenten und anschließendes Zusammenreiben (Auftreten diverser Fehlwerte); 6 = Stärkezusatz auf beide Komponenten ausgedehnt, je 10 mg Stärke auf PAG/KBr und KCNS/KBr (endgültige Eichkurve).

und Abbildung 4 geben einen Überblick über die sechs Eichkurvenversuche, wobei jeder Preßling im Ansatz konstant 0,4 mg KCNS enthält. Abbildung 5 zeigt die so mit PAG erhaltene Eichkurve, umgerechnet auf 1 mg KCNS, wie es für das Verfahren mit direkter Zugabe von wäßriger KCNS-Lösung am günstigsten ist.

Zur Ausmessung der Extinktionen wurde das Grundlinienverfahren von Wright [5] benutzt. Die Grundlinien wurden dabei nach vielen Vorversuchen so gezogen, daß die resultierenden Extinktionsquotienten bestmögliche Übereinstimmung mit gut auskompensierten Aufnahmen zeigten, die

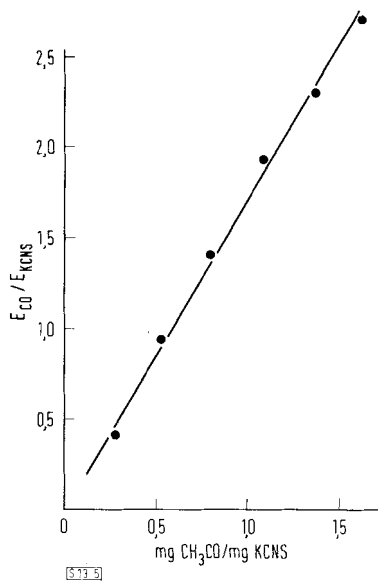


Abbildung 5: Eichkurve mit PAG, bezogen auf 1 mg KCNS.

durch Einbringen eines reinen Stärkepreßlings in den Vergleichsstrahl und nach Spülen des Gerätes mit wasserfreier Luft erhalten wurden. Diese Kompensation gelingt nicht leicht, da sowohl die Stärke als auch das Wasser gleichzeitig mit einem Preßling auskompensiert werden müssen.

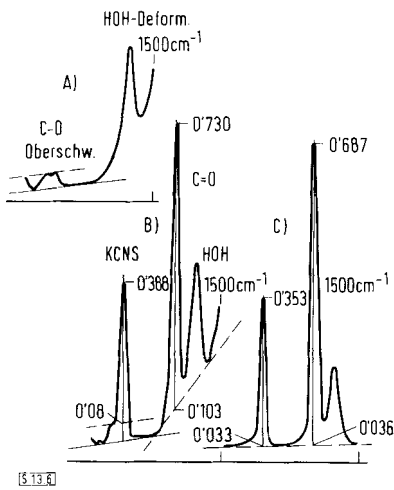


Abbildung 6: Aufnahmen von KBr-Preßlingen in Extinktionseinstellung von nativer Stärke (A) und schwach acetylierter Stärke (B: unkompensiert; C: Stärke und H₂O möglichst kompensiert); — — — = Grundlinie.

Abbildung 6 zeigt neben der Aufnahme eines reinen Stärkepreßlings (A) die Aufnahme eines unkompensierten (B) und eines kompensierten Stärke+H₂O-Preßlings (C) von acetylierter Stärke mit KCNS-Zusatz mit den Grundlinien. Spitzen- und Basiswerte der jeweiligen Extinktionen wurden dabei mit der Lupe abgelesen und dann subtrahiert.

Durch die mit den PAG-Stärkeproben erstellte Eichkurve konnten nun die Industrieproben, die in zwei vollkommen getrennten Ansätzen bestimmt wurden, ausgewertet werden.

Tabelle 2. Bestimmung des Acetylgruppengehaltes acetylierter Stärken in Gewichtsprozenten.

	1. Ansatz nach dem UR-Verfahren	2. Ansatz	Verseifung b. Zimmertemp.	Kolori- metrie
Probe 1	0,61	0,55	0,62	0,59
Probe 2	0,62	0,62	0,73	0,76
Probe 3	0,77	0,75	0,81	0,88
Probe 4	0,85	0,80	0,83	0,94
Probe 5	1,10	1,14	1,24	1,20
Probe 6	1,96	1,88	1,54	2,10

In Tabelle 2 werden sie gegenübergestellt und gleichzeitig mit den Werten verglichen, die nach den beiden damit am besten übereinstimmenden anderen Methoden erhalten wurden. Dabei handelt es sich um die Verseifungsmethode mit NaOH bei Zimmertemperatur, wie sie Whistler [6] referiert, und die kolorimetrische Bestimmung nach McComb [7], die mit einem gefärbten Komplex aus Acetohydroxamsäure und Ferri-Ion arbeitet. Bei allen angeführten Proben handelte es sich um acetylierte Kartoffelstärken.

