

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

6. Arbeitstagung der Südwestdeutschen Arbeitsgemeinschaft Weinheim/Bergstr., 8. Mai 1953

H. KAISER, Stuttgart: Beitrag zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von E 605 im Blut¹).

In jüngerer Zeit haben sich mehrfach tödlich verlaufene Vergiftungen durch das Schädlingsbekämpfungsmittel E 605 oder Parathion (α,α -Diethyl-thiophosphorsäure-o-p-nitrophenylester) ereignet. Ihre Giftwirkung beruht auf einer starken Aktivitätshemmung der Cholinesterase im Organismus. Eine von *Schwend* und *Schmidt*²) angegebene Methode zum Nachweis des E 605, die darauf beruht, daß Lösungen von E 605 durch zugesetztes Alkali gelb gefärbt werden, ist unspezifisch und allenfalls für die klinische Erkennung einer Parathion-Vergiftung, nicht aber für einen gerichtlich-toxikologischen Nachweis des E 605 geeignet. Ebenfalls unspezifisch ist die Bestimmung der Cholinesterasehemmung im Serum bzw. den Erythrozyten.

Bei dem Verfahren von *Averell* und *Norris* zum Nachweis des E 605 auf Pflanzenteilen wird die Lösung des E 605 mit Zink und Salzsäure reduziert; dann wird die aromatische Amino-Gruppe diazotiert und nach *Bratton* und *Marshall* gekuppelt. Vortr. hat dieses Verfahren so abgeändert, daß sich das E 605 auch nach Körperpassage bestimmen läßt. Die mit der aus dem Blut isolierten Nitro-Verbindung erhaltenen Farbstoffe sind jedoch nicht völlig mit den aus E 605-Lösungen erhaltenen identisch. Die Methode des Vortr. gestattet eine annähernd quantitative Bestimmung des E 605 im Blut. Es wird noch geprüft, welche Bedeutung die Umwandlung des E 605 im Blut in sein S-Aethyl-Isomeres für seine Bestimmung hat.

Aussprache:

Grohmann, Speyer: Haben auch schon Winzer Vergiftungen durch E 605 erlitten, und besteht eine Vergiftungsgefahr bei normaler Anwendung des Mittels im Weinbau? — *Vortr.*: Schon die Berührung der Haut mit E 605 wirkt giftig; Gleichgültigkeit bedeutet größte Gefahr. In der Schweiz sind Schutzanzüge vorgeschrieben; sofortige Waschungen werden empfohlen. — *Bäurle*, Karlsruhe: In einem südwestdeutschen Bezirk wurden einmal in ländlichen Lebensmittelgeschäften neben Lebensmitteln lagernd schadhafe Packungen von E 605 forte vorgefunden. — *Diller*, Nürnberg: Ist E 605 bereits in die Gifttabelle aufgenommen? Wo tritt es beim *Stas-Otto*-Gang in Erscheinung? — *Vortr.*: Die Aufnahme in die Gifttabelle ist erst beabsichtigt. Das *Stas-Otto*-Verfahren kommt für die Isolierung nicht in Betracht; nach der Körperpassage handelt es sich lediglich um den Nachweis von Spuren des E 605 in 1 cm³ Blut.

R. GRAU, Kulmbach: Über die Wasserbindung von Muskelfleisch.

Das Wasserbindungsvermögen des Fleisches hängt vorwiegend von der elektrischen Ladung des Eiweißmoleküls ab. Diese ändert sich mit dem pH-Wert und ist im isoelektrischen Punkt am kleinsten. Hier bindet das Fleisch auch am wenigsten Wasser.

Es wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung des auspreßbaren bzw. gebundenen Wassers im Fleisch ausgearbeitet. Dieses beruht auf der planimetrischen Messung der Flüssigkeitsmenge, die beim Quetschen des Fleisches in einer bei der Trichinenchau gebräuchlichen Vorrichtung aus dem Fleisch austritt. Auf diesem Wege wurde die Abhängigkeit der Wasserbindung von verschiedenen Faktoren geprüft. Bei Kochsalzzusatz steigt die gebundene Wassermenge bis zu einem Maximum bei 4% NaCl, um dann wieder abzunehmen, bis der Muskel regelrecht Entquellung erleidet. Hierbei ergeben sich Unterschiede zwischen Rind- und Schweinefleisch, ebenso bei letzterem zwischen helleren und dunkleren Fasern. Ohne Einfluß auf das Wasserbindungsvermögen des Fleisches ist offenbar dessen Gesamtwassergehalt. Im übrigen nahm die Wasserbindung sowohl mit steigendem wie mit fallendem pH zu. Salze mit geringer Ionenstärke bewirken eine geringere Wasserbindung als Salze mit größerer Ionenstärke. Die durch Phosphat-Zusatz erzielbare Steigerung der Wasserbindung bewirken auch andere Salze bei gleichem pH und gleicher Ionenstärke.

