

### GDCh-Fachgruppensitzungen Hamburg

Anlässlich der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg vom 14.-18. September 1953 tagten die folgenden Fachgruppen:

#### GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“

am 14. September 1953

H. FINCKE, Köln: *Über warenkundliche Ordnung der Lebensmittel, insbes. der Erzeugnisse der Süßwarenindustrie<sup>1)</sup>.*

Bei warenkundlichen Betrachtungen stehen Stoff und Zweckbestimmung im Vordergrund. Die für wissenschaftliche Bearbeitung von Stoffgebieten erforderliche Ordnung muß sich auf Begriffsbestimmungen von Gruppen, Untergruppen und Einzelerzeugnissen stützen. Bei Lebensmitteln ist eine Ordnung besonders schwierig wegen ihrer Mannigfaltigkeit und allmählichen Übergänge. Begriffsbestimmungen sollten sich auch auf das Ge- füge erstrecken.

Ordnungsgrundsätze können bei Lebensmitteln nicht von einzelnen Gesichtspunkten ausgehen, sondern müssen sich den Lebensmittelarten und dem Zwecke der Ordnung anpassen. Als Unterlage lebensmittelrechtlicher Regelungen ist nur die warenkundliche Ordnung brauchbar.

Vortr. verwies auf seine Ordnungsvorschläge für Lebensmittel<sup>2)</sup>, die kürzlich auch als Grundlage für die Ordnung der Rohstoffe der Süßwaren dienten. An Beispielen aus dem Altertum und aus der Zeit vom 17. Jahrh. bis heute zeigte er die Entwicklung der Ordnung der Lebensmittel. Nach Hinweis auf eine bereits vor 270 Jahren aufgestellte Ordnung der damaligen handwerklichen Süßwaren legte Vortr. einen Ordnungsversuch der Erzeugnisse der Süßwarenindustrie vor<sup>3)</sup>, worin er Zuckerwaren (im weiteren Sinne), Kakaoerzeugnisse und Dauerbackwaren einheitlich erfaßte.

K. LANG, Frankfurt/M.: *Fortschritte der ernährungsphysiologischen Forschung<sup>4)</sup>.*

L. ACKER, Frankfurt a. M.: *Der Anteil phosphatidspaltender Fermente an den Veränderungen in phosphatidreichen Lebensmitteln während der Lagerung.*

Da in Getreidemahlprodukten und handelsüblichen Trocken- eierzeugnissen phosphatid-spaltende Fermente vorkommen, war zu vermuten, daß in Erzeugnissen, bei deren Fabrikation eine Inaktivierung der Fermente im Verlaufe der Fabrikation nicht oder in nur geringfügigem Umfange stattfindet (Eierteigwaren), ein enzymatischer Abbau der Phosphatide während der Lagerung eintritt. Dadurch konnte der bekannte Lecithin-Schwund in diesen Erzeugnissen (beobachtbar am Rückgang der alkohol-löslichen Phosphorsäure) erklärt werden. Mit R. Jäger konnte gezeigt werden, daß tatsächlich diese phosphatid-spaltenden Fermente in solchen phosphatid-reichen Teigwaren noch aktiv sind und daß der Rückgang des analytisch faßbaren Lecithins abhängig ist von Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt. Der Beweis für die enzymatische Aufspaltung des Lecithins konnte geführt werden durch Bestimmung des dabei abgespaltenen Cholins und durch die Beobachtung, daß der Lecithin-Rückgang durch Inhibitoren verzögert oder überhaupt unterbunden wurde. Das vorliegende Fermentsystem greift offensichtlich primär an der Cholinphosphorsäure-Bindung an, während der weitere Abbau, d. h. die Abspaltung der Phosphorsäure, durch Phosphatasen eintritt. Ein Freiwerden von Fettsäuren ist in nachweisbarem Umfange nicht zu beobachten.

J. SCHORMÜLLER, Berlin-Charlottenburg: *Über die proteolytischen Fermente des Sauermilchkäses und deren Aktivität im Verlauf der Reifung.*

In wässrigem Glycerin-Extrakten aus Sauermilchkäse verschiedenen Reifungsgrades wurde eine Reihe proteolytischer Ferment- systeme hinsichtlich ihrer Aktivität und ihrer Spezifität untersucht, wobei Casein als Substrat für Proteinase, eine Reihe synthetischer Peptide für Peptidasen dienten. An Proteinase fanden sich ein bei pH 7,6-7,8 und ein bei pH 4,6-4,8 wirksames Enzymsystem. Die Proteinase beider pH-Bereiche werden durch Dialyse empfindlich geschädigt, sie gehorchen annähernd dem Gesetz erster Ordnung; beide Fermentsysteme wirken nicht milchgerinnend. Untersuchungen über die Hämoglobin-Spaltungsfähigkeit, die Wirkung verschiedener Inhibitoren aus Pankreas, Blut, Eiereiweiß und Sojabohnen, die Aktivierbarkeit und Hemmbar-

<sup>1)</sup> Erscheint erweitert in d. Deutschen Lebensmittel-Rundschau.

<sup>2)</sup> Z. Lebensmittel-Untersg. u. Forschg. 85, 1, 32 [1943]; 91, 165 bis 173 [1950].

<sup>3)</sup> Verlag A. Röper, Hamburg 11, Holzbrücke 8.

<sup>4)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

keit durch Neutralsalze und Fermentgifte und die Spaltung synthetischer Proteinase-Substrate zeigten, daß die im sauren Bereich wirksame Komponente vom Typ einer „Papainase“, die alkalische Komponente als „Tryptase“ zu betrachten ist. Messung der Spaltung verschiedener synthetischer Di- und Tripeptide ergab, daß reifender Käse der in Rede stehenden Art Dipeptidasen, Amino-peptidasen und Carboxy-peptidasen enthält, die mengenmäßig erfaßt und näher gekennzeichnet wurden. Da bei Beginn der Käsereifung die Aktivität sämtlicher Proteasen praktisch gleich null war und im weiteren Verlauf der Reifung beträchtlich anstieg, geht aus den Befunden einwandfrei hervor, daß die proteolytische Wirksamkeit der Käseextrakte den endozellulären Proteinase und Peptidasen der während der Käsereifung wirkenden Mikroorganismen entstammt.

H. POPP, Frankfurt/M.: *Untersuchung von Filterzigaretten.*

W. ROTHE, Berlin-Grunewald: *Wie soll sich die deutsche Lebensmittelgesetzgebung weiter entwickeln?*

Vortr. schildert die bisherige Gestaltung der deutschen Lebensmittelgesetzgebung in den letzten 75 Jahren. Insbes. wird auf die früheren Schwierigkeiten hingewiesen, die umfangreiche Verhandlungen des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zur Aufstellung von Grundsätzen für die Beurteilung von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen sowie die Entscheidungen höchstinstanzlicher Gerichte erforderlich machten. Demgegenüber brachten die Lebensmittelgesetze von 1927 und 1935 durch die Schaffung der Möglichkeit zur gesetzlichen Festlegung der Beschaffenheit der einzelnen Lebensmittelgruppen sowie die einzelnen Nebengesetze zum Lebensmittelgesetz trotz einer gewissen Umständlichkeit wesentliche Verbesserungen. Der in Deutschland beschrittene Weg der Schaffung klarer einheitlicher gesetzlicher Vorschriften hat sich durchaus bewährt und sollte nach der Stockung in der Nachkriegszeit weiter beschritten werden. Auch die frühere Tätigkeit des Reichsgesundheitsamts und der Ausschüsse des Reichsgesundheitsrats war bei gründlichster Arbeit durchaus fruchtbar. Die Schwierigkeiten, die bei der Abgrenzung der Zuständigkeiten zwischen Bund und Ländern entstanden sind, sollte man durch eine Renovierung des Lebensmittelgesetzes beseitigen. Hierbei wären auch die im Kriege verschärften Strafbestimmungen wieder abzumildern und einige sonstige Mängel zu beseitigen.

am 15. September 1953

R. KREUZER, Hamburg-Altona: *Grundlagen für die Herstellung und Konservierung von Fischpräserven sowie für die Voraus- sage der Haltbarkeit.*

An Hand von Keimzahlen, Säure-, pH-, Stickstoff- und Tryptophan-Werten sowie dem flüchtigen basischen Stickstoff wurden bakteriologische und biochemische Veränderungen in bei 27 °C lagernden Marinadendosen erläutert. Es zeigte sich, daß die verschiedene Art der Marinierung Waren mit verschiedenen langer Haltbarkeit ergibt. Der Vorgang des Verderbs ist ausgesprochen milieuhängig. Ebenso erwies sich die konservierende Wirkung der gleichen Menge Hexamethylen-tetramin im verschiedenen Milieu als verschieden stark. Auf die natürliche Haltbarkeit wurde der Begriff der „biologischen Stabilität“ gegründet, und es wurde gezeigt, daß sich die biologische Stabilität analytisch erfassen läßt, und zwar mit Hilfe von Pufferkurven. Damit sind auch die Grundlagen für eine Standardisierung der Herstellungsverfahren geschaffen. Weiterhin wurde dargestellt, daß auf dieser Basis eine präzise Haltbarkeitsvoraussage für die Dosenware möglich ist, und was von besonderer Bedeutung ist, bereits im Garbad, also bevor die Dosen gepackt werden. Die allgem. Gesichtspunkte haben für alle Fischpräserven in gleicher oder ähnlicher Weise Gültigkeit.

W. HEIMANN, Karlsruhe: *Zur Hemmung des autoxydativen Fettverderbens<sup>5)</sup>.*

H. THALER, München: *Der papierchromatographische Nachweis der künstlichen Färbung von Lebensmitteln<sup>6)</sup>.*

Bei der Untersuchung von Farbstoffgemischen, wie sie häufig zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden, wird die Arbeit durch die Notwendigkeit, eine ganze Reihe von Lösungsmitteln verwenden zu müssen, umständlich und langwierig. Bei

<sup>5)</sup> Erscheint in der Biochem. Z.

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 314 [1952].

Versuchen mit Pufferlösungen ergab sich eine Abhängigkeit der  $R_f$ -Werte nicht nur vom  $p_H$ , sondern auch von der Art der Ionen. Die allermeisten Farbstoffe werden schon von 2proz. Lösungen von Natriumchlorid, Natriumcitrat, Ammonsulfat usw. derart stark ausgesalzen, daß sie am Startpunkt sitzen bleiben. Bei einer Erhöhung des  $p_H$ -Wertes der Lösung über den Neutralpunkt hinaus nimmt aber die Wanderungsgeschwindigkeit stark zu und ein solches Lösungsmittel (2% Natriumcitrat in 5proz. Ammoniak) bringt sehr geringe Unterschiede in der Konstitution der Farbstoffe derart exakt zur Geltung, daß in einer Reihe von Fällen sogar zahlenmäßige Beziehungen zwischen dieser und dem  $R_f$ -Wert festgestellt werden konnten. Geringe Beimengungen isomerer Farbstoffe, wie sie z. B. beim Kuppeln diazotierten Roh-Xyliids oder -Cumidins mit 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure) entstehen, machen sich deshalb durch das Auftreten von 1, 2 oder mehr Zonen mit definierten  $R_f$ -Werten bemerkbar. Infolge der alkalischen Reaktion des Lösungsmittels werden die Basen der Triphenylmethan-Reihe entfärbt, die Farbe kehrt jedoch beim Trocknen des Chromatogramms wieder zurück. Man identifiziert die Farbstoffe durch Bestimmung des  $R_f$ -Wertes oder Mitlaufenlassen von Vergleichssubstanzen, Beobachten im UV-Licht, auch nach Tüpfeln mit Salzsäure und Natronlauge. Verunreinigungen mit Eiweiß, Kohlenhydraten, Mineralstoffen usw. stören. Zur Isolierung der Farbstoffe läßt man diese deshalb auf einen Wolltuch aufziehen, wäscht gründlich mit Wasser aus, zieht den Farbstoff mittels verdünnten Ammoniaks oder Kaliumbisulfats wieder ab, engt die Lösung ein und chromatographiert. Als Papier hat sich die Sorte 2043 b von C. Schleicher und Schüll besonders bewährt.

