

erweist<sup>6)</sup>, ist bewiesen, daß es sich um eine Kettenreaktion handelt. Der Polymerisationsgrad bleibt bei kurzen Ketten ( $P < 1000$ ) während der Reaktion bis zu 90proz. Abbau konstant, während er bei höheren Polymerisationsgraden abfällt. Nimmt man als Reaktionsverlauf eine umgekehrte Polymerisation an (Start, Abspaltung von Monomerem, Abbruch), so ergibt sich eine kinetische Kettenlänge von etwa 1000 Gliedern. Die Abbaugeschwindigkeit ist bei kurzen Ketten etwas größer als bei langen. Daraus folgt, daß die schwachen Stellen der Molekel, an denen die Startreaktion einsetzt, nicht statistisch über die Molekel verteilt sein können, da sonst die Abbaugeschwindigkeit proportional der Kettenlänge sein müßte. Nimmt man die schwache Stelle am Ende einer Kette an, so ist die Abbaugeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge. Bei einem Polymerisat, das mit einem chlorierten Benzoylperoxyd als Polymerisationsbeschleuniger hergestellt wurde, fand sich das Chlor nach der Zersetzung im Rückstand. Damit ist gezeigt, daß der Start an dem Ende der Kette beginnt, an dem kein Benzoyl-Rest sitzt.

K. CRUSE, Aachen: *pH-Messungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln* (erscheint demnächst in „Regelungstechnik“).

R. HAASE, Aachen: *Schmelzdiagramme von Salzschnmelzen*.

Die allgemeine Formel für das isobare Gleichgewicht zwischen der reinen Komponente 1 („Lösungsmittel“) als festem Bodenkörper und einer binären Lösung bei der Temperatur  $T$  („Schmelzpunkt oder Gefrierpunkt“) und der Konzentration  $x$  (= Molbruch des „gelösten Stoffes“, d. h. der Komponente 2 in der Lösung) lautet für den Fall, daß beide Komponenten dissoziiert sind (Dissoziationsgrade  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ) und evtl. gemeinsame Teilchenarten enthalten:

$$\frac{L_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = \sum_i \left( v_i \ln \frac{v_1 \cdot \alpha_1 (1-x) + v_1' \cdot \alpha_2 \cdot x}{1 + (v_1 - 1) \cdot \alpha_1 + (v_2 - 1) \cdot \alpha_2} \right) - \sum_i \left( v_i \ln \frac{v_i \cdot \alpha_i^0}{1 + (v_i - 1) \cdot \alpha_i^0} \right) - v_1 \ln f_1.$$

Hierin ist  $L_1$  die (mittlere) molare Schmelzwärme,  $T_1$  der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels,  $v_1$  bzw.  $v_1'$  die Zahl der Teilchen der Sorte 1, die durch Dissoziation einer Molekel der Komponente 1 bzw. 2 entsteht ( $v_i' = 0$  für alle Lösungsmittelteilchen, die nicht im gelösten Stoff vorkommen),  $\Sigma$  das Zeichen für Summation über alle Spaltprodukte des Lösungsmittels,  $v_1 = \Sigma v_i$ ,  $v_2$  die entsprechende Summe über alle Teilchen des gelösten Stoffes,  $\alpha_1^0 = \lim_{x \rightarrow 0} \alpha_1$  und  $f_1$  der mittlere Aktivitätskoeffizient der Komponente 1 in der Lösung (Normierung:  $\lim_{x \rightarrow 0} (\ln f_1) = 0$ ). Im all-

gemeinen sind  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $f_1$  unbekannte Funktionen der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung. Eine aus obiger Gleichung ableitbare Formel<sup>7)</sup> für die Grenzneigung  $(dT/dx)_{x=0}$  der Schmelzpunktskurve gestattet Rückschlüsse auf den Molekularzustand beider Komponenten und zeigt bei Vergleich mit der Erfahrung, daß in binären Salzschnmelzen bei unendlicher Verdünnung beide Komponenten praktisch völlig dissoziiert sind<sup>7)</sup>.