Aussprache:

Möhler, München: Nach den Untersuchungen von *Loew* an Gelatine ist für die Quellung allein der pH-Wert entscheidend, nicht aber die Wirkung nach dem Schema der Hoffmeisterschen Reihen. Hinsichtlich der kolloidalen Wasserbindung können bei zerkleinerterem Fleisch (Wurstbrät) andere, den Quellungseffekt übertreffende Wirkungen als bei ganzen Fleischstücken auftreten. — *Diemair*, Frankfurt: Wie verhält sich das kolloidgebundene Wasser? *Vortr.*: Mit der vorliegenden Methode dürften sich verschiedene Bindungsarten des Wassers nicht unterscheiden lassen. — *Bäurle*, Karlsruhe:

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 165 [1953].

²⁾ Vgl. ebenda 64, 317 [1952].

Wurde der Fettgehalt des Fleisches mit in die Betrachtungen einbezogen? — *Vortr.*: Nein, es wurde nur fett- und sehnensfreies Muskelfleisch untersucht. — *Lindemann*, Mannheim: Bei der Wurstherstellung mit Phosphat-Zusatz spielt die Fetterulgierung eine Rolle. Können die abweichenden Feststellungen von *Grau* einerseits und *Ellerkamp* andererseits über dem Einfluß von Phosphatzusätzen auf das Wasserbindungsvermögen nicht zum Teil hierdurch begründet sein? — *Vortr.*: Die Versuche von *Ellerkamp* und mir unterscheiden sich vor allem durch die verschiedene Menge der zugesetzten Phosphate. Ersterer bezog den Zusatz auf das gesamte Brät, ich dagegen auf das verwendete Fleisch. Bei großer Wasserschüttung entstanden dadurch in der Phosphat-Menge große Unterschiede.

C. FEICHTNER, Stuttgart: Erfahrungen bei der Milchkontrolle während Seuchenzeiten.

Vortr. schildert die besonderen Maßnahmen anlässlich der Stuttgarter Typhusepidemie zur Überwachung der ausreichenden Milchpasteurisierung. Durch bakteriologische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß eine die Verschleppung des Typhus ermögliche Reinfektion der Milch nicht in Betracht kam. Für den Milchhandel wurden umfangreiche Sicherungsmaßnahmen eingeführt. Es wurde angeregt, auch sämtliche Milcherzeugnisse im Sinne des § 35 des Milchgesetzes dem Pasteurisierungzwang zu unterwerfen und für Speisequark ausschließlich die Verwendung pasteurisierter Milch zuzulassen. Bei Butter, Quark und Käse wurde bakteriologisch eine Infektion nicht gefunden. Die Nachweismethoden für eine stattgehabte Erhitzung bei Käse sollten vereinfacht werden. Ebenso wie bei Deutscher Markenbutter sollte Auslandsbutter nur zum Verkehr zugelassen werden, wenn sie aus pasteurisiertem Rahm hergestellt wurde.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: In einem anderen Fall entstanden leider Schwierigkeiten bei der bakteriologischen Untersuchungstätigkeit in dem durch die Durchführungsbestimmungen zum Lebensmittelgesetz gegebenen Rahmen. — *Diller*, Nürnberg: Das Nürnberger Gesundheitsamt sucht die Mitwirkung des Chemischen Untersuchungsamtes. Es muß unbedingt eine allgemeine Hygiene-Verordnung geschaffen werden. Landbutter bietet in starkem Grade die Gefahr von Typhusübertragungen, wie durch die wiederholte Feststellung von Typhusbakterien in Landbutter beim Milchwirtschaftlichen Institut Nürnberg erwiesen wurde. — *Strohecker*, Gelsenkirchen: Joghurt sollte in den Kreis der bakteriologischen Untersuchungen mit einbezogen werden. — *Bäurle*, Karlsruhe: Sorgfältige bakteriologische Überwachung der öffentlichen Badegewässer ist notwendig. Das Wasser soll nicht mehr als 100 Coli/1 cm³ enthalten und biologisch im oligo- bis β-mesosaproben Gebiet liegen. Bei allen Molkerien sollte die automatische Pasteurisierung der Milch eingeführt werden.

