

Bei der Saatgutpuderung liegt die Schädigungsgrenze weit über der normal gebrauchten Menge. Bei 50 g Gamma-Wirkstoff auf 100 kg Getreide traten in keinem Fall Schäden ein.

Dem Saatgutpudern soll eine innertherapeutische Wirkung kommen. Dies ergab einmal der Drosophila-Test und die Tatsache, daß behandelte Parzellen einen geringeren Fritfliegenbefall aufwiesen als unbehandelte. Bei saatgutbehandelten Rüben trat im Bestand im Gegensatz zu unbehandelten eine hohe Rüben-aaskäfer-Sterblichkeit auf.

**HELDENREICH**, Darmstadt: Ertragsteigerung durch Isomere des Hexachlorcyclohexans.

Vortr. spritzte mit stark verdünnten HCH-Lösungen (Konz. =  $1,5 \times 10^{-5}$ ) in die Blüte verschiedener Kulturpflanzen (Erdbeeren, Buschbohnen und Tomaten). Dabei stellte er Ertragsteigerungen bis zu 60 % fest. Die verschiedenen Isomere verhielten sich unterschiedlich. Eine Erklärung der Ursache gab Vortr. nicht. Die verwendeten HCH-Verdünnungen erwiesen sich für Bienen als ungefährlich. St. [VB 443]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

5. Arbeitstagung der Südwestdeutschen Arbeitsgemeinschaft Weinheim/Bergstr., am 31. Oktober 1952

**G. ROEDER**, Gießen: Über die Abänderung der Gerberschen Fettbestimmungsmethode (Milch).

Bekanntlich liefert die Gerbersche Methode gegenüber den gewichtsanalytischen Verfahren von Gottlieb-Röse bzw. Weißbull-Stoldt um 2,5 bis 3 % des Gesamtwertes zu hohe Fettgehalte. Anknüpfend an frühere Untersuchungen wurde nach dem 2. Weltkrieg entsprechend einem Vorschlage des Vortr. erwogen, unter Beibehaltung der sonstigen Arbeitsbedingungen statt wie bisher 11,0 ml nur noch 10,7 ml Milch einzumessen. Sollte diesem Vorschlag gefolgt werden, so müßte die zur Zeit gültige Eichvorschrift für die Pipetten entsprechend geändert werden. Nach Auffassung des Vortr. käme man dem zutreffenden Durchschnittswert bei Verwendung von 10,75 ml Milch am nächsten.

Aussprache:

**Fachmann**, Bonn: Die milchwirtschaftlichen Institute in Kiel und Weihenstephan teilen die Auffassung des Vortr. Das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten verhandelt mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wegen einer etwaigen Änderung der Eichordnung. **Diller**, Nürnberg: Hinsichtlich früherer Beanstandungen sind Schwierigkeiten nicht zu erwarten, da die früher gefundenen Werte höher liegen. Vortr.: Divergenzen wären eher zwischen Molkereien und Lieferanten zu erwarten. Vor Inkrafttreten der abgeänderten Eichordnung müßte eine Übergangsfrist für die Beschaffung der erforderlichen Geräte vorgesehen werden. **Bohm**, Hanau: Was bedeuten die am Butyrometer abgelesenen Werte? Vortr.: Gewichtsprozente.

**CASARES**, Madrid: Die Lebensmittelchemie in Spanien.

Es wird zunächst ein geschichtlicher Überblick über die Entwicklung des Ernährungswesens in Spanien von den Zeiten der Urbevölkerung, wahrscheinlich afrikanischen Ursprungs, an, über die Einflüsse nordischer Völkerschaften in der jüngeren Steinzeit, der Kelten, der Griechen und der Römer hinweg, später in der Araberzeit vom 8. bis zum 15. Jahrhundert und schließlich im Zeitalter der Entdeckungen (*Kolumbus, Magalhaes*) gegeben. Die verschiedenartigen Klimagebiete Spaniens bedingen eine große Mannigfaltigkeit der Landeserzeugnisse.