Nach Messungen von Doucet<sup>8)</sup> gilt beim System  $\text{KNO}_3$ – $\text{AgNO}_3$  für das gesamte Schmelzdiagramm die obige Gleichung mit  $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = 1$ ,  $\ln f_1 = 0$ . Das bedeutet, daß diese binäre Salzschnmelze im Temperaturbereich zwischen 125 °C (eutektischer Punkt) und

334 °C (Fp  $\text{KNO}_3$ ) hinsichtlich beider Komponenten vollständig dissoziiert ist und eine ideale flüssige Mischung darstellt. Bei fast allen anderen bisher untersuchten Salzschnmelzen handelt es sich sicherlich nicht um ideale Gemische.

R. JUNGK, Aachen: *Spezifische Viscosität des Polystyrols in einigen schlechten Lösungsmitteln*.

Es wird die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{sp}/c$  eines Polystyrols mit dem (viscosimetrischen) Molekulargewicht 170 000 in Dioxan, Cyclohexan und Malonester gemessen. Der Konzentrationsbereich beträgt 0,15 %–4,0 % (Gewichtsprozent), der Temperaturbereich 30°–80 °C. (Temperaturkonstanz  $\pm 1/1000$  °C).  $\eta_{sp}/c$  zeigt in verdünnten Lösungen eine lineare Abhängigkeit von  $c$ :

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c.$$

Je besser das Lösungsmittel ist (nach der Entmischungstemperatur beurteilt), umso größer ist die „intrinsic viscosity“  $[\eta]$ , und die zugehörige Steigung  $k' \cdot [\eta]^2$ . Die beiden letzten Größen stehen in dem empirischen Zusammenhang

$$k' \cdot [\eta]^2 = \alpha + \sigma [\eta].$$

Aus den beiden Gleichungen folgt rein formell, daß die rückwärtigen Verlängerungen der  $\eta_{sp}/c$ -Kurven zu negativen Konzentrationen sich in einem Punkte schneiden. Dieser Schnittpunkt ist temperaturabhängig. Seine Koordinaten ergeben sich zu  $c_x = -1/\sigma$  und  $(\eta_{sp}/c)_{c_x} = -\alpha/\sigma$ . Der experimentell und theoretisch gefundene Punkt stimmt gut überein. Eine physikalische Bedeutung des Schnittpunktes kann nicht gegeben werden; die einzelnen Parameter  $\alpha$  und  $\sigma$  jedoch lassen sich erklären.

A. NOGAJ, Aachen: *Über die Löslichkeit linearer und verzweigter Polyester*.

Es wurden in ihrer Struktur möglichst ähnliche lineare und verzweigte Polyester hergestellt. Zur Kondensation wurden in der Hauptsache Glykol und Adipinsäure verwendet. Als Verzweigungskomponenten dienten ca. 10 Molprozent Trimethyloläthan bzw. Trimethylolpropan. In die linearen Ester wurde das den Verzweigungskomponenten strukturanaloge 2,2-Dimethylpropanediol(1,3) in gleicher Menge einkondensiert. Ihr Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Diphenyl bestimmt. Es liegt, je nach Kondensationsbedingungen, zwischen 1000 und 3000. Das Molekulargewicht, in Verbindung mit der Endgruppenbestimmung, ermöglichte eine Berechnung des Verzweigungsgrades. Die Entmischungskurven der Polyester in aliphatischen Alkoholen wurden aufgenommen (Propanol, Butanol, Heptyl- und Octylalkohol). Trägt man die kritische Entmischungstemperatur der einzelnen Ester gegen das Molekulargewicht des Lösungsmittels auf, so ergeben sich ansteigende Geraden, die annähernd parallel verlaufen. Sowohl Zahl und Art der Endgruppen, als auch das Molekulargewicht der Polyester beeinflusst die Lage der kritischen Temperatur nicht erheblich. Mit steigendem Verzweigungsgrad (Zahl der Verzweigungsstellen pro Polyester-molekel) dagegen steigt auch die kritische Entmischungstemperatur. Gegen den Verzweigungsgrad aufgetragen ergibt sich, gleiches Lösungsmittel vorausgesetzt, eine ansteigende Gerade. Zur Erklärung der schlechteren Löslichkeit wird der Lösevorgang betrachtet. Die van der Waalschen Kräfte zwischen 2 Polyesterketten werden beim Lösen überwunden. Bei verzweigten Estern ist die „benachbarte“ Kette die Seitenkette, für die die Wahrscheinlichkeit van der Waalscher Bindungen infolge der Hauptvalenzbindung mit der Hauptkette größer ist als bei zwei nebeneinander befindlichen linearen Molekeln.

v. L. [VB 602]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Mainz, vom 26. bis 29. Mai 1954

M. MAUTNER, Zagreb: *Die technologische Bedeutung der Lebensmittelanalyse, dargestellt an Hand der Übungen im Institut für allgemeine und Lebensmitteltechnologie der Universität Zagreb*.