H. POPP, Frankfurt a. M.: Über die Verträglichkeit von Kokosfett.

In letzter Zeit wurden mehrfach nach dem Genuss von mit Kokosfett zubereiteten Speisen oder von Margarine vergiftungsähnliche Erscheinungen, wie Magenschmerzen, Aufstoßen, Übelkeit oder Kopfschmerzen beobachtet. Den Margarinefabriken soll die schlechtere Bekömmlichkeit von Kokosfett bekannt sein; sie verpflichten ihre Schmecker bei allen Fetten zur Prüfung beliebig vieler Proben, bei Kokosfett jedoch nur zu zwölf Proben am Tag. Womöglich handelt es sich hierbei nur um eine Empfindlichkeit besonderer konstituierter Personen gegenüber den besonderen Eigenarten des Kokosfettes (niedrige Jodzahl, hohe Seifenzahl, Schmelzpunkt).

Aussprache:

Diller, Nürnberg: Als Ursache der schlechteren Verträglichkeit ist vielleicht auch das den Plattenfetten häufig zum Geschmeide machen zugesetzte Palmkernfett in Betracht zu ziehen. — *Strohecker*, Gelsenkirchen: Man kann auch an die gegenüber Schmalz und Olen viel größere Verseifungsgeschwindigkeit von Kokos- und Palmkernfett während der Verdauung als Ursache der beobachteten Störungen denken. — *Grohmann*, Speyer: Traten die Erscheinungen auch nach dem Genuss von gehärteten Ölen auf? — *Vortr.*: Nein, die betreffenden Personen vertrugen gehärtetes Erdnußfett gut. — *Tauber*, Gedern: Kokosfett enthaltende Suppenmehle können bereits nach 4–5 Tagen ranzig sein.

W. DIEMAIR, Frankfurt a. M.: Künstliche Farbstoffe und ihr Einfluß auf Katalase.

Das Häminprotein Katalase ist ein als notwendiger Bestandteil in den meisten aeroben pflanzlichen und tierischen Zellen vorkommendes Enzym, welches im intermediären Stoffwechsel auftretendes Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt. Das Hämin, die von Zeile nachgewiesene prosthetische Gruppe der Katalase, enthält dreiwertiges Eisen. Nach *Bertho-Graßmann*

wurde aus Pferdeleber Katalase gewonnen. Auf diese wirkten Azo- und heterocyclische Chinon- und Triphenylmethan-Farbstoffe in wässriger Lösung sowie alkoholische Lösungen fettlöslicher Azofarbstoffe bis zu 3 g/l nicht hemmend ein. Die durch reduktive Spaltung mit Zink und Salzsäure erhaltenen Aminonaphthol-sulfosäuren und andere Amino-Verbindungen, wie Anilin, Dimethyl-p-phenyldiamin, α -Naphthylamin, m-Aminophenol, α -, β -Naphthol und Resorein wirken dagegen als starke Inhibitoren, am stärksten Resorein und Dimethyl-p-phenylen-diamin mit Konzentrationen von 10–15 mg/l und mehr. Diese bewirken eine 80 proz. Hemmung innerhalb 3 Minuten. Die Wirksamkeit der Katalase wurde durch volumetrische Messung des entstehenden Sauerstoffs nach *Bastelli* und *Stern* bestimmt. Man darf wohl eine koordinative Bindung zwischen Katalase und Inhibitor annehmen, die stärker ist als die Bindung des Wasserstoff-peroxyds an das Eisen(III)-Ion der Katalase. Es wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß nach *Horner* und *Betzel* Diamine mit besonders labiler Elektronenanordnung, die über Merichinone in o- oder p-Chinone umwandelbar sind, besonders wirksame Inhibitoren darstellen. Nach *Hecht* und *Wingler* werden künstliche Farbstoffe mit einer wasserlöslichen Sulfo- oder Carboxyl-Gruppe in jeder Komponente aufgebaut, bei deren reduktiver Spaltung freie Amine nicht mehr entstehen können, um Störungen durch Bildung von Diaminen zu verhindern.