Bereits im 14. Jahrhundert bestand eine staatliche Lebensmittelüberwachung, die bis ins 17. Jahrhundert hinein durch direkte Steuern finanziert wurde. Nach dem zur Zeit gültigen königlichen Dekret vom 22. Dezember 1909 bestehen in allen Gemeinden über 10000 Einwohnern Laboratorien zur Nahrungsmitteluntersuchung. Verwaltung und Probenahme wird von Inspektoren beziehungsweise städtischen Veterinären besorgt. Es werden zwei amtliche Proben erhoben, eine dritte bleibt als Gegenprobe zurück. Die zweite amtliche Probe kann für eine Schiedsanalyse in Gegenwart von Zeugen beider Seiten dienen. In kleineren Orten wird die Lebensmittel- und Trinkwasserüberwachung von pharmazeutischen Inspektoren wahrgenommen, die Staatsbeamte sind, aber den Gemeinden unterstehen. Übergeordnet sind die provinziellen Sanitätsinstitute, die ihrerseits einer zentralen sanitären Dienststelle und dem Nationalen Institut für Nahrungsmittelhygiene unterstehen. Außerdem besteht eine Zentralstelle des Landwirtschaftsministeriums zur Bekämpfung des Betruges im Lebensmittelverkehr. Den Beruf des Lebensmittelchemikers gibt es in Spanien nicht; seine Aufgaben erfüllen Apotheker. In den pharmazeutischen Fakultäten werden auch angewandte Chemie und Lebensmittelchemie gelehrt. Für Städtische Inspektoren ist ein Staatsexamen vorgesehen. Ferner finden Fortbildungskurse an den Universitäten und der Escuela Nacional de Sanidad statt. Bezüglich der wissenschaftlichen lebensmittelchemischen Forschung sind die Schulen von *Cesar Chicote, O. Fernandez* und *Casares Gil* zu nennen. Dem Obersten Rat für wissenschaftliche Forschung gehören das Fettinstitut, das Laboratorium für Getreideforschung, das Institut für Fischfang und die Abteilung für Lebensmittelchemie in Madrid an. Ferner sind das Landwirtschaftliche Forschungsinstitut, die Weinbaustation in Villafranca de Panadés und das Nationale Viehzucht-Syndikat zu nennen. Vor 5 Jahren wurde die Spanische Gesellschaft für Lebensmittelforschung (*Sociedad Espanola de Bromatologia*) mit

dem Vortragenden als Präsidenten gegründet; Publikationsorgane sind die „Anales de Bromatología“ und das „Boletín de Informaciones Bromatológicas“. Sehr viel ist in Spanien über den Lathyrismus, eine heute erloschene Krankheit, gearbeitet worden; weiter befaßt man sich mit der Verbesserung der Milcherzeugnisse, besonders Käse, mit dem Studium neuer Exportweine aus Moriles und Montilla. Zu erwähnen ist auch die Forschung über Konserven und Trockenfrüchte sowie Fischereriezeugnisse.

**K. G. BERGNER**, Stuttgart: Ein neuerlicher Fall einer Trikresylphosphat-Vergiftung.

In geschmolzenem Zustand auf eine o-Trikresylphosphat enthaltende Kunststoffunterlage ausgeflossenes und einige Zeit danach wieder abgekratztes Fett war zur Bereitung von Bratkartoffeln verwendet worden, deren Genuss Vergiftungserscheinungen verursachte. Es zeigte sich, daß Kokosfett bei der beschriebenen Berührung mit der betroffenen Unterlage schon nach 1 Stunde rund 0,9 %, nach 2 Wochen rund 2,9 % Trikresylphosphat herauslösen konnte. Es wird erneut darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, daß Kunststoffe für den Haushalt nur mit o-kresol-freien oder -armen Weichmachern hergestellt werden.

Aussprache:

**Wurzschnit**, Ludwigshafen: In Westdeutschland wird kein Trikresylphosphat hergesetzt, so daß hier praktisch in Bedarfsgegenständen kein o-Trikresylphosphat mehr vorkommt, welch letzteres ja der Träger stark toxischer Wirkungen ist. Im Hinblick auf die Verwendung von Mischungen des harmlosen Triphenylphosphats mit ebenfalls ungefährlichen Paraffin-sulfosäureestern des Kresols wird darauf hingewiesen, daß diese Mischungen, falls sie o-Kresol enthalten, bei der Analyse fälschlich das Vorliegen von o-Trikresylphosphat vortäuschen könnten. Zwischen Bergner, Janecke und Wurzschnit wurde schließlich noch erörtert, ob, beziehungsweise in welcher Menge Palatinole (Phthalsäureester) giftig wirken könnten.