Von der Universität Zagreb wurde ein Fabrikraum inmitten eines großen Lebensmittelbetriebes mit Anschlüssen für Dampf, Strom, Druckluft usw. gemietet und apparativ eingerichtet. Vom 8. Semester ab können die Studierenden dort an Übungen teilnehmen. In der ersten Gruppe lernen sie die technische Handhabung der Apparaturen zunächst in Einzeloperationen, später werden bekannte Operationen in halbtechnischem Maßstab unter ständiger analytischer Kontrolle und Bestimmung der Ausbeute auch bei den Zwischenprodukten geübt. In der zweiten Gruppe werden aktuelle Aufgaben aus Wissenschaft oder Praxis als gleichzeitige Diplomarbeiten gelöst.

F. KIERMEIER, Weihenstephan: *Querschnitt durch lebensmittelchemische Problemstellungen*.

K. WOJDICH, Wien: *Das neue österreichische Lebensmittelbuch*.

Das österreichische Lebensmittelbuch hat den Charakter eines — allerdings sehr gewichtigen — Sachverständigengutachtens. Herausgegeben wird es von der nach § 23 des Lebensmittelgesetzes bestellten Codexkommission. Sie besteht z. Zt. etwa zur Hälfte aus Wissenschaftlern und zu je einem Viertel aus Vertretern der Behörden und der Wirtschaft. Inhaltlich befaßt sich das LMB mit der Verlautbarung von Untersuchungsmethoden, Beurteilungsgrundsätzen, Begriffsbestimmungen, Richtlinien für den Verkehr mit Lebensmitteln und den Verfahren mit beanstandeten Lebensmitteln.

J. SCHORMÜLLER, Berlin: *Aminosäurebestimmungen in Lebensmitteln*.

Für Lebensmitteltechniker und -technologien ergibt sich künftig die Aufgabe in der Praxis bei der Beurteilung Stickstoff-haltiger Lebensmittel auch die lebensnotwendigen Aminosäuren zu ermitteln. Nur so kann eine Aussage über tragbare oder aber physiologisch nicht zu verantwortende Änderungen in der Eiweißsubstanz von gelagerten, erhitzten, gepufften, gerösteten, veredelten oder raffinierten Lebensmitteln getroffen werden. Zahlreiche, insbes. auch biochemische Verfahren erscheinen schon heute für die Praxis des Lebensmittelchemikers zur Aminosäuren-Bestimmung übernehmbar.

W. DIEMAIR, Frankfurt a. M.: *Zur Analytik der Inhaltsbestandteile UV-bestrahlter Milch*.

Es galt die Frage zu beantworten, welche experimentell beweisbaren Veränderungen erleidet die Milch unter den Bestrahlungsbedingungen der Praxis. Bestrahlt wurde mit dem in den Großmolkereien verwendeten Scheer-Steinheil-Gerät und einer schwedischen Apparatur. Untersucht wurden der Säuregrad, die Reduktaseprobe, der Gehalt an Ammoniak, Amino-N und flüchtigen Schwefelverbindungen. Daneben wurde die Papierelektrophorese eingeschaltet, um die etwaigen Veränderungen der Albumin-, Globulin- und Caseinfraction zu verfolgen. Benutzt wurde die gewöhnliche Sammelmilch einer Großmolkerei, die unter den üblichen Bedingungen bestrahlt wurde. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß sich der Säuregrad und die Reduktaseprobe sowie der Ammoniak, Amino-N und die flüchtigen Schwefel-Verbindungen durch die Bestrahlung nicht verändern. Durch die Papierelektrophorese konnte auch bewiesen werden, daß die Milch durch die Bestrahlung keine nachweisbaren Veränderungen in der Proteinfraction ( $\alpha$ -Casein,  $\beta$ -Lacto-globulin und  $\beta$ -Casein) erleidet. Eindeutig geht dies auch aus dem prozentualen Flächeninhalt im Verhältnis zur Gesamtfläche bei den einzelnen Pherogrammen hervor. Somit besteht Übereinstimmung mit den Befunden von Hellbrügge, der die Milchproteine nach dem Ultrazentrifugieren mit der Tiselius-Apparatur aufgetrennt hat und weder in der Albumin-Fraktion noch in der Globulin-Fraktion Veränderungen feststellte und auch das Auftreten neuer Eiweißkomponenten nicht nachweisen konnte.