Aussprache:

Strohecker, Gelsenkirchen: Katalase tritt auch reichlich in kranker Milch auf. — *Vortr.*: Es ist auch auf den erhöhten Katalasegehalt gewisser Mikroorganismen zu verweisen. — *Möhler*, München: Würde auch Hydrochinon auf eine Inhibitorkwirkung geprüft? — *Vortr.*: Nein. — *Heimann*, Karlsruhe: Wie verhält sich Katalase gegenüber den weitverbreiteten Farbstoffen aus der Klasse der Flavone und Flavonole? Flavon-Derivate bilden stabile Eiweißverbindungen vermutlich salzartiger Natur. Eine Hemmung der Katalase ist so durch Komplexbildung mit dem Katalaseprotein denkbar. Ferner erscheint eine Hemmung des Porphyrins durch innerkomplexe Metallsalzbildung zwischen dem dreiwertigen Eisen der Katalase und Flavonolen möglich. — *Vortr.*: Über die Bindung zwischen Flavon und Hämprotein ist nichts bekannt. Es müßte experimentell geprüft werden, ob eine innerkomplexe Metallsalzbildung in Betracht kommt. — *Eisenbrand*, Homburg/Saar: Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bildung von Molekельverbindungen des Heminstoffes mit dem Porphyrin-Anteil der Katalase. Durch *G. Scheibe* ist die Bildung von Molekельverbindungen zwischen Chinolin-Derivaten und zahlreichen aromatischen Verbindungen bekannt. Eigene Untersuchungen haben die Bildung von Molekельverbindungen zwischen Chininsulfat und Furan gezeigt. Ebenso wäre eine solche Bindung bei Pyrrol und Pyrrol-Abkömmlingen möglich. Auf diese Art könnten bestimmte aromatische Stoffe die Katalase hemmen. — *Vortr.*: Die zwar denkbaren Bindungen an den Porphyrin-Rest sind experimentell schwer beweisbar.

E. LINDEMANN, Mannheim: Aus der Praxis der amtlichen Brotkontrolle.

Mürbegebäck wird im Gegensatz zu Milchgebäck nicht unter ausschließlicher Verwendung von Milch zum Anteilen des Mehles, sondern wie die Wasserware, jedoch unter Zusatz von Fetten, wie Margarine oder Backcrems, gelegentlich auch unter Mitverwendung geringer Mengen Milch oder Milchpulver hergestellt. Die Fettzusätze sind häufig unzureichend, wie die bei der Lebensmittelüberwachung in letzter Zeit ermittelten Gesamt-fettgehalte bei Mürbebrötchen von 1,2–7,9 % in der Trockenmasse, im Mittel etwa 2,2 % im Frischgebäck zeigen. Es sollten Mindestforderungen für den Fettgehalt von Mürbebrötchen aufgestellt werden. Ihr Verkauf als „Milchbrötchen“ ist unzulässig. Kommt derartiges Gebäck als Brot in den Verkehr, so darf es nach den Vorschriften des Brotgesetzes nicht leichter als 500 g sein, und sein Gewicht muß durch 250 teilbar sein. Demgegenüber sind im Handel z. B. „französisches Brot“ in Form der Pariser „baguettes“ bzw. „flûtes“ mit 400 g, Kaviarbrote im Gewicht von 300 g oder „englisches Brot“ zum Toasten im Gewicht von 350 bzw. 700 g anzutreffen. Fast nirgends wird mehr die Vorschrift des Brotgesetzes beachtet, daß auf dem Brot das Gewicht angegeben sein muß.

Die aus den hochausgemahlenen Kriegsmehlen hergestellten Brote hatten wegen der höheren Teigausbeute dieser Mehle einen abnorm niedrigen Mehlgehalt, in der Regel unter 700 g im 1 kg-Brot.