**H. KAISER**, Stuttgart: Die erste tödlich verlaufene Systox-Vergiftung.

Systox ist ein Thioglykol-phosphorsäureester der Firma Bayer (Pflanzenschutz); das zunächst unter der Bezeichnung E 1059 gehandelte Produkt besteht aus dem Diäthyl-thiophosphorsäureester des  $\beta$ -Oxäthyl-thiocäthyläthers. Der schwer wasserlösliche Stoff enthält im Handelspräparat einen Emulgator. Der Wirkstoff verbreitet sich in den Pflanzenzellen mittels Diffusion durch die semipermeablen Membranen; er wirkt hemmend auf die Cholinesterase. Da keine chemischen Nachweis-Methoden bekannt sind, kann man nur die Cholinesterase-Aktivität manometrisch nach Ammon in der Warburg-Apparatur oder durch Bestimmung der vom Blutserum aus Acetylcholin abgespaltenen Essigsäure-Menge ermitteln.

Beim Spritzen einer Baumschule an einem sehr heißen windstillen Tag mit Systox hatte sich ein junger Gärtner eine akute tödliche Vergiftung zugezogen. Nach der Sektion wurde in seiner Leber eine normale, im hämolysierten Blut und Gewebewasser dagegen eine um 80 bis 85 % verminderte Fermentaktivität gefunden. In einem weiteren Fall eines Selbstmordes mit Systox ergaben sich ähnliche Werte. Es sind schärfere Vorsichtsmaßnahmen bei der Verwendung von Systox und ein eindringlicher Hinweis auf seine großen Gefahren zu fordern.

**H. DILLER**, Nürnberg: Papierchromatographischer Nachweis von Metallgiften.

Die Metalle wurden als Chloride aufgetragen und mit gesättigten Salzsäure-Butanol-Lösungen verschiedener Konzentration entwickelt. Die besten Bilder wurden auf Papier 2045 B von Schleicher & Schüll mit n/l-Salzsäure-Butanol bei 12stündiger Laufzeit erzielt. Das geeignete Sprühmittel ist eine 0,5 proz. Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff. Man erkennt die einzelnen Metalle an ihren  $R_F$ -Werten und der Färbung; einander ähnliche Metalle können zum Teil im UV-Licht unterschieden werden. Zink und Cadmium fluoreszieren nach dem Besprühen mit

Oxychinolin prächtig unter der Quarzlampe, Thallium hebt sich mit Thionsilid mit gelber Farbe spezifisch ab. Für Blei kann Benzidin, für Quecksilber und Cadmium Diphenylcarbazid, für Antimon Rhodamin, für Barium Natriumrhodizonat herangezogen werden.

In der toxikologischen Analyse stört der hohe Salzgehalt nach der Zersetzung der organischen Substanz mit Kaliumchlorat. Durch Ausfällen der Metalle mit Oxychinolin oder durch Ausschütteln mit Dithiziron werden nicht alle Metalle erfaßt. Zersetzung mit Perchlorsäure würde rasch eine salzfreie Lösung ergeben, ist aber zu gefährlich. Einigermaßen befriedigt die Mineralisierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd nach *Cars* in der Abänderung nach *Lindemann*.

**E. NEUBAUER**, Frankfurt a. M.: Lebensmittelchemiker, öffentliche Laboratorien und Betriebsaufsicht im Zusammenwirken mit den zuständigen Untersuchungsämtern.

Nach einer Kritik der §§ 5 und 6 des Handelsklassen-Gesetzes vom 17. Dezember 1951 schlägt Vortr. den Erlass folgender gesetzlicher Vorschriften auf Grund von § 5 Nr. 5 des Lebensmittelgesetzes wie auch auf Grund des Handelsklassengesetzes vor:

Lebensmittelfabrikanten und -händlern ist eine Eigenüberwachung ihrer Waren nach Mindestzahl und Art vorzuschreiben. Die Untersuchungen sind durch vereidigte Chemiker auszuführen. Die Untersuchungsämter überwachen diese Chemiker und erstatten den Regierungspräsidenten Bericht. Die von den Chemikern zu erhebenden Gebühren werden von den Untersuchungsämtern kontrolliert; Beschwerdeinstanz ist der Regierungspräsident.