3. Experimentelles

3.1. Spektroskopische Methode (endgültige Arbeitsvorschrift)

Die eingewogenen Proben (bei den oben angeführten Proben lagen die Stärkeeinwaagen zwischen 20 und 56 mg) werden mit 1000 mg KBr in der Achatschale feinst verrieben, wobei sich ein Vorreiben der Stärkeproben zuerst allein und dann mit einem kleinen Teil des KBr als vorteilhaft erweist. Die Reibmischung wird dann in eine Polypropylen-schale übergeführt und dort mit einer genau gewogenen Menge KCNS-Lösung (etwa 0,5 g einer Lösung von 0,8 g KCNS in 1000 ml dest. Wasser) versetzt, verrieben, möglichst großflächig auf der Gefäßwand verteilt und dann durch mehrmaliges Einbringen in den Trockenschrank (110 °C) mit nachfolgendem Verreiben getrocknet. Nach Rückführung in die Achatschale wird die Probe feinst zu Ende gerieben und dann 1 Std. bei 110 °C getrocknet.

Darauf kann die Mischung mit Preßwerkzeug und hydraulischer Presse (angewandter Preßdruck 30 t) nach vorherigem und weiterem Evakuieren des Preßgutes mit einer Ölpumpe (3 Torr) zu Scheibchen von 25 mm Durchmesser verpreßt werden. Dabei bewährt es sich, vor dem eigentlichen Pressen mit einem konkav eingeschliffenen Vorstempel unter sanftem Hin- und Herdrehen das Preßgut schwach kegelig vorzuformen. Bei den zur Verfügung stehenden Drucken entstehen sonst leicht matte Flecken in den Preßlingen, die offenbar von der noch immer etwas verschiedenen hohen Pulverschicht am Rande und der nicht allzu großen „Liquidität“ des KBr bei diesen Drucken herrühren dürften.

Registriert wurden die Preßlinge mit dem IR 12-Gerät der Fa. Beckman, und zwar in Extinktionseinstellung. Es wurden folgende Registrierbedingungen gewählt:

Registriereschwindigkeit: 80 cm⁻¹ pro min; — Verstärkung: 3 %; — Period: 8; — Spaltprogramm: Selected mit geometrischen Spaltbreiten von 0,38 mm für 1730 cm⁻¹ und 0,84 mm für 2050 cm⁻¹; — Papiervorschubübersetzung: 105/21, entsprechend einer Raffung auf 250 cm⁻¹ pro Zoll.

Weitere optische Verhältnisse:

Banden- maximum	Halb- werts- breite	geom. Spalt- breite	rez. Disp.	spektr. Spalt- breite	Verh.*
1730 cm ⁻¹	30 cm ⁻¹	0,38 mm	5,9 cm ⁻¹ /mm	2,24 cm ⁻¹	13,4/1
2050 cm ⁻¹	40 cm ⁻¹	0,84 mm	2,0 cm ⁻¹ /mm	1,68 cm ⁻¹	23,8/1

* Verhältnis der Halbwertsbreite der Bande zur spektralen Spaltbreite.

Mit dem Verhältnis von Halbwertsbreite der Bande zur spektralen Spaltbreite von 13,4:1 bzw. 23,8:1 sind gute Registrierbedingungen gegeben. Bei den erwähnten Kompensationsaufnahmen mit Spülung wurde die Spaltbreite verdoppelt, so daß das Verhältnis von Halbwertsbreite zu spektraler Spaltbreite auf 6,7:1 sank. Die Ergebnisse differierten aber nur geringfügig.

Bezüglich der Preßlinge sei noch erwähnt, daß sie trocken aufbewahrt ohne jede Änderung des Meßergebnisses monatelang haltbar sind. Auch ein Beständigkeitstest durch erneutes Aufreiben, Zufügen eines Überschusses von Wasser, Trocknen und neuerliches Verpressen verlief unter Konstanz des Extinktionsquotienten der Probe.

3.2. Verseifungsmethode nach Whistler [6], variiert

Bei der Verseifungsmethode mit NaOH bei Zimmertemperatur wurden 5 g feinpulvriges Probenmaterial in einem 250 ml-Erlenmeyerkolben mit 50 ml dest. Wasser und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und zunächst mit 0,5-N NaOH-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Darauf wurden 25 ml 0,5-N NaOH-Lösung zugesetzt, der Erlenmeyerkolben mit einem Gummistopfen gut verschlossen und 30 min mit einem Magnetrührer unter zeitweisem zusätzlichem Durchschütteln des Kolbens intensiv gerührt. Trat nach dem Zusatz der Lauge Gelieren ein, so wurde mit weiterem Wasser verdünnt. Nach Beendigung des Rührens wurden Stopfen und Kolbenwand mit dest. Wasser abgespült und mit 0,5-N HCl bis zum Verschwinden der Farbe titriert.