#### Aussprache:

**Wegner, Forchheim:** Wurde eine Trennung der wasserlöslichen Teerfarbstoffe auf mit Salz oder Pufferlösungen imprägnierten Papieren unter Benutzung von mit den gleichen Lösungen gesättigten organ. Lösungsmittelgemischen versucht? Vortr.: Derartige Versuche wurden angestellt, es ergaben sich aber keine wesentlichen Vorteile, so daß im Interesse eines möglichst einfachen Verfahrens auf weitere Untersuchungen mit imprägnierten Papieren verzichtet wurde.

#### E. LETZIG, Dresden: Neuere Nachweismethoden für wasserlösliche Binde- und Verdickungsmittel.

Außer stärkehaltigen Stoffen werden zur Herstellung verschiedener Lebensmittel und ihnen nahestehender Erzeugnisse hochmolekulare natürliche, halbsynthetische und vollsynthetische Binde- und Verdickungsmittel verwendet. Vortr. hat auf Grund von vergleichenden Viscositätsmessungen an den häufigsten wasserlöslichen Nahrungsstoffen eine Methode ausgearbeitet, die anzugeben gestattet, ob in einer Untersuchungssubstanz Binde- und Verdickungsmittel oder diesen physikalisch-chemisch gleichkommende Stoffe vorhanden sind. Zur Unterscheidung von letzteren, die in verschiedenen Lebensmitteln von Natur aus vorhanden sind, muß sich bei positivem Ergebnis dieser viscosimetrischen Methode eine qualitative Untersuchung auf die einzelnen Verdickungsmittel anschließen.

Von den qualitativen Nachweismethoden verdienen die auf Farb- und Fällungsreaktionen beruhenden den Vorzug. Ihre z.T. geringe Spezifität läßt sich durch Anwendung einer größeren Anzahl Reagenzien und Feststellung des Fällungserfolges durch Viscositätsmessungen wesentlich erhöhen. Die Binde- und Verdickungsmittel können in solche mit anion- bzw. kationaktivem Charakter eingeteilt werden.

Erhaltene Ergebnisse können bes. durch eine enzymatische Methode unter Verwendung von Filtragol und Pankreatin gesichert werden.

Untersuchungen an verschiedenen wasserlöslichen Cellulose-Derivaten zeigen, daß auch die papierchromatographische Methode für den Nachweis von Binde- und Verdickungsmitteln gute Erfolge verspricht. Mit ihr sind auch das schwierig zu unterscheidende niederveresterte Pektin und Natriumalginat zu identifizieren.

#### O. HÖGL, Bern: Die Beurteilung der Schädlichkeit von Lebensmittelkomponenten.

Die intensive Bearbeitung von Lebensmitteln in der heutigen Technik bringt in zunehmendem Maße den Zusatz sog. „fremder Beimengungen“ mit sich. In der Öffentlichkeit wird diese Entwicklung vielfach kritisch betrachtet. Für den Lebensmittelchemiker und Hygieniker entsteht das Problem, ein Urteil über die Zulässigkeit der einzelnen Komponenten abzugeben. Dies macht eine objektive Einschätzung der eintretenden Gesundheitsgefährdung notwendig.

Die Beurteilung einer etwaigen Schädlichkeit von fremden Zusätzen kann als Spezialfall betrachtet werden. Jede Komponente eines Lebensmittels, sei sie natürlicherweise in demselben enthalten, sei sie ungewollt oder absichtlich hineingelangt, kann in gleicher Weise geprüft und in ihrer Wirkung abgeschätzt werden.

Erst eine solche, allgemein ausgerichtete Betrachtungsweise erlaubt es, sozusagen mit gleicher Elle zu messen und gefühlsbetonte Urteile zu vermeiden. Vielfach fallen sonst solche Vergleiche zu Gunsten der traditionsgemäß im Lebensmittel vorhandenen Substanzen aus.

Als Grundlage zu einer objektiven Beurteilung wird die Berechnung der sog. „Sicherheitsspanne“ („Safety margin“) vorgeschlagen. Diese wird definiert als das Verhältnis der gerade nicht mehr schädlichen Menge einer Substanz zu der normalerweise mit der Nahrung aufgenommenen, wobei natürlich auf gleiches Zeitintervall bezogen werden muß. An Hand einiger Beispiele wird die Anwendbarkeit erläutert. Weitere Faktoren, die bei eingehender Prüfung solcher Fälle zu beachten sind, werden genannt.

#### Aussprache:

**B. Wurzschmitt, Ludwigshafen:** Der „Sicherheitsspanne“ haftet noch eine große Unsicherheit an, weil zwar die eine Komponente (Aufnahme in vereinbarter Zeitspanne) sicher festliegt, aber die andere (Schädlichkeitsgrenze) nur im Tierversuch gewonnen werden kann. Diese wird aber unsicher, da noch keine international anerkannte Konventionsmethodik vorhanden ist, da sie von der Wahl der Versuchstiere usw. sehr stark abhängt, da die Umrechnung auf den Menschen problematisch ist, da sie die Gewöhnung außer Ansatz läßt und ebenso die Kompensationsmöglichkeit durch Aktivierung. Also „Sicherheitsspanne“ bis jetzt keine Grenzzahl, sondern nur Vergleichsmöglichkeit unter weitestgehender Berücksichtigung aller anderen Faktoren. Sehr gut bei vergleichbaren Stoffen, z. B. Süßstoffen, Antioxydantien.

#### J. KOCH, Geisenheim: Über die Bedeutung des Redoxpotentials der Deutschen Weißweine.

Reduktions- und Oxydationsvermögen der Weine werden durch 2 Kennzahlen,  $r_H^-$  und ITT-Wert, näher umschrieben. Während der  $r_H^-$ -Wert den Redoxzustand festlegt, bestimmt der ITT-Wert seine eigentliche reduzierende Kraft. Die  $r_H^-$ -Zahl, die für den Geschmack eines Weines ebenso wichtig ist wie für seine Haltbarkeit, liegt zwischen 18–21,5 und kann bei kranken Weinen bis 25 ansteigen, der ITT-Wert soll nicht unter 60 und nicht über 120 sec betragen.

Beide Kennzahlen werden durch zum Teil noch unbekannte Reduktone beeinflußt. Die Abhängigkeit des ITT-Wertes vom Gehalt an freier schwefliger Säure wird angegeben und gezeigt, daß Apfel- und Traubeweine noch „spezifische“ Reduktone besitzen müssen, die sich unter dem Einfluß des Schwefelns in dem Maß bilden in dem freie  $\text{SO}_2$  gebunden wird.

Da noch unbekannt ist, welche chemische Substanzen im einzeln gebildet werden und welche Mengen „gebundene  $\text{SO}_2$ “ ein Wein enthalten muß, kann das Problem der Weinschweflung nur unter Beachten der Redoxverhältnisse gelöst werden.

#### W. SPECHT, München: Beobachtungen bei der Ultraschallbehandlung von Pflanzeneiweißen.

Bei der Einwirkung hochfrequenter Ultraschallwellen auf die aus dem Malz in Würze und Bier übergeführten sowie auf die im Grünmalz selbst vorhandenen Eiweißstoffe treten analytisch faßbare Veränderungen auf.

In Großversuchen, bei denen mit einem 1000 kHz-Schwinger bei maximaler Leistung von 300 Schallwatt gearbeitet wurde, ließ sich zeigen, daß in kochender Bierwürze Eiweißsubstanz in meßbar stärkerem Maße koaguliert und ausgeflockt wird, als dies durch Kochen allein erreichbar ist.

Zugleich tritt eine Vermehrung der Formolstickstoff-Substanzen in ungehockpter und gehockpter Würze ein, woraus auf eine Spaltung von Peptidbindungen geschlossen werden kann.

Der Reaktionsablauf ist quantitativ von der Größe des Versuchsansatzes zur Schalleistung, der Konzentration dem  $p_H$  sowie dem Pufferungsvermögen und wahrscheinlich auch von der Temperatur der Würze abhängig. In 12proz. Würze z. B. ließ sich eine maximale Erhöhung des Formolstickstoffs um 90,3% bereits nach 30 min Beschallung bei 25–30 °C nachweisen, womit die Reaktionsschwelle erreicht war. In 12proz. Bieren lassen sich quantitative analoge Steigerungen der Formolstickstoff-Fraktion durch entsprechende Beschallungszeiten erreichen.

Bei gleicher Beschallungsdauer, konstanter Schalleistung und gleichem  $p_H$  sinkt die Formolstickstoff-Zunahme mit steigender Würzemenge und steigendem Extraktgehalt offenbar infolge Schwächung des Ultraschallfeldes in den höher konzentrierten, inhomogenen Flüssigkeiten beträchtlich ab.

Bei der Behandlung von Grünmalz mit hoher Schalleistung (300 W) steigt der Eiweiß-Lösungsgrad im Darrmalz um 40%, bei reduzierter Leistung (30–40 W) und doppelter Beschallungsdauer um ca. 20% des Ausgangswertes.

Die an Würze- und Biereiweißen zu beobachtenden Veränderungen (Koagulation, Spaltung) werden durch Ultraschall beschleunigt und verstärkt. Sie können offensichtlich auch auf

das im geweichten Korn vorhandene schmale physikalisch-biochemische Reaktionsband übertragen werden und sich mit individueller Gleichmäßigkeit von Korn zu Korn abspielen.

Es scheint, als beeinflusse der Ultraschall bei hoher Dosierung die empfindlichen Fermentsysteme des Kernes biopositiv, indem in jedem Falle vermehrte Melanoidin-Bildung in den Würzen beschaltter Grünmalze festzustellen war, andererseits aber bionegativ durch empfindliche Hemmung des diastatischen Ferments. Bei geringer Dosierung erweist sich der Ultraschalleinfluß hinsichtlich der Oxydationsreaktionen und der diastatischen Kraft als vornehmlich biopositiv.

### **GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“**

am 14. September 1953

*R. FREIER, Wolfsburg: Betriebserfahrungen mit chemischen Entgasungsmitteln im Höchsdruckkesselbetrieb<sup>7)</sup>.*

Bei höheren Kesseldrucken und Temperaturen sind Sauerstoff-Spuren im Speisewasser und Dampfkondensat soweit als möglich zu vermeiden. Zusätzlich zur thermischen Entgasung werden daher dem Speisewasser chemische Reduktionsmittel zugesetzt, welche zur Restentgasung dienen und bei ausreichender Flüchtigkeit auch in die Dampf- und Kondensationsphase eindifundieren den Sauerstoff abbinden. Im 125 atü-Kraftwerk des Volkswagenwerkes wurden im Wasser-Dampfkreislauf die Reduktionsmittel  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  im ammoniakalischen Medium verwendet und in ihrem betrieblichen Verhalten verglichen. Die Reduktionsmittel der Sulfit-Gruppe erfordern einen größeren Überschuß, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen. Beim Hydrazin tritt im Kessel teilweise Zersetzung zu Ammoniak ein, so daß auch hier — sofern man die zusätzliche Einspritzung in den Dampfraum vermeiden will — ein genügender Überschuß im Speisewasser erforderlich ist. Mangansalze beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Medium bei Sulfit und Hydrazin. Im saueren Gebiet reagiert Hydrazin mit dem durch Sauerstoff gebildeten  $\text{Mn}^{3+}$ -Komplex der chemischen Analyse (Winkler) bei Zimmertemperatur sehr schnell, während beim Sulfit die Reaktion auffallend träge verläuft, was für die Analyse von Bedeutung ist. Ein grundsätzlicher Vorteil des Hydrazins ist darin zu sehen, daß Überdosierungen nicht zu gefürchteten Nebenprodukten der Sulfit-Zersetzung führen (Sulfide und andere Schwefel-Verbindungen), die Betriebsüberwachung also vereinfacht wird. Auch reagiert Hydrazin bei höheren Temperaturen nach Untersuchungen von Zimmermann mit dem gelösten Sauerstoff schneller als dieser mit dem Eisen, was beim Sulfit im Gebiet kleiner Konzentrationen nicht der Fall ist.