Die Einstufung von Lebensmitteln soll unter Mitwirkung der Fachgruppe Lebensmittelchemie, der Hersteller und des Handels nach einer Untersuchung durch das zuständige Untersuchungsamt unter Vorsitz eines von der Bundesregierung zu ernennenden beamteten Lebensmittelchemikers stattfinden. Die niedrigste Handelsklasse muß den nach dem Lebensmittelgesetz zustellenden Mindestanforderungen entsprechen. Die Wertmerkmale sind für die einzelnen Klassen festzulegen. Bei jedem Lebensmittel verschiedener Handelsklasse wird dem Hersteller in der Genehmigung die Art und Mindestzahl der erforderlichen Rohstoffprüfungen durch einen vereidigten Chemiker vorgeschrieben. Groß- und Kleinhändler sind verpflichtet, ihre Lebensmittel regelmäßig durch vereidigte Lebensmittelchemiker untersuchen zu lassen. Die Kosten haben die Händler zu tragen. Die an die Chemiker zu zahlenden Gebühren werden nach dem Allgemeinen Gebührenverzeichnis für Chemiker berechnet. Listen über vorgenommene Untersuchungen sind mit Analysenabschriften und Gebührenrechnungen dem zuständigen Untersuchungsamt, von diesem dem Regierungspräsidenten vorzulegen. Beschwerden über die Tätigkeit der Chemiker sind innerhalb 14 Tagen an den Regierungspräsidenten zu richten, der endgültig entscheidet. Bei Beanstandungen wird deren Behebung durch den vereidigten Chemiker überwacht und dem zuständigen Untersuchungsamt mitgeteilt.

#### Aussprache:

Eine sofortige nähere Stellungnahme wurde allgemein abgelehnt. **Popp:** Die vereidigten Handelschemiker sind ihren Auftraggebern gegenüber zur Geheimhaltung verpflichtet. **Vortr.:** Es handelt sich hier eben um eine neu zu übertragende gesetzliche Aufgabe, bei der eine Geheimhaltungspflicht nicht bestehen dürfte. **Fachmann:** Das Handelsklassengesetz macht zweifellos ohne weiteres die Mitarbeit der beeideten Handelschemiker notwendig. **Vortr.:** Es erscheint aber eine Verpflichtung der betroffenen Kreise erforderlich. **Haun:** Weist auf die Tätigkeit der Landwirtschaftlichen Untersuchungsämter hin. **Vortr.:** Zum Arbeitsgebiet dieser Ämter gehören die Futtermitteluntersuchungen. **Vaubel, Singen:** Zu den angeschnittenen Fragen ist auch die Vereinigung der Deutschen Ernährungsindustrie zu hören.

**H. POPP**, Frankfurt a. M.: Ein neuer Zusatzstoff zur Eierteigware und seine Beziehung zur Teigwarenverordnung.

Ein nach der Analyse des Vortr. durch Casein beziehungsweise Milchprodukte gestrecktes Eierzeugnis, das vermutlich einen Lactoflavin-Zusatz enthält, wird neuerdings als Zusatz für Teigwaren in den Verkehr gebracht. Nach Angaben des Herstellers soll es keine künstlichen Farbstoffe und Verdickungsmittel enthalten, eine dem Eigelb nahe Zusammensetzung (Aminosäuren) aufweisen und den gesetzlichen Bestimmungen voll entsprechen.

Der Zusatz stellt ein Teigwaren intensiv gelb färbendes Ei aus tauschmittel dar; seine Verwendung verstößt gegen § 4 Nr. 2 der Teigwarenverordnung, wonach Eiersatzmittel enthaltende Teigwaren als verfälscht gelten. Die Gelbfärbung müßte bei eifreien Teigwaren nach § 4 Nr. 5 der Verordnung kenntlich gemacht werden. Für Eierteigwaren ist das Mittel auch im Hinblick auf § 4 Nr. 6 der Verordnung unzulässig, der die künstliche Gelbfärbung von Eierteigwaren verbietet.

Im übrigen wird ohne Widerspruch seitens der Tagungsteilnehmer angeregt, für Eierteigwaren, die mit Superlativen angeboten werden („sehr hoher Eigelbanteil“, „extra hoher Eigelbanteil“, „Sonderklasse“ usw.), wie früher mindestens 5 Eier/l kg zu fordern.