L. ACKER, Frankfurt a. M.: *Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von Zuckern in Malkeztrakten, Stärkesirupen und ähnlichen Erzeugnissen*.

Die papierchromatographische Auftrennung der Zucker gelang im absteigenden Verfahren mit dem Gemisch Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), dessen organischer Phase noch 20% Methanol zugesetzt worden war, die Lokalisierung der Zucker durch Entwickeln eines Vergleichstreifens, das Herauslösen der Zucker aus den Streifenabschnitten nach der Methode von C. E. Dent<sup>1)</sup>. Dadurch konnte die Zucker quantitativ mit 1–2 ml Wasser herausgelöst werden. Zur Bestimmung wurde das kolorimetrische Verfahren mit Anthron-Schwefelsäure-Reagenz herangezogen. Dabei war die Beobachtung sehr wertvoll, daß Glucose, Maltose und Dextrine sich auf die gleiche Eichkurve beziehen lassen, wenn man ihr die bei vollständiger Hydrolyse erhältliche Glucose zugrundelegt. Es schien der Schluß erlaubt, daß auch die zwischen Maltose und Dextrinen liegenden Glieder dieser Reihe danach erfaßt werden können. Im einzelnen wurden ermittelt: Glucose, Maltose, dann die chromatographisch nicht mehr weiter trennbaren Mischungen Isomaltose + Maltotriose und Panose – Maltotetraose und schließlich die danach folgenden Glieder summarisch als Dextrine. Damit war zum ersten Male eine ins einzelne gehende Bestimmung der Zucker in solchen Erzeugnissen möglich. Dabei fallen die durch Säureabbau gewonnenen Erzeugnisse (Stärkesirupe) durch sehr niedrigen Maltose-Gehalt und verhältnismäßig hohen Maltotriose- und Maltotetraose-Gehalt auf. Für die Unterscheidung zwischen enzymatischen und säurehydrolytischen Stärkeabbauprodukten kann neben der Menge an Maltose das Verhältnis Maltose: Maltotriose herangezogen werden. Der Vergleich der papierchromatographisch erhaltenen Ergebnisse mit den nach Sichert-Bleyer gefundenen zeigt, daß zwar nach letzteren die Glucose mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden kann, die Maltose-Werte aber viel zu hoch ausfallen.

H. SPERLICH, Stuttgart: *Zum derzeitigen Stand der Blutalkohol-Bestimmung*.

Der „Bonner Versuch“, zur Überprüfung der Widmark-Methode, ergab absolute Differenzen bis zu 0,4<sup>0</sup>/<sub>100</sub><sup>3)</sup>. Auch bei anderen Kontrollversuchen traten Abweichungen weit über die Fehlerbreite der Methode auf. Als Ursache ist die unterschiedliche

Ausführungsform der Widmark-Methode anzusehen. Abmessen des Bluts an Stelle von Einwägen kann bei ungeeigneten Pipetten Fehler bis zu 10% hervorrufen. Die sog. kalte Destillation (mindestens 12 h bei Zimmertemperatur) ergibt bei wässrigen Alkohol-Lösungen gleiche, bei Blut aber manchmal niedrigere Werte als bei dem ursprünglichen Verfahren. Die Streuung durch Abmeßfehler bei Pipettieren der viscosen Kaliumdichromat-Schwefelsäure läßt sich durch Verwendung einer verd. wäßrigen Kaliumdichromat-Lösung verringern. Zu den methodischen Fehlern kommen andere wie die einheitliche Anwendung des Serumfaktors 1,2, der einen Mittelwert darstellt und zwischen 1,12 und 1,31 schwanken kann. Es erscheint dringend erforderlich, die Widmark-Methode einheitlich auszuführen.