*H. STACH, Aachen: Chemische Struktur und Einsatzmöglichkeiten der Ionenaustauscher aus Kohlen.*

Von allen Kohlen haben nur die Braunkohlen ein Kationenaustauschvermögen, das an die Gegenwart natürlich gebildeter Carbonsäure-Gruppen gebunden ist. Unter den Braunkohlen genügen nur die Pechbraukohlen den technischen Anforderungen bezüglich Körnigkeit und Wasserbeständigkeit bei  $p_{\text{H}}$ -Werten in der Nähe des Neutralpunktes. Mit rauchendem Schwefelsäure lassen sich auch Weichbraukohlen und alle Steinkohlen bis zu den Anthraziten zu Ionenaustauschern aktivieren. Bei der Aktivierung sind zu unterscheiden: Sulfurierung, Carbonisierung und Polykondensation. In den sulfonierte Kohlen ist das Ionenaustauschervermögen an Sulfonsäure- und Carbonsäure-Gruppen gebunden. Ihr Verhältnis ist bei Weichbraukohlen als Rohstoff etwa 1 : 3. Es ändert sich mit dem Inkohlungsgrad der Kohlen und erreicht bei Anthraziten den Wert 3 : 1. Sulfonsäure- und Carbonsäure-Gruppen lassen sich analytisch nebeneinander bestimmen. Braunkohlenaustauscher sind besonders für Entcarbonisierungsprozesse geeignet, während Ionenaustauscher aus Steinkohlen dem Gebiet der Vollenhartung und der Entsalzung vorbehalten sind. Im Neutralaustausch der Steinkohlenaustauscher werden fast ausschließlich die Natriumatome an Sulfonsäure-Gruppen wirksam, was auf die größere Austauschgeschwindigkeit gegenüber Carbonsäuregruppen gebundenen Na-Atomen zurückgeführt werden konnte.

Die Polykondensation der Kohlenmolekeln führt zu einer künstlichen Inkohlungssteigerung. Sie ist besonders stark bei jüngeren Kohlen (Braunkohlen) und kann durch Messung des Lichtreflexionsvermögens am Kohlenaustrauscher quantitativ verfolgt werden. Der Polykondensationsprozeß führt zu größerer chemischer und physikalischer Stabilität des Kohlenaustrauscherkornes im Vergleich zum Rohkohlenkorn.

<sup>7)</sup> Ausführlicher Abdruck in *Chemie-Ingenieur-Technik* vorgesehen.

*H. CORTE, Berlin: Der Stand der Vollenhartung und Entkieselung mit Ionenaustauschern.*

Durch die Herstellung stark-basischer Anionenaustauscher in Verbindung mit dem sog. Mischfilter ist das Problem der Vollenhartung und Entkieselung natürlicher Wässer bereits vor Jahren im Prinzip gelöst worden. Die Bemühungen der letzten Jahre waren darauf gerichtet, möglichst wirtschaftliche Verfahren für jeden speziellen Bedarfssatz zu entwickeln. Vergleichende Betrachtungen, ausgehend vom einstufigen Mischfilterverfahren bis zum fünfstufigen Verfahren, zeigten die wirtschaftlichen Vorteile der mehrstufigen Verfahren gegenüber denen mit einer geringeren Anzahl von Stufen bei größeren Anlagen. Während die Chemikalienkosten beim einstufigen Verfahren zwischen 25 Pf. und 1 DM je m<sup>3</sup> Wasser liegen, betragen sie nur 5 bis 15 Pf. bei mehrstufigen Anlagen.

Hinsichtlich der Reinheit des erzeugten Wassers bestehen zwischen den einzelnen Verfahren gewisse Unterschiede, doch ist diese nicht von der Zahl der Stufen abhängig. Sowohl bei einstufigen als auch bei mehrstufigen Anlagen werden Salzgehalte unter 0,5 mg/l und Kieselsäuregehalte unter 0,03 mg/l erreicht.

*G. GAD, Berlin-Dahlem: Neue Erkenntnisse in der Wasser- und Abwasserschlörung und die Bestimmung des freien Chlors.*

Bei der Bestimmung des freien Chlors im Wasser und Abwasser bewährten sich die vom Vortr. entwickelten Spezialindikatoren. Der „Chlorindikator I“ dient zur Bestimmung des Überschüßchlorls bei der Überwachung von Trinkwasserversorgungen und Bädern (für Chlorgehalte von 0,03—2 mg/l). Der „Chlorindikator II zehnfach“ ist besonders zur Kontrolle von hochgechlornten Abwässern und nach dem *Mibis*-Verfahren gechlorten Badewässern geeignet. Die Bestimmung besteht in einer einfachen Titration. Bei verschmutzten Abwässern gibt man das Abwasser zum Indikator. Chloramin wird miterfaßt.

Durch den „Chlorindikator II zehnfach“ und das Methylorange-Verfahren nach *Winkler*, das auf Chloramin nicht anspricht, gelang es, die chemischen Vorgänge bei der Brechpunktchlorung von künstlich bereitetem Wasser und Abwasser weiter aufzuklären. Bis zum Brechpunkt liegt alles Chlor in Form von Chloramin vor. Im Bereich des Brechpunktes zerstört das Chlor das Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff. Erst dann ist wirklich freies Chlor vorhanden.

Die starken Abweichungen der bei der Untersuchung hochgechlornten Abwassers iodometrisch und mit dem neuen Chlor-Indikator erhaltenen Chlor-Werte führten zur Entdeckung von chlorhaltigen Eiweißstoffen. Ihr Oxydationspotential reicht noch aus, um Jod frei zu machen, doch reagieren sie nicht mit den neuen Chlorindikatoren. Bakteriologisch sind sie zwar selbst steril, doch wirken sie nicht mehr bakterizid auf verseuchtes Abwasser.

Es ergibt sich die Bedeutung einer Chlor-Bestimmungsmethode, die nur das bakterizid wirkende Chlor erfaßt.

*R. KROKE, Grötzingen: Warum hat das Ozon-Verfahren vor 30 Jahren nicht zum Erfolg geführt und welche Aussichten bestehen heute?*

Nach eingehender Darstellung der bakteriologischen Arbeiten von *Ohlmüller* an der Versuchsanlage in Martinikenfelde, beschrieben von *Erlwein*, werden die damals (um 1915) aufgestellten Ozon-Anlagen in Petersburg, Chemnitz, Paderborn, Braila usw. kritisch betrachtet. Die damaligen Feststellungen enthalten keine genaue Angabe des Ozon-Verbrauchs für die Entkeimung, da die Bestimmungen des Ozon-Gehalts im Wasser als Ozon-Verbrauch und Ozon-Überschuß, fehlen. Die Angaben des Ozon-Verbrauchs des Wassers sind nur daraus hergeleitet, welchen Gehalt das Ozon-Luft-Gemisch vor der Entkeimung und vor Eintritt in das Wasser hatte, gegenüber dem Gehalt der Abluft. Die Vermischungsfrage von Ozon-haltiger Luft mit Wasser ist in diesen älteren Anlagen sehr einfach gelöst worden. Es sind aber erhebliche Verluste dabei aufgetreten. Damals konnte das Ozon-Verfahren infolge dieser Unklarheiten, der Verluste und der sehr hohen Stromkosten (ca. 100 Watt) dem vordringenden Chlor-Verfahren infolge seiner Billigkeit und Einfachheit nicht standhalten. — Es wird dann dargestellt, daß die Vermischung des Ozon-Luft-Gemisches mit dem Wasser unbedingt einwandfrei ergeben muß, welche Ozon-Mengen wirklich im Wasser verbleiben und welche Ozon-Mengen im Wasser als Überschuß auftreten, bzw. welche Ozon-Mengen als Verluste anzusehen sind.

Ohne Verluste ist bei Benutzung von üblichen Konzentrationen im Wasser für die Ozonisierung nach dem indirekten Verfahren gearbeitet worden. Bei diesem wird erst eine Emulsion von Ozon-Luft im Wasser hergestellt, die dem Wasser unter bestimmten Bedingungen dann so zugeführt wird, daß wohl die Luft aus dem Gesamtgemisch austritt, das Ozon als Überschuß jedoch bleibt, soweit es nicht vom Wasser verbraucht wird. Versuche mit Ober-

flächenwasser werden beschrieben. Sie haben bei einem Ozon-Überschuß von 0,8 nach der Zusatzstelle einen Ozon-Überschuß von 0,2 ergeben und daß nach  $\frac{1}{4}$  h weiterer Reaktionszeit der Ozon-Überschuß bis 0,02 herabsinkt. Die Kaliumpermanganat-Verbrauch-Untersuchungen in diesem so behandelten Wasser zeigten, daß der Kaliumpermanganat-Verbrauch erst nach einer gewissen Einwirkungszeit von ca. 15 min auf über 50 % reduziert wird, wobei auch das 2-wertige Eisen in 3-wertiges umgewandelt wurde. Trotz einer Schaumbildung war das Wasser sehr leicht filtrierbar und zeigte bereits vor dem Filtrat volle Klarheit und Geruchlosigkeit.

Betriebswirtschaftliche Daten für eine Ozon-Anlage werden mitgeteilt, bei der die umzusetzende Luft dadurch gekühlt wird, daß man die Luftzuleitung durch das Wasser führt, ferner ein übliches Kieselgelfilter anwendet, mechanisch entstaubt und das indirekte Verfahren zur Zugabe des Ozons zum Wasser benutzt (DP angemeldet).

am 15. September 1953

*W. SCHMITZ*, Freudenthal: *Die Anwendung optischer Meßmethoden zur Erforschung der Binnengewässer.*

Es wird ein neues Gerät zur kombinierten Messung von Lichtdurchlässigkeits- und Streulichtwerten im Wasser beschrieben. Die spektrale Lichtdurchlässigkeit wird dabei erstmalig mit Metall-Interferenzfiltern ermittelt, um die Fehlerquelle der optischen Schwerpunktsverschiebung auszuschalten. Das Verfahren gestattet, sowohl die Strahlung des Oberlicht- bzw. Unterlicht-Halbkugelraumes als auch andererseits die Strahlung als Vektor zu messen.

Das Gerät kann in Verbindung mit einer Lichtquelle und optischer Vorrichtung, welche in die optische Achse hineingeklappt werden kann, zur Messung des Streulichtes verwendet werden. Dabei gestaltet ein System von Sammellinsen und Ringblenden die wechselweise Messung des Streulichtes unter definierten Winkel von  $170^\circ$  bzw.  $150^\circ$ . Es ist daher möglich, die Streulichtmessungen zur Ermittlung der Größe und Zahl der Trübungspartikel im Wasser auszuwerten. Die Lichtdurchlässigkeits- und Streulichtwerte im Gewässer müssen zur Aufklärung der lichtklimatischen Verhältnisse ermittelt werden. Lichtklima, biologische Produktion und Stoffhaushalt des Gewässers stehen in enger Beziehung zueinander, spektrale Lichtdurchlässigkeit und Streulichtintensitäten sind andererseits ausgezeichnete Indikatorwerte zur Beurteilung des generellen Charakters eines Gewässers oder Gewässerteiles und daher erfolgreich zu Überblicken über die Verhältnisse in Gewässern zu verwerthen.

