

Die Dextrin-Fraktion ist durch selektive Vergärung direkt bestimmbar. Die für 2 Gärmethoden gefundenen Dextrin-Werte werden mit der Umrechnung der *Bleyer-Sicherischen* Analyse nach *Tryller* verglichen; die Vergärungen liefern durchweg höhere Dextrin-Werte und niedrigere Polymerisationsgrade der Dextrine. Insgesamt liegen diese Polymerisationsgrade überraschend niedrig (zwischen 4 und 9 Einheiten); der Abbau höherer Polymerisationsgrade scheint mit dem Konversionsgrad des Sirups parallel zu gehen.

Der Sirupanalyse fehlt noch eine absolute Basis der Bestimmung, auf die die Gesamtanalyse aufgebaut werden könnte. Die üblichen Analysenergebnisse haben nur den Wert von Vergleichszahlen.

**M. LUBIENIECKA-von SCHELHORN, München:** *Hemmung und Absterben von Mikroorganismen unter der Wirkung von Konservierungsmitteln.*

Die Wirkung chemischer Konservierungsmittel auf die in Lebensmitteln vorhandenen Mikroorganismen ist je nach der Menge der mikrobiologisch wirksamen Substanz verschieden.

Bei hohen Konzentrationen von Konservierungsmitteln sterben kurzfristig alle vorhandenen Mikroorganismen (in Minuten). Der zeitliche Verlauf des Absterbens einzelliger Mikroorganismen entspricht dem des Absterbens unter der Wirkung anderer tödlicher Gifte und den Gesetzmäßigkeiten monomolekularer Reaktionen. Steigende Temperatur wirkt beschleunigend.

Bei etwas niedrigeren Konzentrationen können ebenfalls alle vorhandenen Mikroorganismen sterben. Dieser Vorgang verläuft aber langsamer, je nach Menge der vorhandenen mikrobiologisch wirksamen Substanz in Stunden, Tagen oder Wochen. Der Logarithmus der Keimzahl verringert sich bei diesem langfristigen Absterben nicht immer proportional mit der Zeit, der Abfall der Keimzahl kann sich verlangsamen. Dies kann besonders bei sehr geringen Konservierungsmittelkonzentrationen beobachtet werden. Dies deutet auf verschieden resistente Individuen innerhalb des als Versuchsmaterial dienenden Klons.

Diejenige Wirkung, die bisher als die typische für Konservierungsmittel angesehen wurde, nämlich die auf die Dauer nur auf Vermehrungshemmung gerichtete 'statische', wurde überhaupt nicht beobachtet und dürfte als Dauerzustand nicht realisierbar sein. Dagegen kann das Erscheinungsbild einer 'statischen' Wirkung vorübergehend bei verzögerter Vermehrung auftreten.

Das verschiedene Verhalten der Mikroben je nach Menge des Konservierungsmittels legt die Annahme nahe, daß bei verschiedener Konzentration ein und desselben Konservierungsmittels unterschiedliche zellphysiologische Vorgänge stattfinden.

**L. von GAVEL, München-Weihenstephan:** *Über das Entstehen von Stockflecken auf Butter unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses des Verpackungsmaterials.*

Auch in guter Butter und in guten Einwicklern können gewöhnlich mit geeigneten Kulturmethoden Schimmelpilze nachgewiesen werden. Stockflecken treten nur unter bestimmten Bedingungen auf, denn nur ein Teil der vorhandenen Pilzsporen keimt unter den in Butter vorliegenden Verhältnissen aus. Weiter: Die Schimmelpilzkolonien bilden nur in einem bestimmten Entwicklungszustand das Pigment aus. Deshalb ist die Feuchtigkeit entscheidend. In trockener Atmosphäre läßt sich trotz des hohen Wassergehaltes der Butter durch künstliche Infektion keine Fleckenbildung erreichen. Bei Stockflecken in größeren Kartonpackungen von Butterstücken sind erfahrungsgemäß die in der Mitte liegenden, vor Verdunstungsverlusten geschützten Stücke am meisten befallen.

Zur Stockfleckenbildung müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: a) die Butter muß überlagert sein; b) die Feuchtigkeitsverhältnisse müssen für das Auskeimen der Sporen und Wachsen der Pilze besonders günstig sein.