K. TÄUFEL, Potsdam-Rehbrücke: *Ernährungsphysiologie und zukünftige Lebensmittelanalytik*.

K. G. BERGNER, Stuttgart: *Versuche einer erweiterten Auswertung von Befunden der amtlichen Lebensmittelüberwachung*.

Die Analysenergebnisse der einzelnen amtlichen Lebensmittelproben werden hauptsächlich unter dem Gesichtspunkt der Einhaltung gesetzlicher Bestimmungen ausgewertet. Eine statistische Auswertung des Analysematerials läßt außerdem wichtige Schlüsse über die richtige oder unrichtige Ernährung der Bevölkerung zu. Vortr. konnte schon in den ersten Nachkriegsjahren feststellen, daß die bei der Berechnung der Rationen zugrundegelegten Kalorienzahlen bei fast keinem Lebensmittel erreicht wurden. Brot, das mit 245 kcal/100 g angerechnet wurde, lieferte im Mittel nur 227 kcal/100 g. Kalorimetrische Bestimmungen ergaben die gleichen Werte wie die Kalorienberechnungen aus der chemischen Analyse, wenn Korrekturen für die verbrennbare, aber unverdauliche Rohfaser angebracht und der unterschiedliche kalorimetrische und physiologische Verbrennungswert des Eiweißes berücksichtigt wurden. Auch bei den meisten Wurstwaren wurde der Kalorien-Normsatz meist nicht erreicht. Hieran trug eindeutig nicht etwa eine übermäßige Wasserschüttung der Metzger die Schuld, sondern der Fettmangel; bekanntlich mußten damals ziemlich hohe Mengen Schlachtfett von den Metzgern herausgewirtschaftet werden. Inzwischen haben sich bei den Wurstwaren die Verhältnisse gewandelt. Man findet heute überfette Streichwürste mit bis zu 81,5% Fett und entsprechend wenig Eiweiß. Bei den geringen Preisen der Schlachtfette wird der Verbraucher durch diese fettreichen Würste nicht nur preislich übervorteilt, sondern er erleidet auch ein Eiweißdefizit in seiner Ernährung, wenn er solche Würste im Vertrauen auf rechten Fleischgehalt verzehrt. Die Zusammensetzung der Butter kann als normal angesehen werden, desgleichen die des Quarks, für den eher eine Heraufsetzung des Höchstwassergehaltes von 80 auf 82% gerechtfertigt erscheint. Bei Speiseeis haben die noch 1950 recht zahlreichen Beanstandungen wegen Saccharin-Zusatz, ungenügenden Miloh- und Eigehaltes sehr abgenommen. Auffällig hoch sind die Beanstandungen noch wegen irreführender Bezeichnungen. Ursache dafür ist z. Teil die Unübersichtlichkeit der Speiseisverordnung, so daß manche Eishersteller sich resigniert auf die Bezeichnung „Kunstspeiseeis“ zurückgezogen haben, obwohl ihr Erzeugnis eigentlich eine hochwertigere Bezeichnung mit Recht tragen dürfte. Bei den Lebensmittelfarben zeigte sich, daß die Hersteller sich an die Liste der zugelassenen künstlichen Farbstoffe zu halten beginnen. Wo in an sich noch ziemlich zahlreichen Fällen die Verwendung nichtzugelassener Farbstoffe festgestellt wurde, handelte es sich in allen Fällen um Reste, die noch vor Aufstellung der Liste bezogen worden waren.

Aussprache:

Täufel: Es ist zu untersuchen, in welchen Fällen die Backfähigkeit der Mehle wirklich verbesserungsbedürftig ist. Ein stellenweises generelles Verbot der Mehlebleichung hat zu keinen Mißständen geführt und die Entbehrlichkeit der Mehlebleichung gezeigt.

J. EISENBRAND und A. KLAUCK, Saarbrücken: *Über die Reduktion von künstlichen Lebensmittelfarbstoffen* (vorgetr. v. J. Eisenbrand).