*H. O. HETTCHE*, Hamburg: *Registriergerät für die Oberflächenspannung von Trink- und Abwasser.*

Die ständig zunehmende Verwendung von Wasch-, Netz- und Emulgiermitteln<sup>a)</sup> führt zur Belastung des Abwassers und der Vorfluter mit diesen Stoffen. Im Abwasser stören sie u. a. durch Schaumbildung, im Flußwasser für Trinkzwecke sind sie Indikator der Verschmutzung durch Abwasser. Durch ein Registrier- und Steuergerät ließe sich also bei der Abwasserreinigung auf Tropfkörper umschalten, bei Trinkwasser die Entnahme bis zum Abfluß des Abwasserschwallen einstellen.

Mit dem neuen Registriergerät (DPA.), das vom Vortr. mit Dr. K. Schulze und Mechanikermeister Jaekel entwickelt wurde, lassen sich z. B. die Flußwasserzusätze zum Grundwasser in dem Hamburger Leitungswasser nachweisen. Das Kernstück des Gerätes ist ein Becher mit U-Rohr, in den das Wasser einfliest und seine aktiven Stoffe nach oben abgibt. Der Becher wird alle 3 min völlig entleert. Zuvor wird durch einen Platin-Ring, der an einer Torsionswaage hängt, die Oberflächenspannung gemessen und durch ein Zusatzgerät auf ein Papierband geschrieben.

Der Vorteil des Gerätes, das auch die Fernsteuerung von Schiebern bei Auftreten von Abwasserschällen ermöglicht, ist die laufende Überwachung von Wasserspendern, die der chemischen und besonders der bakteriologischen Kontrolle überlegen ist. Die Hersteller von Netzmitteln können damit die Betriebsabwässer kontrollieren und zugleich mit zur Reinhaltung der Vorfluter beitragen.

*W. OHLE*, Plön/Holstein: *Phosphor als Initialfaktor der Gewässereutrophierung.*

Zahlreiche Oberflächengewässer sind im Laufe der letzten Jahrzehnte nährstoffreicher geworden und weisen demzufolge eine stärkere organische Produktion auf als ehemals. Diese Gewässereutrophierung beruht vornehmlich auf der Einleitung von Siedlungsabwässern, aber auch die intensive Düngung landwirtschaftlich genutzter Böden und Grundwassersenkungen wirken sich aus.

<sup>a)</sup> Vgl. Kling, diese Ztschr. 65, 201 [1953].

Den Stickstoff-Verbindungen, die mit den mechanisch und biologisch gereinigten „Klarwässern“ in die Vorfluter gelangen, wurde in der Abwasserpraxis schon längere Zeit Beachtung geschenkt, während man die noch größere Bedeutung der Phosphor-Verbindungen vernachlässigte. In einem nährstoffarmen See, der während des Sommers auch in seinen Tiefen Sauerstoff führt, werden die Phosphationen an Eisen(III)-hydroxyd adsorbiert. Das Maximum dieser Adsorption wird bei dem pH 5,9 erreicht. Je geringer die Sauerstoff-Konzentration des Tiefenwassers ist, um so weniger kommt es zu der kolloidchemischen und zur chemischen Festlegung des Phosphates. Stickstoff-Verbindungen dagegen werden von den Seesedimenten in keinem Falle stark adsorbiert und gebunden. Kulturversuche erbrachten den Nachweis, daß eutrophe Gewässer Phosphor- und Stickstoff-Verbindungen zur Steigerung der organischen Produktion benötigen. Nach Ansicht des Vortr. wird jedoch der Stickstoff-Bedarf der Algen unter natürlichen Verhältnissen bei genügendem Phosphorangebot weitgehend auf dem Wege über die bakterielle Bindung molekular im Wasser gelösten Stickstoffes, sowie durch die gleiche Tätigkeit bestimmter Blaualgen und durch den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Stickstoff-Verbindungen befriedigt.

*H. LIEBMAN*, München: *Die Lebensgemeinschaft der Sphaerotiluslocke und die physikal.-chem. Voraussetzungen ihrer Bildung.*

### **GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“**

am 15. September 1953

*J. van ALPHEN*, Delft (Holland): *Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse des Vulkanisationsverlaufs.*

Es wird ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse des Vulkanisationsverlaufs gegeben, wobei die Querbindungstheorie in den Vordergrund geschoben wird. Ein Beweis für diese Theorie ist, daß sowohl einbasische Thiosäuren der Formel R-CO-SH als zweibasische Dithiosäuren der Formel HS-CO-R-CO-SH mit Kautschuk reagieren, doch nur die zweibasischen Dithiosäuren vulkanisierend wirken.

Daß der Schwefel im Vulkanisat in zweierlei Weise gebunden ist, als Brücken-Schwefel und als cyclisch gebundener Schwefel, folgt daraus, daß man den Brücken-Schwefel durch Erhitzen mit Piperidin-Toluol unter Ausschluß von Sauerstoff entfernen kann, wodurch man einen unvulkanisierten Kautschuk mit einem beträchtlichen Gehalt an cyclisch gebundenem Schwefel erhält. Bei erneuter Vulkanisation bekommt man einen Kautschuk mit viel cyclisch gebundenem Schwefel und dadurch eine im Verhältnis zu seinem gebundenen Schwefel-Gehalt niedrige Strammheit und hohe Quellung.

Die Schwefel-Brücken im Vulkanisat sind nicht stabil und können sich bei 100–150 °C in cyclische Bindungen umlagern. Hierdurch löst ein Vulkanisat sich bei diesen Temperaturen beim Ausschluß des Sauerstoffs doch allmählich ohne Änderung des gebundenen Schwefel-Gehalts in Xylo.

In ultrabeschleunigten Mischungen unterhalb 100 °C ist die Vulkanisationsreaktion von nullter Ordnung.

An- oder Abwesenheit von Sauerstoff hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was ein Radikalmechanismus auszuschließen scheint.

*PAUL SCHNEIDER*, Leverkusen: *Alterungsschutzmittel und deren Einfluß auf die Oxydation von Kautschuk und Kautschuk-Vulkanisaten.*

Als Alterungsschutzmittel für Kautschuk-Vulkanisate werden hauptsächlich sek. aromatische Amine, substituierte Phenole und einige heterocyclische Verbindungen verwendet. Die inhibierende Wirkung der Alterungsschutzmittel kommt durch die Reaktion mit den bei der oxydativen Alterung des Kautschuks auftretenden Hydroperoxyd-Radikalen zustande, die unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms die entspr. Hydroperoxyde geben. Nach der Wasserstoff-Abgabe bildet sich aus dem Alterungsschutzmittel ein Radikal, das jedoch nur wenig reaktionsfähig sein darf und durch Bildung weiterer Reaktionsprodukte schließlich inaktiviert wird. Der Nachweis solcher Umwandlungsprodukte im Kautschuk ist schwierig. Deshalb wurden bisher in der Literatur nur die Ergebnisse von Modell-Versuchen beschrieben, bei denen das Alterungsschutzmittel mit Peroxyden oder anorganischen Oxydationsmitteln in Reaktion trat.

Aus Phenyl-β-naphthylamin entsteht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton unter anderen Verbindungen auch das N,N'-Diphenyl-N-β-na phthyl-1,2-naphthylendiamin. Dieses Semidin konnte unter den bei der natürlichen Alterung eines Phenyl-β-naphthylamin-haltigen Vulkanisates auf-

tretenden Reaktionsprodukten durch papierchromatographische Trennung nachgewiesen werden. Die isolierten Umwandlungsprodukte wurden mit diazotierter 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure gekuppelt und die entstandenen Azo-Farbstoffe durch Papierchromatographie getrennt. Sowohl das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gebildete als auch das bei der natürlichen Alterung des Kautschuks aus Phenyl- $\beta$ -naphthylamin entstandene Semidin geben die gleichen Rf-Werte, die sich auch dann einstellen, wenn Gemische der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen papierchromatographiert wurden.

H. KÄMMERE R, Mainz: *Die Reaktionskinetik bei der Kondensation von Phenolharzen<sup>9)</sup>.*

Die Kondensation der Phenole mit Formaldehyd kann so geleitet werden, daß kristallisierte Verbindungen wie Phenolalkohole entstehen. Bei anderer Wahl der Reaktionsbedingungen bilden sich je nach der Zahl der reaktiven Wasserstoff-Atome innerhalb der phenolischen Molekel kristalline Verbindungen bzw. kettenartig oder räumlich gebaute Harze. Auch die Polykondensation von Phenolalkoholen gibt entspr. Verbindungen bzw. Phenolharze. Nach einer Übersicht über die Bauelemente, die in einem Phenol-Formaldehyd-Kondensat angetroffen werden können, wird die Darstellung eines kettenartigen Polykondensats (polymer-) einheitlicher Struktur aus p-Kresoldialkohol angegeben. Die Polymolekularität derartiger Polykondensate wird durch Fraktionierung in organischem Medium nachgewiesen. Ferner wird nach Angaben über die bisherige kinetische Analyse der Phenolharzbildung gezeigt, daß die Darstellung von Harzen mit möglichst einheitlicher Struktur einer kinetischen Analyse auf Grund der funktionellen Gruppen unterworfen werden kann. Die dargelegte Darstellungsweise und die entwickelte kinetische Analyse sind auch bei einheitlich und räumlich gebauten Phenol-Formaldehyd-Harzen aus Phenoltrialkohol anwendbar.

G. BIER, Frankfurt a. M.-Höchst: *Herstellung und Eigenschaften fluorhaltiger Kunststoffe<sup>10)</sup>.*

Fluor-Kunststoffe wie Polytrifluorchloräthylen zeichnen sich durch eine ungewöhnlich große Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff und gegen höhere Temperaturen aus. Die ungewöhnlichen Eigenschaften gehen letztlich auf den Atombau des Fluors zurück. Es konnte eine Arbeitshypothese über die Beziehungen zwischen dem Feinbau der Fluorolefine und ihrem Polymerisationsverhalten aufgestellt werden.

Fluorkunststoffe haben eine höhere Dichte als die übrigen Kunststoffe, ihre Wasseraufnahme ist gleich null, dadurch sind hohe elektrische Qualitäten bedingt. Die Dauerthermaturbeständigkeit ist ungewöhnlich hoch. Sie beträgt für Polytrifluorchloräthylen 160 °C, für Polytetrafluoräthylen 200 °C. Außerdem zeichnet sich das Polytrifluorchloräthylen durch eine enorm hohe Biegefestigkeit aus.

Die Verarbeitung der Fluorpolymerivate verlangt Maschinen, die bei höherer Arbeitstemperatur arbeiten als die eingeführten Verarbeitungsmaschinen. Dieser Umstand und der hohe Preis der Fluorpolymerivate erschweren etwas die Einführung. In den USA werden jedoch schon schätzungsweise ca. 100 Monatstonnen produziert. Auch in Europa wird der Verbrauch steigen.

G. V. SCHULZ, Mainz: *Dichtemessungen und Fehlordnung bei Hochpolymeren.*

Unterhalb des Transformationspunktes befinden sich hochpolymere Stoffe in einem Zustand verminderter Dichte und erhöhte Energie (Glaszustand) gegenüber der Schmelze. Beim Auflösen in einem organischen Lösungsmittel nehmen sie in Bezug auf Dichte und innere Energie einen Zustand an, der dem der Schmelze entspricht. Durch Messung der Lösungswärme in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Polymerisationsgrad und Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens in der Lösung lassen sich die zwei Zustände in Bezug auf Raumbeanspruchung und Energieinhalt genau charakterisieren.