Günstige Feuchtigkeitsverhältnisse herrschen bei dampfdichter Verpackung, wenn in den wandnahen Schichten Luftlunker verbleiben, vor allem, wenn durch Kondensations- bzw. Sublimationserscheinungen dort freies Wasser auftritt. Bei dampfdurchlässiger Verpackung kann dagegen durch Verdunstung großflächige 'Kantenbildung' auftreten. Daß Stockfleckenbildung auf stärkere Infektionen beim Butterungs- und Verarbeitungsvorgang zurückzuführen wäre, konnte nicht bestätigt werden. Bei einem Versuch mit unterschiedlichen Buttersorten und bei verschieden langer Gefrierlagerung zeigte keine der Proben innerhalb der üblichen Umlaufzeit nach dem Auftauen Stockfleckenbildung, sondern erst nach längerer Überlagerung. Verpackungsmaterial ist also nicht als Primärursache anzusehen. Gefährlich ist nur, wenn das Verpackungsmaterial in der Molkerei so feucht lagert, daß das Auskeimen von Sporen bereits vor dem Abpacken eingesetzt hat.

H. [VB 425]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen

Gelsenkirchen am 24. Oktober 1962

**J. EISENBRAND, Saarbrücken:** *Neuere Meßtechnik bei Fluoreszenzuntersuchungen und ihre Anwendung in der Lebensmittelchemie.*

Zur fluorimetrischen Bestimmung eignen sich u. a.: Thallium, Zink, Uran, Adrenalin, Porphyrin, Vitamin B<sub>1</sub>, Chininsulfat, Benzpyren, Anthracen, Fluorescein, oxypyren-trisulfosaures Natrium und Hydrastinin. Vortr. verwendet zur Fluorimetrie ein Pulfrich-Photometer mit Trübungsmesser und Fluoreszenzstandards und bestimmt Vitamin B<sub>1</sub> als Thiochrom in einem Konzentrationsbereich von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> g/cm<sup>3</sup>. Hohe Fluoreszenzintensitäten wurden nicht durch Eindrehen der Trommel auf der Standardseite, sondern auf der Lösungsmittelseite gemessen, während die Trommel auf der Standardseite auf 100 eingestellt war. Der relative Fehler betrug nur wenige Prozent. Frische Weizenkeimlinge enthielten 40 γ/g, erhitze 30 γ/g, Vitamin-Nährpräparate 14 bis 18 γ/g. Raffiniertes Maiskeimlingsöl war frei von Vitamin B<sub>1</sub>.

**A. BRÜNING, Münster i.W.:** *Über Fluoreszenzuntersuchungen in der gerichtlichen Chemie. Nachweis und Bestimmung des Persedons* (Korreferat zu oben).

Fluoreszenzuntersuchungen leisten gute Dienste bei der Spurensuche. Rasurstellen von Eisen-Gallustinten, aber nicht von Anilintinten, lassen sich unter der Quarzlampe auffinden. Bei festen Körpern ist die Fluoreszenz ein Oberflächenphänomen, das sich mit Änderungen der Oberfläche ändert, ohne unbedingt eine andere stoffliche Zusammensetzung anzeigen zu müssen. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung eignen sich die Fluoreszenzmethoden in der gerichtlichen Chemie nur in bestimmten Einzelfällen, beispielsweise bei der Bestimmung des Schlafmittels Persedon (2,4-Dioxy-3,3-diäthyl-tetrahydropyridin). Persedon zeigt nach *Kubli* und *Schmid* in wässriger oder alkalischer Lösung auf Zusatz von Alkali leuchtend blaue Fluoreszenz, die durch NH<sub>2</sub>OH ausgelöscht wird. Durch Messung der Fluoreszenz vor und nach Zusatz des NH<sub>2</sub>OH ist quantitative Bestimmung möglich. Persedon wird im Körper rasch und weitgehend abgebaut. Im Harn werden binnen 3–6 h durchschnittlich nur 4, höchstens 10 % der Dosis wiedergefunden.