**H. POPP**, Frankfurt a. M.: Die Filterzigarette und die Tabakverordnung.

Die Verordnung über nicotin-armen und nicotin-freien Tabak vom 15. Mai 1935 befaßt sich nicht ausdrücklich mit der Filterzigarette. Der § 2 spricht lediglich von der Möglichkeit, Zigaretten als „im Rauch nikotinarm“ zu bezeichnen, wenn infolge Verwendung besonderer Zusätze oder Vorrichtungen der Nicotin-Gehalt im Rauch nicht mehr als 0,17 % beträgt. Hier könnte man auch an in Zigaretten eingebaute Filter denken. Der § 3 fordert von Mitteln zur Verringerung des Nicotin-Gehaltes, daß sie bei normalem Durchschnittstabak mindestens 50 % des im Hauptrauch auftretenden Nicotins entfernen. Vortr. stellte bei den zur Zeit im Handel befindlichen Filterzigaretten (4 % der Gesamtmenge) fest, daß von deren Filtern nur Nicotin-Mengen zwischen 15,7 % und 43,3 % zurückgehalten werden. Der Nicotin-Gehalt in ihrem Rauch überschreitet die in § 2 gezogene Höchstgrenze wesentlich; ihre Filter sind auch keine Mittel zur Verringerung des Nicotin-Gehaltes im Sinne des § 3. Aber auch wenn letzteres zuträfe, entsprächen die Zigaretten unter den heutigen Verhältnissen nicht den Bedingungen des § 2. Dies kommt daher, daß heute überwiegend Zigaretten aus amerikanischen Tabaken mit Nicotin-Gehalten zwischen 1,6 % und 1,82 % auf dem Markt sind, während früher vorwiegend mazedonische Tabake mit 1,2 % Nicotin im Mittel verwendet wurden. Heute sind nur 3 % aller Zigaretten rein mazedonisch; im übrigen werden 10 bis 40 % mazedonische Tabake als Beimischung verwendet. Es erscheint erforderlich, Hersteller und Amtsstellen an die Tabak-Verordnung zu erinnern und diese den heutigen Verhältnissen anzupassen. Die Filterzigaretten müßten hierbei ausdrücklich eingruppiert, die Mindestwirkungsgrade der Filter sowie die erlaubten Werbungsmaßnahmen festgelegt werden. Vortr. weist darauf hin, daß brauchbare Vergleichswerte bei Filterzigaretten nur erhalten werden, wenn beim Abrauchen unabhängig vom Filter ein Tabakstummel von 15 mm übrig gelassen wird.

#### Aussprache:

**Haun:** Ist etwas über die Verwendung deutscher Tabake in normalen Handelszigaretten bekannt? **Vortr.:** Nein. **Dör:** Die Filterzigaretten sind beim Entwurf der Verordnung absichtlich fortgelassen worden, weil die Filter nur als Ausstattung angesehen wurden. Weiter wird auf ein neues Abrauchverfahren hingewiesen. **Vortr.:** Es empfiehlt sich, die Nicotin-Bestimmung doch weiterhin nach *Pfyl* vorzunehmen, da diese Methode in der Verordnung festgelegt ist und die darin genannten Werte auf ihr aufzubauen. **Lindemann:** Es ist nicht berechtigt, die Nicotin-Höchstgrenze wegen der zur Zeit überwiegenden nicotin-reichen amerikanischen Tabake grundsätzlich von 0,6 % auf 1,0 % heraufzusetzen. Letzterer Wert stellt beinahe den Normalgehalt der Orienttabake dar. Diese dürften somit dann schon bei einer Herabsetzung des Nicotin-Gehaltes von 1,2 % auf 1,0 % als nicotin-arm bezeichnet werden. **Vortr.:** Dem ist zuzustimmen. Als Kompromißlösung dürfte sich eine Wiederinkraftsetzung des Runderlasses vom 30. Mai 1939 empfehlen, nach welchem bei nicotin-armem Tabak bis zum 30. Juni 1941 höchstens 0,8 % Nicotin vorhanden sein durften.

**J. EISENBRAND**, Saarbrücken: Beitrag zur Unterscheidung verschiedener Essigarten mit Hilfe flammenphotometrischer Messungen.

Nach Versuchen des Vortr. gelingt in Fässern nach der von *Schuhknecht* abgeänderten Methode von *Lundegardh*, die eine Bestimmung von 6 mg %  $K_2O$  auf weniger als 1 % genau gestattet, unter direkter Verdünnung innerhalb weniger Minuten eine Kalium-Bestimmung. Die Untersuchung von einigen 100 Essigarten ergab folgende Kalium-Gehalte:

Weinessig .....	4–50 mg	$K_2O/Ig$
Weinessigverschnitt ....	1–15 mg	$K_2O/Ig$
Gärungessig .....	0,1–2,5 mg	$K_2O/Ig$
Essenzessig .....	0,02–0,25 mg	$K_2O/Ig$

Das Verfahren eignet sich als Vorprüfung für verdächtige Proben.