Statistische Auswertung sämtlicher Misch-Brotuntersuchungen beim Städtischen Untersuchungsamt Mannheim von 1946 bis 1952:

Zeitraum	1946 bis Mitte 1948	1949–1950	1951–1952
Mittlere Mehleinlage			
für volle 1000 g Brot	710 g	733 g	748 g
Kleinste Mehleinlage	656 g	672 g	692 g
Größte Mehleinlage	795 g	795 g	805 g
90% liegen innerhalb	668–758 g	698–774 g	717–788 g
Mittlerer Wassergehalt	41,4%	39,8%	38,7%
Wassergehalte	36,1–47,0%	36,1–44,8%	34,4–43,2%

Die Mittelwerte der Mehleinlage sind durch jene Brote herabgedrückt, die unter Verwendung von zu wenig Mehl hergestellt wurden; in der Regel lieferte der betreffende Bäcker nach warnender Belehrung bei der nächsten Kontrolle Brot mit einer höheren Mehleinlage. Somit war die besonders von *Höritz* und *Egger* während der Jahre vor der Währungsreform aufgestellte Forderung von mindestens 725 g Mehleinlage nicht zu hoch gegriffen. Darüber hinaus ist seit der Währungsreform ein ständiges Steigen der mittleren Mehleinlagen Hand in Hand mit einem Sinken der Wassergehalte der Brote festzustellen. Gegenwärtig sind für ein Mischbrot mindestens 750 g Mehleinlage zu verlangen. Wird weniger Mehl verwendet, so erzielt der Bäcker entweder ein zu leichtes Brot oder ein zu feuchtes Brot, ohne daß dieses deswegen ausgesprochene Backfehler aufweisen müßte. Es liegt hier ein typisches Gebiet vor, wo eine bestimmte Gehaltsgrenze nicht schematisch verordnet werden kann, aber doch darüber gewacht werden muß, wann der Tatbestand der Fälschung erfüllt ist.

Aussprache:

Strohecker, Gelsenkirchen: Im Industriegebiet werden Mürbebrötchen meistens als „Fettbrötchen“ verkauft, die vielfach mit Rindertalg hergestellt werden. — *Schmitt*, Speyer: In der Pfalz werden Wasserbrötchen als Mürbebrötchen anerkannt, wenn auf 100 kg Mehl mindestens 4 kg wasserfreies Fett verwendet wurden. — *Lamprecht*, Ingelheim: Der Fettgehalt von Mürbegebäck sollte übergangsweise festgelegt werden. An der Forderung, daß bei Milchbrötchen das gesamte Schüttwasser durch Milch ersetzt sein muß, ist festzuhalten.

J. KOCH, Geisenheim: Bemerkungen zur Qualitätsbestimmung der Süßmoste.

Zur Beurteilung steht das vom Zentralverband der Süßmost- und Obstgetränkeindustrie gebilligte Punktbewertungsschema zur Verfügung. Von Süßmost als Handelsware sind mindestens 12 Punkte zu verlangen. Säfte mit weniger als 8 Punkten sind auf alle Fälle zu beanstanden. Es läßt sich nicht immer einwandfrei feststellen, wann ein Süßmost gewässert ist. Apfelsäfte mit weniger als 18 g/l zuckerfreiem Extrakt sind wässerungsverdächtig, oder sie entsprechen den zu stellenden Anforderungen nicht, weil sie aus unreifem Obst hergestellt wurden. Beeren- und Kirsch-süßmoste sind nach dem Gesamtäsuregehalt zu beurteilen. Die kommenden Handelsklassen sehen folgende Säuregehalte, berechnet als Weinsäure, vor:

Süßmoste aus schwarzen Johannisbeeren u. Sanddornbeeren	10 g/l
roten Johannisbeeren u. Mischungen roter u. schwarzer Beeren, Stachelbeeren, Hagebutten u. Quitten	9 g/l
Sauerkirschen, Erdbeeren, Holunderbeeren, Schlehen, Ebereschen sowie Mischobst	8 g/l
Himbeeren, Brombeeren	7 g/l
Rhabarber	6 g/l

Dicksaft läßt sich in Süßmost bisher nicht einwandfrei feststellen, ebenso nicht die Rückverdünnung von Apfeldicksaft auf Süßmoststärke.

Aussprache:

Strohecker, Gelsenkirchen: Bei Süßmosten wird häufiger ein teerähnlicher Geschmack beobachtet. Der zugelassene Gehalt an flüchtiger Säure ist meines Erachtens zu hoch.