Am Glaszustand werden volumetrische Dichtebestimmungen mit Nichtlösungsmitteln (Methanol, Heptan) und inerten Gasen (He, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) gemacht. Aus den Zeiteffekten und Aktivierungsenergien, die hierbei auftreten, ergeben sich Aufschlüsse über die molekulare Struktur der organischen Gläser.

H. A. STUART, Hannover: *Die Textur von kristallinen Hochpolymeren mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen.*

Zunächst wird auf einige Eigentümlichkeiten beim Kristallisieren von hochpolymeren Stoffen, wie den grundsätzlich endlichen Schmelzbereich, eingegangen. Es folgt eine Übersicht über die Parameter der molekularen Textur. Dabei werden das Ver-

<sup>9)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 64, 225 [1952].

<sup>10)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 533 [1952].

hältnis kristallin-amorph, die Größe der kristallinen Bereiche und die Bedeutung der Langperiodeninterferenzen besprochen. Vor allem werden aber die bis heute zu wenig beachteten, im Licht- und Elektronenmikroskop erkennbaren Sphärolith-, Korn- und Fibrillenstruktur und ihre Entstehungsbedingungen eingehend behandelt. Auf einige praktische Anwendungsmöglichkeiten wird hingewiesen. Schließlich werden Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur, dem Ausmaß der Kristallisation und den mechanischen Eigenschaften besprochen.

### **GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“**

am 15. September 1953

H. DERSIN, München: *Über das 5. Gesetz zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.*

Das am 1. August 1953 in Kraft getretene Gesetz bringt wesentliche Änderungen des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechts. Einmal werden noch bestehende Kriegsverordnungen weiter abgebaut bzw. in das neue Gesetz übernommen, sodann werden einige wichtige Bestimmungen neu aufgenommen, wie das Benutzungsrecht des Bundes an Patenten, die Wiedereinführung der Geheimpatente und -Gebrauchsmuster im Interesse der Landesverteidigung und die Möglichkeit, erteilte Patente auf Antrag des Patentinhabers freiwillig zu beschränken. Ferner wird auf das neu geschaffene Armenrechtsverfahren im Prüfungs-, Beschwerde- und Nichtigkeitsverfahren bei Patenten und Gebrauchsmustern sowie die Einführung eines 2. Rechtszuges im Gebrauchsmustererteilungsverfahren und Änderungen des Geschmacksmustergesetzes verwiesen.

K. BUSSMANN, Hamburg: *Warenzeichen, Gattungsname und Qualitätsbezeichnung.*

Das Patentamt ist nach der Kapitulation zum Aufgebotsverfahren übergegangen. Es wird eine möglichst baldige Wiedereinführung des alten Prüfungsverfahrens erstrebt. Das ist frühestens in 2 Jahren möglich. Die vorliegenden Meinungsäußerungen sprechen für eine Beibehaltung beider Methoden.

Hinsichtlich der Warenklasseneinteilung ist dahin zu streben, daß eine größere Klarheit und Übersichtlichkeit eintritt und daß die Frage der Gleichartigkeit insbes. auch innerhalb der einzelnen Klassen oder zwischen ihnen klargestellt wird.

Bei der Aufrechterhaltung des Schutzes bedürfen die bekannten Marken besonderer Sorgfalt. Handelt es sich um Erzeugnisse, die u. U. weiter verarbeitet werden, so darf die Genehmigung zur Benutzung der Marke nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen und Sicherungsmaßnahmen gegeben werden. Auch bei der Erlaubnis zur Abfüllung muß mit besonderer Vorsicht vorgegangen werden, weil sie ebenfalls geeignet ist, den Zeichenbestand zu gefährden.

Eine besondere Gefährdung stellt die Tatsache dar, daß häufig in Lexiken und insbes. wissenschaftlichen Werken Marken wie Warennamen benutzt werden, und zwar unterschiedslos mit Beschriftungsangaben.

Der Umfang des Schutzes ist verhältnismäßig weit. Ein Prozeß, den das Gericht im Sinne der chemisch-pharmazeutischen Industrie entschieden hat, führte zu dem Verbot, an einer Krankenhausapotheke die dort hergestellten Ampullen mit der Marke der für die Herstellung verwandten Substanzen zu bezeichnen. Die Verwendung des Zeichens hat das Reichsgericht seinerzeit nur im Rahmen der Kopie eines Rezeptes zugelassen.

Eine wesentliche Funktion des Zeichens ist die Garantiefunktion. Das Gesetz erwähnt die Garantiefunktion nicht, wie auch bei der Markenware durch eine warenzeichenrechtliche Bestimmung die gleichbleibende Beschaffenheit nicht gefordert wird. Die Frage ist, ob eine Weiterbenutzung des Zeichens bei einer Änderung der Beschaffenheit notwendig ist.

W. BEIL, Frankfurt/M.-Höchst: *Die Zulässigkeit von Photokopien.*

Auf Klage des Börsenvereins Deutscher Verleger- und Buchhändler-Verbände e.V. wurde durch Urteil des Landgerichts Frankfurt/Main vom 11. 6. 1953 (nicht rechtskräftig) einem Großunternehmen der Elektro-Industrie untersagt, laufend Photo-duplikate (Photokopien oder Mikrokopien) in einem oder mehreren Exemplaren von Abhandlungen oder Aufsätzen, die in Zeitschriften jeweils in einem laufenden Kalenderjahr und in dem jeweils vorangegangenen Kalenderjahr erschienen sind, herzustellen.

Das Urteil stützt sich auf das ausschließlich dem Urheber (Verfasser bzw. Verleger) durch § 11 LUG vorbehaltene Vervielfältigungsrecht und verneint die Anwendbarkeit der Ausnahmestellung des § 15 LUG. Nach letzterer Bestimmung ist „eine

Vervielfältigung zum persönlichen Gebrauch zulässig, wenn sie nicht den Zweck hat, aus dem Werk eine Einnahme zu erzielen<sup>11</sup>. Das Urteil bejaht zwar die bisher strittige Frage, ob diese Ausnahmebestimmung für jegliche Art von Vervielfältigung, auch die Photokopie, gelten kann, und sieht auch den persönlichen, nicht auf Einnahmeerzielung gerichteten Gebrauch innerhalb eines Unternehmens grundsätzlich als möglich an. Es wird dann aber zur einschränkenden Auslegung der Ausnahmebestimmung darauf hingewiesen, daß diese Auslegung nicht dazu führen dürfe, die Verwertung des Werkes (Aufsatzes) durch den Urheber zu beeinträchtigen. Eine solche Beeinträchtigung wird in den laufenden oder regelmäßigen oder einen nicht allzu hoch zu veranschlagenden Umfang überschreitenden Vervielfältigung erblickt, ohne daß es dabei auf die Größe des Unternehmens oder die Vervielfältigungsart ankomme. Bei Vervielfältigungen aus dem laufenden oder diesem vorangehenden Jahrgang einer Zeitschrift drohe daher dem Verleger und damit dem Verfasser Schaden. Das Bedürfnis der Industrie, gegebenenfalls rasch in den Besitz von Kopien einzelner Aufsätze zu gelangen, könne auf verschiedenen Wegen befriedigt werden, z. B. durch Erhöhung der bezogenen Zahl von Zeitschriften, durch Vereinbarung mit dem Verleger über Nachbestellungen oder durch Einholung der Erlaubnis zum Photokopieren. Der Urheber oder Verleger könnte hierbei aber nicht übergangen werden.

Unabhängig von der Frage, wie die weiteren Gerichtsinstanzen das geltende Recht auslegen werden, oder zu welcher Formulierung die Neugestaltung des Urheberrechts gelangen wird, werden die an der Benutzung von Photokopien interessierten Kreise prüfen müssen, wie sie eine einstweilige Regelung dieser Fragen treffen können, um jeglichen Vorwurf einer Urheberrechtsverletzung auszuräumen. Ein Ausgleich müßte um so eher möglich sein, als ja der in einem Unternehmen tätige Wissenschaftler, der für einen großen Teil wissenschaftlicher Aufsätze als Verfasser zeichnet, auch für seine eigene Arbeit laufend einzelne Arbeiten anderer benötigt, die ihm nicht immer als Original-Druckschrift zugänglich gemacht werden können.

von KREISLER, Köln: *Die Anerkennung der Neuheitsschädlichkeit bekanntgemachter deutscher Patentanmeldungen und eingetragener Gebrauchsmuster durch den Großen Senat des Deutschen Patentamts, ihre Vorgeschichte und ihre Folgen.*

Der Beschuß des Großen Senats wurde durch verschiedene Aufsätze und die Entscheidung des 5. Beschwerdesenats des Deutschen Patentamts vom 19./20. 5. 1952 über die Neuheitsschädlichkeit von Filmen und Filmabzügen der FIAT-, BIOS- und dergl. Berichte vorbereitet. Er bedeutet die Änderung einer 75-jährigen Rechtsprechung des Patentamts, die jedoch außer ihrem Alter keine stichhaltige Begründung hatte, unlogisch war und den wahren Erfinder, soweit er Erstanmelder war, schädigte. Nach dem Beschuß des Großen Senats sind die ausgelegten Unterlagen von Patentanmeldungen und die Unterlagen eingetragener Gebrauchsmuster sowie die davon hergestellten Filme und Photokopien öffentliche Druckschriften im Sinne des Patent- und Gebrauchsmustergesetzes. Der Beschuß macht keinen Unterschied zwischen Schutzrechten, die durch das Reichspatentamt bekanntgemacht bzw. eingetragen worden sind, und solchen, deren Bekanntmachung bzw. Eintragung durch das Deutsche Patentamt in München erfolgte. Nach der Begründung des Beschlusses ist die Neuheitsschädlichkeit einer Schrift von dem Mittel der Vervielfältigung unabhängig. Sie braucht nicht einmal eine Vervielfältigung zu sein. Damit stellt der Große Senat die Neuheitsschädlichkeit praktisch nur noch darauf ab, daß die beliebig hergestellte, gegebenenfalls in einem einzigen Stück vorhandene Schrift den Zweck hat, einen Fachkreis unbeschränkten Umfanges zu belehren. Der Beschuß, der von der chemischen Industrie erstrebt und begrüßt wird, wird weittragende Folgen haben.

### GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

am 18. September 1953

A. WÄCHTEROWITZ, Ludwigshafen: *Tagesleuchtfarben.*

Es handelt sich bei dem von den Tagesleuchtfarben ausgehenden Licht um reflektiertes Licht mit zusätzlichem Fluoreszenzlicht im Farbton der dominierend reflektierten Strahlen; dabei wird der größte Anteil der Fluoreszenz durch Strahlen hervorgerufen, welche im sichtbaren Teil des Spektrums liegen.

Tageslichtfluoreszenz zeigen eine ganze Reihe bekannter organischer Farbstoffe, sobald sie sich in sehr verdünnter Lösung befinden. Diese Tatsache wird zur Herstellung praktisch verwendbarer Tagesleuchtfarbenpigmente benutzt, indem derartige Farbstoffe in geringer Konzentration in geeigneten Kunstharzen gelöst werden. Die entstehenden festen Lösungen müssen gegebenen-

falls auf eine Teilchengröße zerkleinert werden, die derjenigen der sonst in der Anstrichtechnik und beim Druck verwendeten Pigmente möglichst nahe kommt. Aus optischen Gründen ist das Optimum der Teilchengröße aber immer noch ca. 50 mal größer als das der üblichen Pigmente. Es gibt jedoch auch organische Tagesleuchtfarbenpigmente, die ungelöst Tageslichtfluoreszenz zeigen. Diese Art von Tagesleuchtfarben hat eine Teilchengröße wie die sonst üblichen Pigmente.