**L. ACKER**, Frankfurt a. M.: Kakaobutter mit abweichenden Eigenschaften.

Die Festigkeit und große Härte der Kakaobutter bei verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt ist auf den Gehalt an 50–60 % Oleopalmitostearin zurückzuführen, während von mehrfach ungesättigten Säuren die Linolsäure mit nur etwa 2 % vertreten ist. Auch die Raibeprobe von *Fincke* dürfte auf der weitgehenden Einheitlichkeit der Kakaobutterkomponenten beruhen. Die Jodzahl von Kakaobutter unterscheidet sich erheblich von derjenigen anderer Fette mit Ausnahme des Tengkawangfettes (Borneotalg). Als äußerste Grenzen für die Jodzahl von Kakaobutter im Sinne der Kakaoverordnung haben die Werte 32,5 und 37,5 zu gelten. Allerdings mußte Vortr. vor einiger Zeit die Existenz einer Kakaobutter mit erhöhter Jodzahl (38,0–38,5), verhältnismäßig niedriger Verseifungszahl (192) und ziemlich niedrigem Schmelzpunkt feststellen. Eine Verfälschung kam nicht in Betracht; es handelte sich um Ware aus Kakaobohnen von der Elfenbeinküste,

Akkra und Bahia. In einem anderen Fall zeigte ein ausschließlich aus Bahiabohnen hergestelltes Schokoladenerzeugnis die Fettjodzahl 39,5. Es wurde dann festgestellt, daß das kalt mit Äther extrahierte und mit Petroläther umgelöste Fett aus Elfenbeinküste- und Akkrabohnen normale Jodzahlen zwischen 35 und 36, das Fett aus Bahiabohnen dagegen die Jodzahl 39,5 aufwies. Es war etwas schmierig, die Reibeprobe versagte, der Schmelzpunkt lag normal bei 32,0°. Die abweichenden Eigenschaften des Fettes aus Bahiabohnen wurden auch von anderer Seite bestätigt; Fincke gab letzthin sogar die Jodzahl 44 hierfür an.

#### Aussprache:

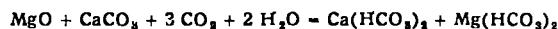
**Strohecker**, Gelsenkirchen: Wie steht es mit der Unterscheidbarkeit von Ilipéfett und Kakaobutter? Sie zeigen meines Wissens eine verschleidene Reaktion gegenüber UV-Licht. Vortr.: Ilipéfett hat eine höhere Jodzahl als Kakaobutter (50–60) und unterscheidet sich von dieser auch durch andere Kennzahlen. Im Gegensatz hierzu ist eine Verfälschung mit Tengkawangfett analytisch schwer nachweisbar. Popp, Frankfurt a.M.: Wenn Kakaobutter mit höheren Jodzahlen vorkommt, so sind auch übermäßige Zusätze von geriebenen Nüssen und dergleichen zur Schokoladenmasse schwerer nachweisbar. Vortr.: Ja, in extremen Fällen (Verwendung von Bahiakakao und geriebenen Mandeln usw. in ohne Deklaration zulässigen Mengen) sind Jodzahlen bis zu 43 denkbar. Lange, Hattersheim: Der Zusatz von Fremdfetten dürfte im allgemeinen schwer nachweisbar sein, weil diese immer nur in geringen Mengen mitverwendet werden. Im übrigen werden Bahiabohnen nur in geringen Mengen für Milchschokoladen verwendet, so daß die dadurch bewirkten Jodzahlerhöhungen nicht sehr groß sein können. Vortr.: Nach meinen Feststellungen sind Bahiabohnen auch schon allein zur Herstellung von Speiseschokolade verwendet worden.