F. TRAUTH, Neustadt/Weinstraße: Erfahrungen bei der Schönung der Weine mit Aferrin (W.Z.).

Durch Schönung mit Aferrin³⁾, die nach *K. Hennig*⁴⁾ über 6–8 Tage durchgeführt werden soll, wurde nach zweitägiger Einwirkung und Nachschönung mit Gelatine — Tannin und Filtration bei weißen und roten Weinen mit normalem Eisengehalt (entspr. 50–110 mg Kalium-eisen(II)-Cyanid) eine nicht so weitgehende Enteisenung erzielt wie durch das *Möslinger*-Verfahren. Bei zwei Weinen konnte die Enteisenung weder durch längere Einwirkung des Aferrins noch durch zweimalige Behandlung weitergetrieben werden. Bleiben die Weine längere Zeit auf dem Schönungsstrub liegen, so nehmen sie Eisen bis zur ursprünglichen Höhe wieder auf. Bei geringer Erhöhung des Aschengehaltes werden Geschmack und Färbung der Weine nicht beeinträchtigt. FeII, Kupfer und Zink ließen sich mittels Aferrin aus Traubensaften bzw. Weinen nicht ausscheiden. Störende thermolabile Eiweißstoffe werden im Gegensatz zu der Behandlung nach *Möslinger* nicht gefällt. Dies sind Nachteile der Aferrin-Behandlung, die ihrem Vorteil, daß eine Überschönung — wie bei der Kalium-eisen(II)-cyanid-Behandlung — nicht möglich ist, gegenüberstehen. Hinzu kommt, daß bei der Aferrin-Schönung statt eines Arbeitsganges drei erforderlich sind (Umpumpen, Nachschönen,

³⁾ Hersteller: Zyma-Blaes A. G., Chem. Fabrik, München.

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 360 [1952].

Filtrieren), daß die Schöngeszeit für eilige Fälle (Gärungsgefahr bei Traubensaften) zu lang ist, und daß eine neue Trübung auftreten kann, die wiederum eine Klärung erfordert, wenn der geschönte Wein später mit einem unbehandelten Wein aufgefüllt oder verschnitten wird.

Aussprache:

Böhringer, Neustadt/Weinstraße: An der Bundesanstalt für Weinforschung wurden im wesentlichen die gleichen Erfahrungen mit der Aferrin-Behandlung gemacht. Der Inositol-tetracalcium-Eisenkomplex scheint in Wein löslich zu sein. — **Hennig**, Geisenheim: Wenn man die Wirksamkeit der Aferrin-Schönung kontrollieren will, muß der Eisengehalt quantitativ nach der Rhodan-Methode bestimmt werden. Vortr.: hat nur den Kaliumeisen(II)-cyanid-Bedarf empirisch vor und nach der Aferrin-Schönung ermittelt. Dies reicht nicht, weil man den Gehalt des Weines an zwei- und dreiwertigem Eisen nicht kennt und nicht weiß, ob jeweils ein kalifreier oder kalireicher Niederschlag ausfiel. Nach Großversuchen hat sich die Aferrin-Schönung praktisch bewährt. Die Schönung bleibt unvollständig, wenn man den Wein schon am zweiten oder dritten Tag absticht. **Villforth**, Weinsberg, fand, daß bei Rotweinen zu über 50% vollständige Entseisung eintrat, während nur etwa 25% der Weine Eisen in so geringer Menge zurückbehielten, wie dies auch bei der Blauschönung der Fall zu sein pflegt. Nach **Villforth** werden auch Kupfer und Zink aus dem Wein entfernt. Der Stickstoff-Gehalt des Weines ändert sich bei der Aferrin-Schönung nicht. Man darf den Wein nicht monatelang über dem Aferrin-Schönungstrub stehenlassen. Sonst wird letzterer von Mikroorganismen angegriffen, wobei das Eisen in Freiheit gesetzt wird. Auch bei der Blauschönung wird der Schönungstrub nach 1–2 Wochen abfiltriert. — **Diemair**, Frankfurt a. M.: Welche Menge Eisen bindet der Inositol-phosphorsäurekomplex? — **Hennig**: Cordonier gibt das Verhältnis Aferrin : Eisen zu 4 : 1 an.