**A. GRÜNE, Velbert:** *Die Papierchromatographie und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Lebensmittelchemie.*

*Consden, Gordon* und *Martin* trennten die Aminosäuren eines Wollhydrolysats erstmals papierchromatographisch. Speziell für die Lebensmittelchemie liegen Arbeiten zahlreicher Autoren über Eiweiß-Untersuchungen vor. Als Entwicklungsmittel wird vorwiegend Ninhydrin benutzt. Von *Jaenicke* sind die Zucker in Form ihrer Borsäurekomplexe elektrophoretisch getrennt worden. *Täufel* und *Reiss* haben bei Untersuchungen von Honigen verschiedener Trachtenquellen die Zucker mit Anilinchlorid sichtbar gemacht, wobei Aldopentosen rote, Aldohexosen und Desoxy-zucker grüne bis braune Farbtonungen ergaben. Carotin und Anatto wurden neben Buttergelb chromatographisch von *Diemair* nachgewiesen, während *Bergner* und *Sperlich* Vanillin, Äthylvanillin, Piperonal und Cumarin trennen konnten. Von *Kaufmann* und Mitarbeitern liegen Veröffentlichungen über Fettuntersuchungen vor. Über die Trennung von Süßstoffen, von Eiweißbindemitteln, von Konservierungsmitteln und von Mitteln zur Mehlebleichung liegen noch keine Arbeiten vor. Die Möglichkeiten der Papierchromatographie erscheinen daher auch in der Lebensmittelchemie noch nicht erschöpft.

**O. WINDHAUSEN, Münster i.W.:** *Begriffsbestimmungen über Buchweizenmehle und ihren Schalengehalt.*

Buchweizenmehl wird heute noch in kleinen Landmühlen, die hierzu noch einen besonderen Buchweizengang haben, aber auch schon in Großmühlen hergestellt. Im Handel findet man Buchweizenmehle mit sehr unterschiedlichem Schalengehalt. Die Schalen schmecken bitter, sind unverdaulich und können durch Bestimmung der Rohfaser erfaßt werden. Aus den Befunden an 132 Proben des Handels kann geschlossen werden, daß Buchweizenmehle, die mehr als 2,5 % Rohfaser enthalten, mehr Schalenanteile besitzen, als technisch unvermeidbar ist, und deshalb beanstandet werden können.

**R. ILLIES, Köln:** *Über Stärkesirup.*

Stärkesirupe sind farblose bis braune, meist klare eingedickte wässrige Lösungen der hydrolytischen Spaltprodukte der Stärke und enthalten Dextrin, Maltose und Glucose, niemals aber

Saccharose, Invertzucker und Fructose, wodurch sie sich von den anderen Sirupen unterscheiden. Als Rohstoffe werden die billigen Stärkesorten, früher Kartoffelstärke, heute meist Mais- und Milostärke verwendet. Hydrolysiert wird mit Diastase oder mit Säure. Letztere gestattet, das Verhältnis von Dextrin, Maltose und Glucose im fertigen Erzeugnis weitgehend zu variieren. Handelsübliche Sorten sind der Bonbonsirup (Spez. Gew. 1,44, ca. 85 % Trockenmasse, 32–36 % reduzierende Zucker, als Glucose berechnet) und der Kapillärsirup (Spez. Gew. 14,41 ca. 82 % Trockenmasse, 32–45 % reduzierende Zucker), daneben noch Spezialsorten. Von früher her gebräuchliche Benennungen, wie „Glucose“, „Maltose“, sind unzutreffend und sollten aufgegeben werden. Für den jeweiligen Zweck müssen die Stärkesirupsorten ausgewählt werden. Die Süßwarenindustrie bevorzugt Dextrinreiche Sirupe, weil die Dextrine das Auskristallisieren der Saccharose verhindern. Stärkesirupe mit viel Glucose und Maltose würden hingegen klebrige Bonbons liefern, ebenso Stärkesirupe mit freier Säure, weil diese die Saccharose invertiert. Die Spirituosenindustrie benötigt zum Verdicken der Liköre jedoch Dextrin-arme Sirupe, weil die Dextrine durch Alkohol fällbar sind. Die Marmeladenindustrie verarbeitet Stärkesirup, um eine zu sehr vortretende Süße wegen des notwendigen hohen Zuckergehaltes herabzusetzen. Auch wird der Glanz und die Streichbarkeit der Marmelade verbessert. Der Stärkesirupzusatz ist jedoch gesetzlich begrenzt. In der Bäckerei wird Stärkesirup als Zuckersparer benutzt, außerdem fördert der Gehalt an Glucose und Maltose die Gärung der Hefe und die Dextrine geben dem Backwerk eine besonders gute Bräune.