Ld. [VB 442]

### GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“ am 15. und 16. September 1952 in Bad Homburg

**HOLLUTA**, Karlsruhe: Zur Entsauerung durch Magno-Filtration.

Zur Klärung der umstrittenen Frage, in welchem Umfange und auf welche Weise sich die beiden Hauptbestandteile halbgebrannter Dolomite, das sind  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgO}$  an der  $\text{CO}_2$ -Bindung bei der Wasserentsäuerung beteiligen, wurden zahlreiche systematische Versuche an Versuchsanlagen ausgeführt. Untersucht wurden Wässer von 3–17° d KH mit Gehalten von 10–160 mg/l freier Kohlensäure. Das verwendete Filtermaterial war Magno-Masse verschiedener Körnung. Soll ein Reinwasser erzielt werden, das sich im Carbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, so trägt bei niedrigen Härten das  $\text{CaCO}_3$ , bei höheren das  $\text{MgO}$  die Hauptlast der Entsauerung. Die theoretische Entsauerungsgleichung



gilt nur für ein Übergangsgebiet bei einer bestimmten mittleren Ausgangscarbonathärte und dann unabhängig von der im Rohwasser vorhandenen freien Kohlensäure-Menge, sowie in wenigen Sonderfällen. Bei der gleichen Härte geht die zur Erreichung eines Gleichgewichts im Reinwasser notwendige Filtrationsgeschwindigkeit durch ein Minimum. Erst unterhalb dieser Härte hält das Filter nicht unbeträchtliche Mengen an freier Kohlensäure teils durch Adsorption, teils durch Einbau auf normalerweise unbesetzte Zwischengitterplätze zurück. Diesen Befunden entsprechend ändert sich auch der relative Härtezuwachs des Wassers bei Entsauerung. Er ist bei hohen Ausgangshärtungen ganz wesentlich geringer als bei niedrigen, und ist abhängig von der freien Kohlensäure im Rohwasser. Die zur Erreichung des Gleichgewichts im Reinwasser unter verschiedenen Bedingungen erforderlichen Filtergeschwindigkeiten wurden festgelegt und ihre Beziehungen zum Rohwassercharakter ermittelt. Der Einfluß der Korngröße des Filtermaterials wurde bestimmt.

#### LIST, Essen: Entkieselung durch Flockung.

Bei der Entkieselung durch hochbasische Austauscher, bei deren Anwendung eine Vollentsalzung notwendig ist, steigen die Kosten mit dem Salzgehalt des aufzubereitenden Wassers, so daß von Fall zu Fall zu prüfen sein wird, ob nicht bei weniger hohen Ansprüchen an die Wasserqualität die älteren Verfahren der Adsorptionsentkieselung anwendbar sind. Diese Verfahren, bei denen mit Kalk und Magnesiumoxyd in der Kälte und mit Magnohydrat bei höherer Temperatur gearbeitet wird, verbinden Vorflockung mit Entkieselung, sind billig und dort vor allem anzuwenden, wo das Rohwasser durch Schwebestoffe, Eisen, Humate usw. verunreinigt ist. Kieselsäure stört im Turbinenbetrieb bei höheren Drucken. Für 80 atü wurde ein Höchstwert von 20 mg  $\text{SiO}_2/\text{l}$  festgelegt, für Drucke über 100 atü sollte der Kieselsäuregehalt 5 mg/l nicht übersteigen.

Ziel der Speisewasseraufbereitung ist, mit einer möglichst kleinen Apparatur, niedrigen Kosten und ohne Erhöhung des

Neutralsalzgehaltes zu entkieseln. Die beste Wirkung wird mit kolloidal feinem Magnesiumoxyd, auf dessen „innere Oberfläche“ es dabei ankommt, erzielt. Die Wirkung steigt mit Temperatur (das sog. Hoechster-Verfahren arbeitet bei 97° C) und pH-Wert (optimale Werte 8–9, in USA ca. 10,0). Die Größe der Apparatur hängt von der unbedingt notwendigen Reaktionszeit ab, die sich mit steigender Temperatur verkürzt. Da es sich um Adsorptionsvorgänge handelt, ist eine Schlammumwälzung, die eine intensive Berührung des Wassers mit dem gebildeten Schlamm gewährleistet, erforderlich. Bei Anwendung von Magno oder Magnesiumoxyd wird der Neutralsalzgehalt nicht erhöht; kommt es hierauf nicht an, so kann auch das mit Magnesiumchlorid und Tonerdenatoren arbeitende sog. Bitterfelder Verfahren gewählt werden. Im Ausland sind weitere Verfahren ausgearbeitet worden; – sie alle beweisen, daß sich neben der modernen Austauschentkieselung die Flockungsentkieselung im Rahmen der Kessel-speisewasseraufbereitung weiterhin behaupten wird.