3.3. Kolorimetrische Methode [7]

Bei der kolorimetrischen Methode wurde 1 g Probe (oder weniger) in einem Becherglas mit einer Lösung von 0,94 g NH₂OH · HCl in 25 ml Wasser versetzt und mit einem Magnetrührer durchgerührt. Darauf wurden 25 ml Natronlauge (hergestellt durch Auflösen von 9,4 g NaOH in 100 ml dest. Wasser) innerhalb von 15 min zugetropft, wobei die Lösung meist nach 5 min klar wurde. 2 ml dieser Lösung wurden in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert, mit je 5 ml dest. Wasser und 5 ml perchlorsaurem Methanol versetzt und schließlich mit perchlorsaurer Ferriperchloratlösung auf 25 ml aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von der dabei erhaltenen trüben Lösung wurde durch Filtrieren (am besten mit einer Filterspritze über ein Papierfilter der Porenweite 0,8 µ) 10 ml klares Filtrat gewonnen und im Kolorimeter vermessen. An Hand einer Eichkurve, die mit PAG aufgestellt wurde, konnten die Ergebnisse dann ausgewertet werden.

4. Diskussion

Es wurde ein Verfahren zur Bestimmung des Acetylgehaltes niedrig acetylierter Stärken mit Hilfe quantitativer Ultra-

rot-Absorptionsmessungen erarbeitet, bei dem alle bisher aufgetretenen Störungen beseitigt werden konnten, so daß nunmehr eine störungsfrei funktionierende spektroskopische Bestimmungsmethode vorliegt. Als Meßbande dient die Carbonyl-Schwingung der Acetylgruppe, als Präparationsmethode die KBr-Preßtechnik. Das schwierige Problem der Homogenisierung des zu pressenden Gemisches konnte durch Zusatz von Wasser, das gleichzeitig Kaliumrhodanid als inneren Standard enthält, anschließende Verkleisterung und Trocknung bei 110 °C gelöst werden. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit der Verseifungsmethode bei Zimmertemperatur [6] und der kolorimetrischen Methode [7] und stellen damit eine wertvolle Alternative zu den bisherigen Bestimmungsverfahren dar. Mit allen anderen Methoden zur Bestimmung des Acetylgruppengehaltes niedrig acetylierter Stärken konnten wir keine so gute Übereinstimmung erzielen.

Zusammenfassung

Bei der Bestimmung des Acetylgehaltes niedrig acetylierter Stärken ergaben sich stets gewisse Diskrepanzen der Ergebnisse. Aus diesem Grunde wurde ein auf der quantitativen Ultrarot-Absorptionsmessung beruhendes Verfahren erarbeitet, das alle bisher auftretenden Störungen ausschließt. Gemessen wurde die Carbonyl-Schwingung der Acetylgruppe. Dabei diente die KBr-Preßtechnik als Präparationsmethode. Die Meßwerte zeigen gute Übereinstimmung mit denen anderer Methoden. Das Verfahren stellt somit eine wertvolle Alternative zu den bisherigen Bestimmungsmöglichkeiten dar.

Résumé

Détermination des faibles teneurs en acétyl dans l'amidon par mesure d'absorption dans l'infrarouge. La détermination de la teneur en acétyl des amidons faiblement acétylés a toujours montré une certaine variation des résultats. Pour cette raison une méthode par mesure quantitative d'absorption dans l'infrarouge a été mise au point qui élimine toutes les perturbations. On a mesuré les vibrations du carbonyl du groupement acétyl, et la méthode de pastilles de KBr est utilisée pour la préparation. Les mesures montrent une bonne concordance avec celles d'autres méthodes, et le procédé peut être considéré comme un autre moyen précieux par rapport aux techniques existantes.

Literaturnachweis

- [1] Schiedt, U., und H. Reinwein: Z. Naturforsch. 7 b (1952), 270. Stimson, M. M., und M. J. O'Donnel: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952), 1805.
- [2] van der Bij, J. R., und W. F. Vogel: Stärke 14 (1962), 113.
- [3] Wiberley, S. E.: Analytic. Chem. 29 (1957), 210.
- [4] Fraser, R. T.: Analytic. Chem. 31 (1959), 1602.
- [5] Wright, N.: Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 13 (1941), 1.
- [6] Whistler, R. L.: „Starch“, Vol II, 610. Academic Press, 1967.
- [7] McComb, E. A., und R. M. McCready: Analytic. Chem. 29 (1957), 819.

Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. V. Prey, Doz. Dr. H. Schindlbauer und E. Maday, Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien, A-1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich).

(Eingegangen: 27. Oktober 1972).