Tagesleuchtfarben auf Kunststoffbasis sind für die üblichen Druckverfahren, Buch-, Offset- und Tiefdruck, nicht brauchbar, so daß man sie für Druckarbeiten nur im Siebdruckverfahren verarbeiten kann. Die organischen Pigmente mit unmittelbarer Tageslichtfluoreszenz sind in sämtlichen bei Druckern, Malern und Gebrauchsgraphikern gebräuchlichen Techniken zu verwenden. Die Lichtheit sämtlicher Tagesleuchtfarben ist nicht hervorragend.

M. RICHTER, Berlin-Dahlem: *Kennzeichnung und Messung von Farben.*

Ein vernünftiges System zur Farbbezeichnung wird sich auf die Farbmäzahlen als Ordnungsgrundlage stützen. Im wesentlichen auf der Grundlage psychologischer Versuche ist ein Farbkennzeichnungssystem ausgearbeitet worden, das den besonderen Anforderungen genügen soll, die es normungsfähig machen. Der Fachnormenausschuß Farbe im Deutschen Normenausschuß hat dieses System zur Diskussion gestellt, in dem man sich bemüht hat, die psychologische Gleichabständigkeit im Farbkreis, in den Sättigungs- und Schattenreihen zu verwirklichen.

Auf der Grundlage dieses Systems ist auch eine Standard-Farbenkarte im Entwurf ausgearbeitet worden, die die im System ausgewählten Farben als Filterfarben zeigt. Neu an dem System der DIN-Farbenkarte ist, daß von vornherein eine amtliche Überwachung der ausgegebenen Farbenkarten (sowohl der Standardausgabe wie aller anderen Farbenkarten, die sich auf DIN 6164 berufen) vorgesehen ist, um eine Abweichung der verschiedenen Ausgaben voneinander zu vermeiden.

Mit Hilfe der Filterform der DIN-Farbenkarte läßt sich auch ein einfaches visuelles Farbmefverfahren entwickeln, das die Maßzahlen einer Farbe unmittelbar auf der Grundlage des DIN-Farbensystems liefert. Das „Zusatzgerät MPA“ zum Pulfrich-Photometer und zum Leifo ermöglicht die Benutzung dieser in der Praxis weit verbreiteten Geräte für solche Messungen.

Schließlich bietet ein solches System, wie es in DIN 6164 aufgestellt ist, infolge seiner Gleichabständigkeiten die Möglichkeit zu einer einfachen Beschreibung von Farbtoleranzen, so daß auf dieser Grundlage die Möglichkeit gegeben ist, zwischen Lieferer und Kunden von vornherein eine Genauigkeitsgrenze zu vereinbaren.

H. BRINTZINGER, R. HÄUG und G. SACHS, Stuttgart: *Über die Elektrophorese von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln. IV (vorgetr. von G. Sachs, Leverkusen).*

In Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>11, 12</sup>) wurden handelsübliche anorganische und organische Pigmente auf ihr elektrophoretisches Verhalten in unpolaren und polaren Lösungsmitteln untersucht. Anorganische Pigmente zeigen in unpolaren Lösungsmitteln keine normalen elektrophoretischen Erscheinungen. Ein Wasserfilm um das Pigmentteilchen sättigt die Oberflächenkräfte weitgehend ab und verhindert eine Wechselwirkung zwischen Pigment und Lösungsmittel. Es wird eine Flockung im elektrischen Feld beobachtet.

Der Wassergehalt der handelsüblichen Pigmente wurde mit der Methode von Karl Fischer potentiometrisch bestimmt. Scharf getrocknete anorganische Pigmente flocken nicht und zeigen im elektrischen Feld keine Ketten und Brückenbildung mehr. Im Wechselseit fällt das Hin- und Herantzen der Teilchen zwischen den Elektroden fort.

Stromspannungscharakteristiken von geflockten Systemen in Tetrachlorkohlenstoff wurden aufgestellt. Je höher der Feuchtigkeitsgehalt, desto geringer ist der Widerstand. Es besteht eine Beziehung zwischen der WasserdampfadSORPTION der Pigmente und dem elektrophoretischen Verhalten.

Einige polare Verunreinigungen z. B. Methanol in unpolaren Lösungsmitteln werden bevorzugt vom Pigment adsorbiert und haben eine ähnliche flockende Wirkung wie Spuren von Wasser.

Bei 2000—4000 Atmosphären gepreßte Pigmente zeigen keine Veränderung bei der Elektrophorese. Der Elektrolytgehalt von organischen Farbkörpern hat in vielen Fällen eine Stabilisierung in unpolaren Lösungsmitteln zur Folge. Es wird eine elektrische Doppelschicht ausgebildet und daher eine normale Elektrophorese

<sup>11)</sup> Farbe u. Lack 58, 5—10 [1952].

<sup>12)</sup> Ebenda 58, 153—150 [1952].

der organischen Pigmente in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet. Es besteht Parallelität zwischen Sedimentation und Elektrophorese.

Mischungen von entgegengesetzt geladenen organischen und anorganischen Pigmenten setzen erheblich schneller als die einzelnen Farbkörper allein ab. Bei der Elektrophorese wird bei großem Überschuß des einen Pigments das andere umgeladen.

Werden Netzmittel zu instabilen Pigmentsuspensionen zugegeben, wird in vielen Fällen entweder das Zeta-Potential erhöht, oder die Pigmente umgeladen.

KARL MEIER, Berlin: *Die Autoxydation von isolierten und konjugierten Linolsäureestern.*

Die Sauerstoff-Aufnahme der 9,12- und 10,12-Linolsäure-methylester bei 30 °C wurde gasvolumetrisch bestimmt, wobei sich zeigte, daß der Fettsäureester mit zweifach isolierten Doppelbindungen insgesamt 2 Mol und der mit zweifach konjugierten Doppelbindungen nur 1 Mol Sauerstoff aufnahm. Die charakteristischen Sauerstoff-Gruppen wurden durch entsprechende Kennzahlbestimmungen ermittelt, wobei eine Beeinflussung durch anwesende Ölperoxyde zu berücksichtigen war. Der Gesamtsauerstoff wurde durch Verbrennungsanalyse gefunden.

Es konnte ein wesentlicher Einblick in die Vorgänge der Autoxydation gewonnen werden. Für die konjugierte 10,12-Linolsäure ergab sich, daß der Sauerstoff zu Peroxyd-Brücken an den Doppelbindungen zweier Fettsäure-Ketten gebunden wird. Diese Brückenperoxyde lagern sich in Oxyäther-Verbindungen um. Aus Peroxyden, die an der Doppelbindung einer Fettsäure-Kette entstehen, bilden sich Ketoxy-Gruppen. Beide Grundreaktionen laufen nebeneinander ab. Neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen nicht.

Bei dem isolierten 9,12-Linolsäureester bilden sich in der ersten Oxydationsstufe nur Hydroperoxyde, die durch ihren Zerfall in Aktivsauerstoff eine Oxypolymerisation über Äther-Brücken auslösen. Im Endstadium laufen weitere Nebenreaktionen ab, wie z. B. oxidative Spaltung der Fettsäure-Ketten.

Die untersuchten Fettsäureester gestatten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der oxydativen Filmbildung des Leinöls.

Die Arbeiten wurden mit Dr.-Ing. H. Wentzel und Dr.-Ing. R. Milewsky unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans im Laboratorium für Anstrichforschung der Techn. Univers. ausgeführt.

K. ULRICH, Berlin-Charlottenburg: *Der Einfluß der klimatischen Verhältnisse auf den Trocknungsvorgang von Ölfilmen.*

Es wurde versucht, die verschiedenen klimatischen Einflüsse einzeln variabel zu gestalten, während die anderen möglichst konstant gehalten wurden. Man erhält so einen viel klareren Eindruck als bei den üblichen Klima-Untersuchungen. Die ersten Ergebnisse über den Einfluß geänderter relativer Feuchtigkeit bei 27 °C werden mitgeteilt. Hierzu wurde ein Laboratoriumsklimaschrank eigener Konstruktion benutzt, der sich trotz seines einfachen Raues bestens bewährt hat. Parallel mit diesen Versuchen gehen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Lichtarten auf frische und auf im Klimaschrank behandelte Ölanstriche. Als Lichtquellen wurden vorläufig nur in der Industrie verwendete Strahler benutzt, ein UV-Standardstrahler, eingebaut in einen Siemens-Sonnenschrank, eine Natriumampf-Lampe und ein Ultrarot-Strahler. Von den Beobachtungen wären herauszuheben: starker Einfluß der Feuchtigkeit, verschiedenes Verhalten der Filme, die in einer Atmosphäre mit niedrigem bzw. höherem Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wurden, Unterschiede im Trockenverlauf und in den Eigenschaften von Filmen bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge.

Der Einfluß der verschiedenen klimatischen Bedingungen wurde durch Messung der Gewichtsveränderungen, das mikroskopische Bild und Kontrolle der Veränderungen der physikalischen Eigenschaften verfolgt. Untersuchungen über das Quellungsvermögen verschieden behandelter Filme ergänzen die Versuche.

K. CULEMEYER, Hamburg: *Ein neues Gerät zur konduktometrischen Titration.*

Bei der Titration von dunkel gefärbten oder trüben Lösungen wie Emulsionen, Dispersionen usw. ist der Umschlagspunkt nur schwer erkennbar. Es werden Versuchsreihen geschildert, bei denen die Streuungen bei der Säurezähltitration dunkler Harze in Abhängigkeit von den verschiedenen Versuchsstellen und von den angewandten Methoden ermittelt wurden.

Vortr. versuchte durch die einfache Bestimmung der vom pH-Wert abhängigen Leitfähigkeit von Lösungen bessere und gut reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Versuche führten zur Entwicklung eines einfachen, leicht zu bedienenden und billigen,

konduktometrischen Titriergerätes. An graphischen Darstellungen werden typische Titrationsergebnisse gezeigt und diskutiert. Es ist mit diesem Gerät, das an jede Steckdose angeschlossen werden kann, möglich, durch normale Laborarbeitskräfte praktisch jede Substanz zu titrieren, wobei fast in der gleichen Weise gearbeitet wird wie bei einer Indikatortitration, nur daß die bei der konduktometrischen Methode erhaltenen Werte auf gewöhnliches Millimeterpapier aufgetragen werden und sich dabei zwei Gerade oder Kurven ergeben, deren Schnittpunkt den Neutralisationspunkt angibt.

G. ZEIDLER, Berlin: *Erfahrungen über die Ausbildung von Chemotechnikern auf dem Anstrichmittelgebiet.*

Im vorigen Jahre wurde auf Initiative von Dr. Gross der Beuthschule eine neue Abteilung für Chemo-Technik angegliedert (Leiter: Dr. Reinicke). Behandelt werden, teils durch hauptamtlich tätige Dozenten, teils durch Fachleute aus der Industrie: Chemisches Praktikum, Technische Analyse, Färberei- und Textil-Chemie, Anstrichmitteltechnologie und -Chemie, Papier- und Klebstoffkunde, Seifen- und Waschmittelchemie, Werkstoffkunde, Apparatekunde, Chemische Technologie, Organische Chemie, Physikalische Chemie, Angewandte Mathematik, Wirtschaftslehre.

Nach 4 Semestern ist die übliche Ausbildung zum Chemo-Techniker abgeschlossen. Im 5. und 6. Semester haben Studierende die Möglichkeit, sich mit verschiedenen Zweigen der angewandten Chemie bekannt zu machen. Sie bekommen als Absolvent der Schule im Einklang mit den Schulen in Essen und Nürnberg die Berufsbezeichnung „Ingenieur Fachrichtung Chemie“.