#### SCHILLING, Wiesbaden: Über die Enthärting mit Bariumverbindungen.

Die Beseitigung der Sulfat-Ionen im Wasser zusammen mit der Enthärtung wurde seit 100 Jahren mittels Bariumcarbonat versucht. Der allgemeine Einführung dieses Entsalzungsverfahrens auf dem Fällungswege stand die Schwerlöslichkeit des Bariumcarbonats und die feindisperse Form des gebildeten Bariumsulfats im Wege, die große unwirtschaftliche Bariumcarbonat-Verbrauche bei Reaktionszeiten von 3–4 h bedingten.

Bei dem neuen Verfahren wird das Bariumcarbonat durch Umsetzung mit Kalkhydrat oder hydratisiertem, kaustisch gebranntem Dolomit in der Hitze in leicht lösliches Bariumhydrat verwandelt, welches augenblicklich und vollständig mit den Sulfat-Ionen reagiert. Das Magnesiumhydrat des Dolomits bindet gleichzeitig die Kieselsäure, während Kohlensäure und Bicarbonate durch Kalkhydrat gefällt werden. Chlorid-Härte wird durch Soda ohne Überschuß gefällt und die Resthärte durch Trinatriumphosphat ausgeschieden.

In einem speziell konstruierten Reaktor benötigt das kombinierte Fällungsverfahren zur Fällung und Klärung nur  $1\frac{1}{4}$  h Reaktionszeit.

#### W. SCHMITZ, Freudenthal b. Witzenhausen: Beitrag zur Untersuchungsmethodik der Hydrochemie fließender Gewässer.

Ausgehend von den Schwarzenbachschen Verfahren der titrimetrischen Calcium- und Härtebestimmung im Wasser mit Dinatrium-Äthylenamin-tetraacetat wurde eine Methode zur Bestimmung von Säurebindungsvermögen, Calcium und Magnesium in einem Titrationsgang in 50 cm<sup>3</sup> Wasserprobe ausgearbeitet. Die Säurebindungsvermögen-Titration wird mit n/10 HCl und einem Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindikator vorgenommen. Anschließend wird mit n/50 Dinatrium-Äthylenamin-tetraacetat-Lösung und Murexid als Indikator bei pH 13 das Calcium titriert. Durch Ansäuern auf pH 1 wird der Murexid-Indikator zerstört und anschließend mit derselben Dinatrium-Äthylenamin-tetraacetat-Lösung und Eriochromschwarz T als Indikator bei pH 10 auf Magnesium titriert.

Bei dieser Methode wird das Gesamtcalcium und -magnesium der Wasserprobe bestimmt. Enthält die Probe dispersoides  $\text{CaCO}_3$ , und wird die Bestimmung des Säurebindungsvermögens vor der Titration des Calciums und Magnesiums unterlassen, so resultiert eine Fehlbestimmung, da das  $\text{CaCO}_3$  beim starken Ansäuern vor der Magnesium-Bestimmung in Lösung geht und einen zu hohen Magnesium-Wert vortäuscht.

Durch Verfolgen der Elektrolytleitfähigkeit bei Veränderung der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtssysteme ultrafiltrierter Wasserproben konnte der Nachweis für die von Ohle schon angegebene Existenz von undissoziertem  $\text{CaCO}_3$  erbracht werden.  $\text{CaCO}_3$  wird bei dem angegebenen Titrationsverfahren vollständig mit erfaßt.

#### OHLE, Plön: Prüfung und Anwendung der elektrochemischen Sauerstoff-Bestimmung für Gewässeruntersuchungen.

Die elektrochemische Bestimmung des molekularen in natürlichen Gewässern gelösten Sauerstoffes stützt sich bei Anwendung des Tödtischen Sauerstoff-Lotes auf die Messung der in einem Gold-Zink-Elektrodenpaar auftretenden Depolarisationsströme, der sog. Restströme. Für ihre Entstehung wurde eine theoretische Ableitung gegeben. Die Stärke der Restströme ist von der Beschaffenheit der Elektroden abhängig, vom Gesamtgehalt des Wassers an Elektrolyten, der Temperatur, der Fließgeschwindigkeit des Wassers und bis zu einem gewissen Grade von seinem Bicarbonat-Gehalt. Diese Einflüsse sind empirisch erfassbar. Schwierigkeiten ergeben sich allein in Bezug auf den Gesamtgehalt an Elektrolyten, der von Gewässer zu Gewässer erhebliche