A. ROTSCH, Detmold: *Aktuelle lebensmittelrechtliche Probleme bei Mehl und Backwaren.*

Die Untersuchung und Begutachtung von Mehl, Brot und Backwaren ist z. Zt. schwierig, weil die gesetzlichen Bestimmungen unklar und lückenhaft geworden sind. Es gibt keine Rechtsvorschrift über den Wassergehalt von Mehl und Brot, ausgenommen für Knäkebrot, und es fehlen bundeseinheitliche Festsetzungen für Spezialbrote. Für Buttergebäck wird allgemein anerkannt, daß dieses keine anderen Fette als Butter enthalten darf, aber bei Buttercreme vertreten die Konditoren jetzt die Auffassung, daß der Zusatz von Hartfetten bis zu 25 % des Gesamtfettes aus technischen Gründen notwendig sein soll. Weitere Probleme betreffen die Bleichung und chemische Behandlung von Mehl sowie die Konservierung und künstliche Färbung von Backwaren.

St. [VB 438]

## Rundschau

**Die Bestimmung von Cyaniden in Schornsteingas und Abwasser** gelingt F. B. Fisher und J. S. Brown mittels Natriumpikrat colorimetrisch. Aus Gas wird HCN durch Absorption in Alkalilauge angereichert. Diese Lauge bzw. die Abwasserprobe, die 1–5 mg Cyanid enthalten soll, wird in einer Destillationsapparatur mit 2 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Methylrot angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Kühlerablaufrohr taucht in 25 ml 1 m Nodalösung. Wenn das Volumen des Destillats 75 ml beträgt, wird es in einen 100 ml Meßkolben übergeführt. Nach Auffüllen pipettiert man 10 ml in einen trockenen 100 ml Meßkolben (nimmt man bei höheren HCN-Gehalten weniger, so gibt man so viel 0,25 m Nodalösung zu, daß das Volumen 10 ml beträgt), gibt 5 ml 1proz. Pikrinsäure-Lösung zu und taucht den Kolben sofort für 5 min in siedendes Wasser, dann wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt, gemischt und unter fließendem Wasser gekühlt. Man füllt wieder zur Marke auf und mißt bei 520 mμ, einer Spaltbreite des Monochromators von 0,02 mm in 1 cm Küvetten. Die Färbung ist 30 h beständig, Genauigkeit ± 2 %. Sulfite werden durch Zugabe eines großen Überschusses von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zur alkalischen Probe unmittelbar vor der Destillation zu Sulfat oxydiert. Bei anwesenden Sulfiden wird die Probe vor der Destillation unter Kühlung im Eisbad mit 4 m HCl bis zum pH 2 titriert und dann so viel gesättigte Bleiacetat-Lösung zugegeben, daß der pH der Lösung 3–4 beträgt. Größere Mengen von Aceton und Formaldehyd stören. (Analyt. Chemistry 24, 1440–1444 [1952]). —Bd. (767)

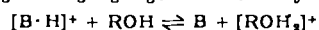
**Zirkon-Bestimmung.** Die rote, schwerlösliche Verbindung von Zirkon mit m-Azo-β-Naphtholmandelsäure (I) wird von R. H. Oesper, R. A. Dunleavy und J. J. Klingenberg zur schnellen Bestimmung kleiner Mengen Zirkon verwendet. Je 0,05 ml der Reagenslösung (Methanol mit I gesättigt) und der 2 n salzsauren Probelösung, die 1–10 μg Zr enthalten kann, werden nacheinander auf ein Stück Tüfelpapier definierter Oberfläche gebracht, das sich in einem Gooch-Tiegel befindet. Nach 15 min wird die

## Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/Lahn

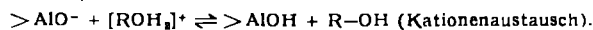
am 21. November 1952

R. STROHECKER, Gelsenkirchen: *Aluminiumoxyd als Ionenaustauscher zur Alkaloid-Bestimmung.*

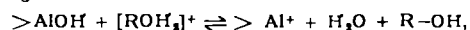
Es wurden die Eigenschaften der im Handel befindlichen Aluminiumoxyd-Präparate (anhydr. puriss. Merck, Merck stand. nach Brockmann, Woelm basisch (kationotrop), Woelm alkalifrei, annähernd neutral, und Woelm sauer (anionotrop)) näher beschrieben. Das Verhalten von wäßrigen oder methanolischen Lösungen der Hydrochloride von Chinin, Papaverin, Narcotin, Codein, Atropin und Morphin wurde insbesondere an den Woelmschen Aluminiumoxyden untersucht. Während die Salze schwächerer Basen wie des Papaverins, Narcotins und Codeins in wäßriger und in methanolischer Lösung sowohl am Aluminiumoxyd „Woelm basisch“ als auch an „Woelm alkalifrei“ zerlegt werden, so daß die freie Base entweder auf der Säule abgeschieden wird oder im Filtrat erscheint, ist bei den stärkeren Basen Chinin und Atropin am neutralen Oxyd in wäßriger Lösung keine Zerlegung mehr festzustellen, wohl aber in methanolischer Lösung. Man kann den Eintritt oder das Ausbleiben einer Zerlegung des Alkaloidsalzes auf die jeweilige Ausgangslage des Solvolysegleichgewichtes



zurückführen, wobei die Lage des Gleichgewichtes von der Basenstärke des Alkaloids einerseits und des Lösungsmittels (Wasser, Methanol) andererseits abhängt. Die bei Hydrolyse entstehenden [ROH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ionen verdrängen zunächst permutoid gebundenes Na (am bas. Oxyd), bei sehr schwachen Basen auch das schwerer verdrängbare, permutoid gebundene Ca (Aluminiumoxyd „Woelm alkalifrei“).



Sie können aber auch mit >AlOH-Gruppen unter Anionenaustausch reagieren



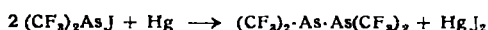
wobei Cl<sup>-</sup> als Gegenion zurückgelassen wird.

Morphin wird in absolut methanolischer Lösung auf Säulen von Aluminiumoxyd „Woelm basisch“ fixiert, wodurch es sich von anderen Opiumalkaloiden unterscheidet, die im methanolischen Filtrat gefunden werden. Auf Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens ist eine quantitative Bestimmung des Morphiums in Opium möglich.

R. S. [VB 431]

Flüssigkeit abgesaugt und das Tüfelpapier 5 min bei 60 °C getrocknet. Der Reagensüberschuß wird durch 5 min langes Baden in 50 ml heißem Methanol entfernt, dann das Papier mit 50 ml warmem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die vorhandene Zirkon-Menge wird durch Vergleich der erhaltenen Färbung mit einer in gleicher Weise hergestellten Standardreihe auf 0,25 μg genau geschätzt. Je 100 μg Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Ca, Bi, Sb, Ce, Th, Ti, Cr, Cd, Mg stören nicht, mehr als 5 μg V (V) stört. Die Darstellungsvorschrift für das Reagens wird mitgeteilt. (Analyt. Chemistry 24, 1492–1494 [1952]). —Bd. (768)

**Trifluor-Verbindungen des Arsens** stellten G. R. A. Brandt und R. N. Haszeldine her. Bei Einwirkung von Arsen auf Trifluorjodmethan (220 bis 240 °C) bildet sich Tris-trifluormethylarsin As(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Jod-bis-trifluormethylarsin As(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J und Dijodtrifluormethylarsin As(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Die Verbindungen hydrolysieren mit verdünnten Alkalien unter Bildung von Fluoroform. Das Jod im Jod-bis-trifluormethylarsin läßt sich mit Quecksilber leicht entfernen.



Es entsteht Tetrakis-trifluormethyl-diarsin. (J. chem. Soc. [London] 1952, 2552). —Bo. (759)

**Gleichmäßiges Aufbringen von gepulverten Proben auf Graphitelektroden** mit ebener Endfläche erreicht R. C. Hughes dadurch, daß er je 0,100 g Probe, Spektralkohlepulver und Ammoniumsulfat (letztere als spektroskopische Puffer) nach sorgfältigem Feinreiben in einer Reibschale aus Borcarbid (Verwendung von Achatgeräten verfälscht den SiO<sub>2</sub>-Gehalt) mit 10 Tropfen Glycerin verreibt und die Elektrodenoberfläche in die homogene Suspension taucht. Nachdem das Glycerin in den Graphit eingesaugt ist, wird es unterhalb seiner Siedetemperatur verdampft. So vorbereitete Elektroden erlauben die Anwendung eines Hochspannungswechselstrombogens (2200 V; 2,5 Amp.) bei leitendem