Es wurden Prüfungsarbeiten abgeschlossen, die teils auf einem recht beachtlichen Niveau standen.

### **GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“**

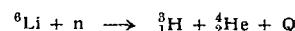
am 18. September 1953

W. GEILMANN und W. GEBAUHR, Mainz: *Zur Bestimmung der Alkalimetalle als Tetraphenylobor-Verbindung<sup>19)</sup>* (vorg. von W. Geilmann).

Die in der Literatur bereits mehrfach vorgeschlagene Bestimmung des Kaliums mit Hilfe von Tetraphenylborat wurde unter Verwendung radioaktiver Isotope eingehend überprüft und dabei eine Reihe von Fehlerquellen aufgefunden, die nach rein chemischen Verfahren nur sehr schwierig erkannt und ihrer Größe nach bestimmt werden konnten. Nach Ausschaltung dieser Fehler konnte die Bestimmung mit Tetraphenylborat als die beste Methode zur Bestimmung des Kaliums erwiesen werden, die auch für die mikrochemische Bestimmung selbst neben größeren Natrium-Mengen zu empfehlen ist. Sie ist in gleicher Weise für die Bestimmung von Caesium und Rubidium anwendbar.

W. HERR, Mainz: *Beispiele zur Anwendung radioaktiver Isotope in der analytischen Chemie.*

1.) Lithium besteht aus den beiden Isotopen  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$ . Das leichte Isotop zeichnet sich durch einen sehr großen Neutroneneinfangsquerschnitt aus. Bei der Anlagerung eines Neutrons findet folgende Kernreaktion statt:



d. h. der  $^6\text{Li}$ -Kern zerplatzt momentan in einen Wasserstoff-Kern der Masse 3 und in einen He-Kern der Masse 4 ( $\alpha$ -Strahl). Mit einer empfindlichen Kernphotoplate kann man die charakteristischen  $^3\text{He}$ - und  $\alpha$ -Strahlen aufzeichnen. Die Anzahl der Spuren bzw. die Schwärzung der Photoplate ist der Konzentration des  $^6\text{Li}$ -Isotops proportional. Es gelingt so, die Konzentration des  $^6\text{Li}$ -Isotops und, wenn diese als konstant angenommen werden kann, die Konzentration des Li beispielsweise in  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ -Gemischen, Gläsern und Mineralien zu bestimmen. Die zerstörungsfreie Analyse eines Lepidoliths, die die Verteilung der Li-Atome auf wenige Mikron genau zu messen gestattet, wird gezeigt.

2.) Mit Hilfe von radioaktivem Osmium als Leitisotop wurde ein Arbeitsverfahren zur quantitativen Erfassung kleinster Mengen Os in Erzen ausgearbeitet. Es wird gezeigt, daß die Destillation kleinster Mengen Os aus sulfidischen Erzen durch trockene Erhitzung (Luftstrom) nicht quantitativ ist, dagegen Aufschluß und Destillation aus konz.  $\text{HClO}_4$  unter bestimmten Versuchsbedingungen die vollständige Isolierung des Os (noch in Mengen bis unterhalb 1  $\mu\text{g}$  pro g Mineral) gestattet. Auf einige spezielle Punkte bei der Behandlung und der Messung stark radioaktiver Substanzen wird hingewiesen. So das Auftreten von Fremd-

<sup>19)</sup> Vgl. Z. analyt. Chem. 139, 161–181 [1953].

aktivitäten anderer Pt-Metalle in der aktivierte Os-Probe, die Änderung der Strahlungseigenschaften des Radio-Os mit dem Alter des Präparates und die Möglichkeit der Beeinflussung der spezifischen Aktivität des neutronenbestrahlten Materials durch Rückstoßeffekte (Strahlenchemie).

H. J. ANTWEILER, Bonn: Konzentrationsmessung der schnellen, frei beweglichen Ionen neben Hochmolekularen mit einem Mikrodiffusometer.

JOSEPH FISCHER und H. ZETTLER, Frankfurt/M.: Beiträge zur Flammenspektrometrie.

Bei der „Flammenspektrometrie“ handelt es sich um eine echte Emissionsspektralanalyse. Ihre Bezeichnung als „Photometrie“ sollte verlassen werden. Man kann die seit etwa 10 Jahren gebauten Geräte einteilen in: solche einfacherer Bauart mit Filtern und Photoelementen (Typ „Riehm-Lange“ und „Zeiss“) und solche mit komplizierteren Anordnungen, die Prismen und Photoröhren verwenden (Typ „Beckman“).

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung der bei der Bestimmung von Li, Na, K, Rb und Cs erreichbaren Genauigkeit. Die Reproduzierbarkeit ergab sich zu  $\pm 0,5$  bis  $0,8\%$  für das Riehm-Lange-Gerät und zu  $\pm 0,2$  bis  $0,6\%$  für das Beckman-Gerät. Die sehr hohe Empfindlichkeit der Methode ( $0,015 \gamma$  für Li und Na,  $0,03 \gamma$  für K) bringt eine große Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen aus der Luft und aus den verwendeten Gefäßen und Lösungen mit sich. Die Nachweisempfindlichkeit steigt mit wachsender Flammtemperatur nur für Li, für Na bleibt sie praktisch konstant und für K, Rb und Cs ist ein Absinken zu beobachten. Zusätze von Methanol zu den wäßrigen Analysenlösungen erhöhen die Nachweisempfindlichkeit der Alkalien (bei Li bis zum 10fachen gegenüber der rein wäßrigen Lösung).

Über den exakten Einfluß „dritter Komponenten“ ist noch nicht viel bekannt. Es ist jedoch sicher, daß sowohl Elemente, die in der Flamme zur Emission gebracht werden, als auch solche, die nicht selbst emittieren, die Intensität der Analysenlinie beeinflussen können. Die Verwendung kleinstmöglicher Spaltbreiten, die hochempfindliche Empfänger (Photomultiplier) erforderlich machen, erscheint für die weitere Klärung dieser Fragen unerlässlich.

Die flammenspektrometrische Bestimmung der Alkalion übertrifft die chemische an Schnelligkeit, Empfindlichkeit und Einfachheit nicht unwesentlich. Ihre Genauigkeit ist der gravimetrischen Analyse vielfach gleichwertig, bei der Bestimmung des Lithiums ist sie wesentlich größer. Gemische der schweren Alkalien können zur Zeit befriedigend überhaupt nur flammenspektrometrisch analysiert werden.

Die Ergebnisse dreier Laboratorien über die Analyse von Li-Mineralen zeigen, daß die Abweichung im Mittel weniger als  $\pm 0,5\%$  der vorhandenen Li-Menge betragen. Die zufällige Natur dieser Fehler wird mit Hilfe einer statistischen Prüffunktion (t-Verteilung) nachgewiesen.

AUGUSTE GRÜNE, Dassel: Filtrerpapiere aus neuartigen Rohstoffen im analytischen Laboratorium<sup>14)</sup>.

Neben Glas- und Porzellanfiltraten konnte man bislang zur Filtration stark saurer und alkalischer Lösungen im Laboratorium Hartfilter auf Papierbasis, die durch Einarbeitung von Naßfestigkeit erzeugenden Mitteln oder Tränkung der fertigen Papiertücher mit Salpetersäure und Wiederauswaschen mit Wasser hergestellt wurden.

Filter aus vollsynthetischem Material auf Basis Polyvinylchlorid waren bislang trotz der Stabilität dieses Rohstoffes gegen hochprozentige Säuren und Alkalien nicht bekannt, da ihre pappiermäßige Herstellung infolge geringer Quellbarkeit und mangelnder Verfilzung nicht möglich war. Das neu entwickelte Filter mußte daher auf dem Wege über Krempel und Heizkalander gearbeitet werden, auf dem bei etwa  $60^{\circ}\text{C}$  eine Sinterung und damit Verfestigung der lose gekrempelten Bahn stattfindet.

Die neue Filtertype, welche bislang in der Durchlässigkeitsstufe etwa eines Schwarzbandfilters vorliegt, zeigt Scheidefähigkeitswerte, die je nach Natur des zu filtrierenden Niederschlages von Schwarzband bis etwa Weißband variieren.

Das Porenvolumen ist geringer als bei einem Papierfilter, was sich durch das Fehlen der bei Linters und Cellulose vorhandenen Lumina resp. intermicellaren Zwischenräumen erklären dürfte. Der Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen beträgt bislang etwa 1–2%, davon etwa  $1/10$  anorganischer Natur. Stickstoff etwa 0,08%, Äther-Extrakt 2%. Mineralstoffgehalt etwa 1%, der sich aus Alkalihloriden, Alkaliphosphaten, Aluminiumphosphat und etwas Eisen zusammensetzt. Durch die in der Filtrerpapier-In-

dustrie übliche Auswäsche mit Salzsäure, Flußsäure und destilliertem Wasser zum aschefreien Filter schwer entzündbar, der Mineralstoffgehalt vermindert sich kaum. Die Stabilität gegen organische Lösungsmittel entspricht derjenigen der Polyvinylchlorid-Faser.

Die Stabilität gegen konz. Säuren und konz. Alkalien ist derjenigen der bekannten Hartfilter weit überlegen. Versuche zur Papierchromatographie, Papierelektrophorese im horizontal arbeitenden Gerät verliefen bislang negativ, diejenigen in der Vertikalektrophorese scheinen trotz des Auftretens von Elektroosmose vielversprechend. Das Hauptanwendungsgebiet der neuen Filtertype wird die Filtration stark saurer und alkalischer Lösungen in Labor und Betrieb sein. Außer der Polyvinylchlorid-Faser wurde auch eine besonders feinfädige ausländische Glasfaser zu Versuchen herangezogen. Die daraus hergestellten Filter sind noch etwas brüchig, jedoch besonders hoch adsorbierend und von hoher Scheidefähigkeit neben guter Filtrationsgeschwindigkeit. Sie sind im Gegensatz zur Polyvinylchlorid-Faser thermo-stabil. An der Vervollkommenung dieses Filters wird gearbeitet.

W. GROTE, Hannover: Prüffehler und Toleranz.

Im Rahmen der Mineralölchemie ist versucht worden, die auf diesem Gebiet noch vielfach unscharfen Begriffe über Prüffehler und Toleranz in einem Normentwurf festzulegen, weitere statistische Nutzanwendungen aus den zahlreichen Angaben über die Prüffehler zu ziehen und den Anschluß an die ausländische, mathematisch-statistische einschlägige Literatur zu finden<sup>15)</sup>.

Alle Erzeugnisse des Mineralöls werden beim Erzeuger wie beim Abnehmer analytisch untersucht. Die gefundenen Zahlenwerte streuen trotz aller Korrekturen. Dasselbe gilt für die Mittelwerte, die aus den Einzel-Messwerten gebildet werden. Dabei darf, nachdem DIN 51750 betreffend „Probenahme von flüssigen Brennstoffen und Schmierstoffen“ erschienen ist, bereits als wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse unterstellt werden, daß die beim Lieferer und beim Abnehmer untersuchten Proben identisch miteinander und mit der gelieferten Ware sind.

Es wird gezeigt, welche Bedeutung die Zahlenwerte der bei den verschiedenen Prüfverfahren angegebenen Prüffehler besitzen und wieviel weitere Aussagen sich auf dieser Basis machen lassen. Schließlich wird erläutert, inwiefern Toleranz und Prüffehler sich voneinander unterscheiden und welche Möglichkeiten demnach für Qualitätsanforderungen bei Liefervereinbarungen bestehen.

W. DEWALD, Wiesbaden-Biebrich: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Analytik der kondensierten Phosphate<sup>16)</sup>.

Die Analytik der kondensierten Phosphate ist ein Gebiet, dessen Erforschung von großer Wichtigkeit ist. Viele der auf diesem Gebiet bestehenden Literaturangaben sind für den Analytiker von beschränktem Wert.