K. HENNIG, Geisenheim: Ionenaustauscher in der Weinchemie und Kellerwirtschaft.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Wein an flüchtigen Estern ist es üblich, im neutralisierten Weindestillat die Ester zu verseifen und dann titrimetrisch zu bestimmen. Hierbei schlägt aber der Indikator infolge der Gegenwart flüchtiger Säuren (schweflige Säure, Essigsäure, Kohlensäure) im Destillat unscharf um. Im Gegensatz hierzu erkennt man den Umschlagspunkt scharf, wenn das Destillat zuvor durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher von den störenden Säuren befreit wird, indem man es über gequollenes, aktiviertes und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschenes Amberlite J R—4 B oder Lewatite MJ laufen läßt. Für 10 bis 15 Bestimmungen reichen bei einer Säulenhöhe von 6 cm und 3 cm Durchmesser 25–30 cm³ Anionenaustauscher. Man kann auch, ohne das Destillat zu verseifen, die Ester mit Pentan rein ausschütteln und weiter zur Qualitätsbestimmung papierchromatographisch trennen. Auch bei der Qualitätsbestimmung von Weinbränden und Weinbrandverschnitten nach **Zellner** oder **Micko** empfiehlt es sich, die Ester-Anteile in den einzelnen Fraktionen zu bestimmen, nachdem man sie durch eine Anionenaustauschersäule fließen ließ. Auf diese Weise wurden 5 Cognacs mit Gesamtestergehalten von 576–359 mg/l, 5 deutsche Weinbrände (Gesamtestergehalt zwischen 439 und 342 mg/l) und 6 Weinbrandverschnitte (Gesamtestergehalt zwischen 169 und 96 mg/l) geprüft. Es wurden charakteristische Kennlinien für die Ester-Verteilung in jeweils 7 Fraktionen erhalten. In den beiden ersten Fraktionen befinden sich die flüchtigen Ester. Mit der dritten Fraktion sinken die Kennlinien stark ab. Mit der vierten Fraktion beginnen die wässrigen Destillate mit den höher siedenden Estern, die $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Estergehaltes ausmachen. Der Destillationsrückstand ist frei von Estern.

In der Kellerwirtschaft haben sich Anionenaustauscher für die Entsauerung bewährt. Die Weine bedürfen keiner Nachbehandlung und bleiben blank, wie Versuche mit Amberliten, Lewatiten und IMAC-Austauschern zeigten. Die Entsauerung ist entsprechend der Beladungskapazität des Austauschers verschieden stark. Der Wein darf nicht im Durchfluß behandelt werden, da er dabei so tiefgehend verändert würde, daß er seinen Charakter verlor. Da deutsche Weine genügend Säure enthalten, dürfen sie nicht mit Kationenaustauschern behandelt werden. Bei der Behandlung — zweckmäßig werden 5 bis 15 g aktivierter Anionenaustauscher je Liter Wein 1 Stunde lang mit diesem gründlich durchmischt — nehmen unter langsamem Ansteigen des pH-Wertes Apfel-, Wein- und schweflige Säure sowie zuckerfreier Extrakt und Alkalität ab. Der Geschmack der Weine wird ansprechender; die Süße tritt stärker hervor, so daß sogar für Moselweine eine unvergorene Zuckermenge von 10 g/l genügt.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: Ist eine Unterscheidung zwischen Weinbrandverschnitten und aromatisierten Trinkbranntweinen durch die Aufnahme von Ester-Kennlinien nach dem beschriebenen Verfahren möglich? — Vortr.: Das wäre nicht ausgeschlossen, versucht wurde es noch nicht. — **Böhringer**, Neustadt/Weinstraße: Nach meinen Erfahrungen wird bei der Weinentsäuerung mit Anionenaustauschern vor allem die Weinsäure entfernt, da sie auch am stärksten dissoziert ist. Dies bewirkt eine ungünstige Verschiebung des Verhältnisses Weinsäure : Apfelsäure, die nur durch die Einleitung eines

Säureabbaus wieder ausgeglichen werden kann. — Vortr.: Es wird auch Apfelsäure entfernt. Denn in einem Versuch mit 1951er Geisenheimer ging der Apfelsäuregehalt mit 6 g/l Anionenaustauscher von 3,0 g auf 2,9 g/l zurück, mit 30 g/l dagegen auf 1,5 g/l.

Ld. [VB 484]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 9. Juni 1953

A. ALBERT, Canberra (Australien): *Paradoxical Insolubilizing Effect of -OH and -NH₂ on Heteroaromatic Substances*.

Es ist bekannt, daß die Hydroxyl-Gruppe gewöhnlich die Wasserlöslichkeit erhöht. Beispielsweise löst sich Benzol in 600 Teilen Wasser, Phenol bereits in 14 Teilen Wasser, 1,2-Dihydroxybenzol in 3 und Pyrogallol in 2 Teilen Wasser. Ähnlich wirkt die Aminogruppe; Anilin erfordert 7 Teile Wasser und m-Phenyldiamin 1 Teil Wasser, um sich zu lösen. (Die Werte gelten für 20 °C). **Emil Fischer** zeigte aber 1899, daß OH- und NH₂-Gruppen einen entgegengesetzten Effekt in der Purin-Reihe haben. Vortr. zeigte, daß dieser überraschende Effekt in vielen, vielleicht allen heteroaromatischen Systemen auftritt. Er ist verhältnismäßig gering, wenn nur wenige Heteroatome vorhanden sind, aber steigt mit ihrer Anzahl an. In der Pteridin-Reihe, die vom Vortr. während einiger Jahre in London untersucht wurde, ist der Effekt sogar noch größer als in der Purin-Reihe. Der Effekt ist unabhängig von chinoiden Bindungsanordnungen und der Gegenwart von Keto-Gruppen. Es ist ein Wasserstoffbindungseffekt und er beruht augenscheinlich darauf, daß die Kristallgitterenergie in Substanzen dieses Typs die Hydrationsenergie übersteigt. Wie zu erwarten, gibt der Ersatz von bindungsfähigen Wasserstoffatomen durch Methyl-Gruppen wieder normale Löslichkeitsverhältnisse.

Die Pyridine, Pyrimidine, Triazine, Pteridine und Purine wurden unter diesem Gesichtspunkt behandelt. Es hat sich gezeigt, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß der Effekt geringer wird, wenn zu viel Substituenten eingeführt werden: Dies geschieht rascher in der NH₂-Substitutionsreihe als in der OH-Substitutionsreihe.

Die unerwartete Nichtlösbarkeit bei NH₂- bzw. OH-Substitution kann auch bei Mercapto-Verbindungen nachgewiesen werden, aber das vorhandene Untersuchungsmaterial ist hier noch etwas knapp.

K. [VB 481]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 15. Juni 1953

O. NEUNHOEFFER, Berlin: *Einige grundsätzliche Erwägungen über reaktionsfähige Stellen in organischen Molekülen*.

Die experimentellen Untersuchungen sollten einen Beitrag zum Problem der reaktionsfähigen Stelle organischer Moleküle liefern. Während z. B. beim Phenol sowohl auf Grund der Tautomerie-Mesomeriebeziehungen als auch nach dem Prinzip der alternierenden Polaritäten die o- bzw. p-ständigen Wasserstoffatome im Sinne einer Kryptointonen-Reaktion reaktionsbereit sind, würde sich beim o- bzw. p-Halogenphenol auf Grund der alternierenden Polaritäten keine Reaktionsbereitschaft des Halogens bei Kryptointonen-Reaktionen ergeben, während die Tautomerie-Mesomerie-Beziehung Reaktionsbereitschaft erwarten läßt. Die Untersuchungen wurden bei p-Oxybenzoësäure und ihren Halogen-Derivaten angestellt, da hierbei der Feldeffekt praktisch in Wegfall kommt und sich die Struktur eines Phenolat-Ions nur unter extremen Bedingungen erzwingen läßt. Es wurde gefunden, daß die 3-Chlor- bzw. 3-Brom-p-oxybenzoësäure in der Kalischmelze bei 190 °C in 10 min quantitativ Protokatechusäure gibt, während bei 2-stündigem Erhitzen mit 10 proz. Lauge auf dieselbe Temperatur keine Reaktion eintritt. Offensichtlich ist das Halogen nur dann reaktionsfähig, wenn die phenolische Hydroxyl-Gruppe als Phenolat-Anion vorliegt.

Weiter wurde gefunden, daß, wenn man p-Oxybenzoësäure einer Alkalischmelze unter Zusatz von Nitrat oder Chlorat bei Temperaturen bis 230 °C unterwirft, sie praktisch unverändert bleibt. Wenn man dagegen p-Oxybenzoësäure mit einem Mol Nitrat und drei Mol NaOH in verd. wässriger Lösung 1–2 h auf 190 °C erhitzt, wird neben Protokatechusäure vorwiegend o-Nitrophenol gebildet. Das Wasserstoff-Atom in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl ist also nur reaktionsfähig, wenn kein Phenolat-Anion vorliegt. Dies läßt sich nur auf Grund des Prinzips der alternierenden Polaritäten erklären, nicht jedoch mit Hilfe der Tautomerie-Mesomerie-Vorstellung. Man ist daher bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen berechtigt, dem Prinzip der alternierenden Polaritäten einiges Gewicht beizulegen.

N. [VB 482]