Für den qualitativen Nachweis der verschiedenen Phosphate sind die Reaktionen von Wurzschnitt/Schuhknecht, Heinerth, Neu und Dewald/Schmidt geeignet.

Die quantitative Bestimmung von Pyrophosphat in Abwesenheit von anderen Phosphaten und neben Orthophosphaten kann nach den Vorschriften von J. Fischer und von Dewald/Schmidt mit großer Genauigkeit durchgeführt werden (Titration der bei Fällung mit Zn- oder Ba-Salzen freiwerdenden Säure oder gravimetrische Bestimmung als  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Pyrophosphat und Triphosphat nebeneinander zu bestimmen macht große Schwierigkeiten. Für die Bestimmung in technischem  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ist die Kalkseifenwert-Methode von Huber/Dewald geeignet.

Für die Bestimmung der hochkondensierten (Poly)-Phosphate der Grahamschen und Kurrolschen Salze führt die Methode von Jones bzw. Dewald/Schmidt zum Ziel (Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  in saurer Lösung).

Zur Untersuchung unbekannter Natriumphosphatproben der Molverhältnisse  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$  bis  $5 : 3$  ist die Anwendung der Bariumchloridmethode (Aufstellen der Bariumkurve) von Nutzen.

W. FRESENIUS, Wiesbaden: Biologische Analysenmethoden.

Mikrobiologische Methoden sind zur Lösung analytischer Probleme vor allem in England — wohl im Zusammenhang mit der Entwicklung der Antibiotica — verwendet worden. Es werden niedrige Organismen herangezogen, z. B. *Phycomyces blakesleeanus* und *Saccharomyces cerevisiae* für Vitamin B<sub>1</sub>, *Aspergillus niger* für die Bestimmung von Eisen, Kupfer, Zink, Molybdän, Mangan, für Vitamin B<sub>12</sub> *L. lactis* oder *L. Leichmannii*. Dabei wird häufig ein kompliziert zusammengesetzter Nährboden benutzt, der, außer der zu bestimmenden Substanz, alle zum Wachstum des ausgewählten Organismus notwendigen Bestandteile enthält. Bei

<sup>14)</sup> Erscheint in der Chemie-Ingenieur-Technik.

<sup>15)</sup> DIN 51849; vgl. Erdöl u. Kohle 6, 557 [1953].

<sup>16)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 78 [1953].

Plattentesten werden die Wachstumszonen gemessen, im Röhrchentest a) die entstandene Trübung, b) die Titration der gebildeten Säure, c) das Gewicht des Mycels. Bei Vitamin B<sub>1</sub> lassen sich so 0,25–4,00 µg, bei Vitamin B<sub>12</sub> 0,000025–0,0002 µg nachweisen (H. Pritchard). Bei Molybdän sind in 50 cm<sup>3</sup> noch 0,0005 µg nachweisbar (D. J. D. Nicholas). Die Vorbereitung des Nährbodens erfordert bei solchen Spuren größte Sorgfalt. Mikrobiologische Methoden erlauben vor allem eine gute Unterscheidung zwischen biologisch aktiven und inaktiven Substanzen.

Weitere Verbreitung in Deutschland haben die Verfahren der enzymatischen Analyse gefunden<sup>17)</sup>. In der Lebensmittelchemie werden vor allem Fermente als Indikatoren verwendet, z. B. zum Nachweis der Milcherhitzung. Mikrobiologische Verfahren und Anwendung von Enzymen zur Analyse haben sich bei Serienversuchen bewährt und sind wertvoll durch die besondere Spezifität.

[VB 496]

<sup>17)</sup> Vgl. H. Stetter: *Enzymatische Analyse*; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.

## Bäckereitagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

7. - 9. September 1953 in Detmold

An der Tagung nahmen über 300 Praktiker und Bäckereiwissenschaftler teil. Auch das Ausland (Schweden, Dänemark, Holland, Belgien, Schweiz, Österreich, Italien) war stark vertreten.

Für den Chemiker waren folgende Referate von besonderem Interesse:

O. DOOSE und K. WOLTER, Detmold: *Der Einfluß der Mehlbehandlung durch Kaliumbromat und Ammoniumpersulfat auf die Teigführung*.

Vortr. zeigte, wie die Teigreife durch den Zusatz von Sauerstoffsalzen beschleunigt wird und wie die nachteilige Auswirkung einer Überdosis durch Nachkneten unter Zusatz von etwas Wasser und Zucker beseitigt werden kann. Zusätze an Bromat und Persulfat spielen besonders bei jungen Teigen und kurzen Führungen eine Rolle.

H. STEPHAN, Detmold: *Über den Einfluß verschiedener Fette auf Kleingebäck*.

Fettzusatz verbessert Volumen, Frischhaltung und Ausbund der Gebäcke. Das günstigste Ergebnis wurde mit Walfett erreicht. Kleberstarke Mehle reagieren auf Fettzusätze stärker als kleberschwache.

E. BONGARTZ, Krefeld: *Praktische Erfahrungen mit dem Monsunofen, einem neuen Backofentyp mit Umwälzheizung*.

Sechs etagenförmig übereinander angeordnete Herde werden durch den im Kreislauf bewegten heißen und feuchten Luftstrom gleichmäßig erhitzt. Die Umlaufrichtung des Luftstroms wird in regelmäßigen Zeitabständen geändert. Die Beheizung ist durch Kohle, Öl, Gas oder Elektrizität möglich. Der Brennstoffverbrauch mit 16 kg Braunkohlenbrikett je Doppelzentner Mehl ist außerst niedrig (durchschnittlich 30 kg Brikett je 100 kg Mehl bei den übrigen dampfbeheizten Öfen). Der Preis des Ofens (8300.— DM) gestattet auch kleineren Betrieben die Anschaffung.

F. SCHNEIDER, Gelsenkirchen-Buer: *Erfahrungen mit dem Gitterbandofen*.

Dieser automatische Ofen ist im Großbetrieb der rationellste Backofentyp. Er wird meistens mit Gas beheizt, wobei bei dem vom Vortr. beschriebenen Typ eine gleichmäßige Verteilung der Flammenhitze durch Divisoren erzielt wird. Der Gasverbrauch pro 100 kg Mehl liegt mit 8 m<sup>3</sup> sehr niedrig. Die Leistung des 27 m langen Ofens, der eine Backfläche von 80 m<sup>2</sup> besitzt, beträgt 2000 Stück 3-Pfund-Brote bei einer Backzeit von 36 min.

M. KIRSCHNER, Hannover: *Über die Ausschaltung von Brotfehlern durch geeigneten Einsatz von Backhilfsmitteln*.

Fehler können u. a. bei Mehlen schlechter Backfähigkeit auftreten. Mängel in der Teigkonsistenz und Teigbeschaffenheit können durch aufgeschlossene Mehle oder auch durch bestimmte Mineralstoffe (Kalksalze) behoben werden. Mangelhaftes Säuerungsvermögen kann durch Teigsäuerungsmittel (Gärsäuren) ausgeglichen werden. Auch bei Auswuchsmehlen können mit Chemikalien, die zu starke diastatische Aktivität abschwächen, Backfehler, wie z.B. das Abbacken der Kruste und das Bilden von Wasserstreifen in der Krume, verhindert werden. Bei enzymhaltigen oder auch zu kleberstarken Weizenmehlen sind diastase-haltige Backhilfsmittel (Malzprodukte), durch die das Triebvermögen verbessert wird, von Vorteil. Kleberschwache Mehle werden durch bestimmte Mineralstoffe enthaltende Backhilfsmittel, z. B. Sauerstoffsalze, backfähig gemacht. Auch Lecithin hat sich für diesen Zweck gut bewährt.

A. MENGER, Detmold: *Untersuchungen über die Herstellung des Keimbrot*.

Weizenkeime erhöhen zwar den Eiweißgehalt und bei Zusätzen von 10 % dann auch den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub>, verschlechtern jedoch durch ihren Gehalt an Glutathion die Backfähigkeit. Durch den Zusatz von Keimen wird das Gebäckvolumen verringert, die Porung dichter, die Krumenfarbe dunkler. Weizenbrot ist empfindlicher als Roggenbrot, Weizenmehl empfindlicher als Weizenschrot. Mehr als 20 % Keime können aus backtechnischen Gründen nicht verarbeitet werden. Eine merkliche Vitaminanreicherung erfordert aber einen Zusatz von mindestens 10 %. Da Keime bei der Lagerung bitter oder rancig werden, sucht man sie durch eine Dampfbehandlung oder auch durch Rösten zu stabilisieren. Das trockene Rösten verringert den Vitamingehalt nur wenig, beeinträchtigt aber die biologische Wertigkeit des Keimeiweißes. Für die Backfähigkeit ist das Rösten durch die Zersetzung des Glutathions günstig.

Ein von Hullet vorgeschlagenes Fermentierungsverfahren zur Zersetzung des Glutathions mit Hilfe eines Vorteiges aus Keimen und Hefe verbessert zwar die Backfähigkeit, verschlechtert jedoch den Geschmack und die Krumenqualität des Brotes. Der verhältnismäßig hohe Zusatz von 10 % Keimen zur Erhöhung des Vitamingehaltes erklärt sich aus dem Umstand, daß die vitaminreichste Schicht des Getreidekernes, das Scutellum, in den in der Mühle anfallenden Keimen nur zum Teil enthalten ist. Eine allgemeine Anreicherung des Mehles durch die Beimischung von Getreidekeimen ist nicht möglich, da der Anfall an Keimen in den Mühlen hierzu nicht ausreicht.

A. JAUS, Stuttgart: *Erfahrungen mit Verpackungspapieren*.

Vortr. prüfte Doppelwachspapier, Zellglas, Kunststofffolien, Aluminiumfolien usw. Wachspapier hat die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit, was mitunter auch zum Nachteil sein kann. Packungen mit Aluminiumfolien zeigen verschiedentlich Korrosionsflecke, herrührend von Salzen, u. a. Magnesiumchlorid, die als Weichmacher in der Kaschierung enthalten sind.

W. DIERCHEN, Detmold: *Über das Verderben von Waffelfüllungen durch den Mikrogehalt der Rohstoffe*.

Vortr. gab neue Untersuchungsergebnisse über das Seifigwerden von Waffelfüllungen unter dem Einfluß von Mikroorganismen (Schimmel, Bakterien) bekannt. Die kleinen Lebewesen entwickeln sich weniger in der Fettfüllung, als vielmehr in den Waffelblättern an der Grenzschicht zwischen Blatt und Füllung.

H. DÖRNER, Detmold: *Dickungsmittel*.

Besonders Alginat werden bei der Herstellung von schnitt- und backfesten Gelees für die Feinbäckerei verwendet.

P. PRISKE, Wilhelmshaven: *Die Verwendung von Polymerisaten und Polykondensaten bei der Herstellung von Gebäckpräparaten*.

Vortr. beschrieb neuartige Methoden zur Herstellung von Gebäckpräparaten durch Einbettung in Kunstarze (Polymerisate und Kondensate). Dieses Verfahren liefert schöne und gefl. Gebäckpräparate von unbegrenzter Haltbarkeit, die sich für Ausstellungen und Unterrichtszwecke hervorragend eignen.

F. LAMPRECHT, Ingelheim: *Photographie in der Bäckereiwissenschaft*.

Vortr. gab interessante Anleitungen zur Herstellung von Farbphotos von Gebäcken, durch die die Eigenarten wesentlich anschaulicher als in der Schwarz-Weiß-Photographie hervortreten. Wertvoll waren auch seine Hinweise zur Herstellung von deutlich sichtbaren Kurvenbildern und Tabellen.

—R. [VB 505]