Die wasserlöslichen roten Lebensmittelfarbstoffe der Liste A der Deutschen Forschungsgemeinschaft<sup>2)</sup> wurden Gäransätze von Bierhefe und Preßhefe mit Saccharose und Glucose zugesetzt. Dabei wurden die Farbstoffe, je nach der Einwirkungszeit, ganz oder teilweise entfärbt (reduziert), wenn sie in kleinen Mengen (3–10 mg Farbstoff/1 g Hefe) zugesetzt werden. Die Reihenfolge der Farbstoffe, die sämtlich Salze von Sulfosäuren sind, in der Stufung von leichter zu schwerer Reduzierbarkeit ist folgende: Azorubin, Echtröt, Cochenillerot, Scharlach GN, Amaranth, Ponceau 6 R. Nicht entfärbt wird Erythrosin, welches im Gegensatz zu den vorübergehenden kein Azofarbstoff ist.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 73 [1950].

<sup>2)</sup> Vgl. Nachr. Chem. Techn. 2, 51 [1954].

<sup>3)</sup> Mittg. 2 d. Dtsch. Forschungsgemeinsch. Bad Godesberg v. 30. 5. 1952.

Es wurden folgende Zusätze zu wässrigen Hefesuspensionen gemacht: Aneurin (Vitamin B<sub>1</sub>), Lactoflavin (Vitamin B<sub>2</sub>), Nicotinsäureamid, Ascorbinsäure, Folsäure, Cystin, Asparaginsäure. Die Zusätze gingen bis zu 20 mg%. Es zeigte sich, daß von ihnen nur dem Lactoflavin eine die Entfärbung fördernde Wirkung zukommt. Und zwar ist es damit möglich, auch die sonst nur teilweise reduzierbaren Stoffe ganz zu entfärben. Die entfärbte Farbstoffmenge ist, wie bei Echtröt gezeigt werden konnte, direkt proportional dem Lactoflavin-Gehalt (Möglichkeit einer neuartigen spezifischen Lactoflavin-Bestimmung). Die reduzierten roten Farbstoffe sind sämtlich Azofarbstoffe, welche sich von Naphthylaminosulfosäuren ableiten. Auch die gelben, orangen, braunen und schwarzen Azofarbstoffe der Liste A (insgesamt 14) werden entfärbt. Dies wurde mit einem modifizierten Analysenverfahren nach *Kate Barber-Winton* nachgewiesen. Es sind dies: Echthgelb, Tartrazin, Chrysoin SGX, Brillantschwarz, Gelb 17175, Orange GGN, Thiazinbraun, Gelborange S.

Die leichtere oder schwerere Reduzierbarkeit hängt anscheinend mit Ab- oder Anwesenheit einer Sulfo-Gruppe in o-Stellung zu der der Azogruppe benachbarten OH-Gruppe zusammen. Ebenso werden zwei weitere Farbstoffe der Liste, die keine Azofarbstoffe sind, entfärbt: Indigodisulfonat und Indanthrenblau, Indigo ist als reversibler Redoxindikator bekannt. Er hat einen  $r_H$ -Wert von 9–11. Ein Teil der Azofarbstoffe wird offenbar irreversibel bis zur Amino-Verbindung reduziert. Diese sind als Indikatoren wertvoll zur Fixierung der zeitlich fortschreitenden Reduktionsleistung des Gäransatzes, auch ohne Luftausschluß an einem bestimmten Zeitpunkt. Denn sie werden im Gegensatz zu den reversiblen Indikatoren wie Indigo von Luft nicht zurückoxydiert und können daher auch aerob verwendet werden. Die Potentiale, bei denen die Azofarbstoffe reduziert werden, entsprechen  $r_H$ -Werten, die noch unter denen des Indigos liegen. Solche Reduktionsleistungen sind erheblich höher als die sonstiger in der Biologie wirksamer Reduktionsmittel, wie Ascorbinsäure oder Cystein. Dies bestätigen Blindversuche ohne Hefe, sowie mit abgekochten Hefesuspensionen. Es sind Leistungen der lebenden Hefezelle. Das Reduktionsverfahren gestattet, die Herstellung von Reduktionsprodukten dieser Farbstoffe in größeren Mengen unter physiologischen Bedingungen für Tierversuche und zu anderen Studienzwecken. Gewisse Reduktionsprodukte wie z. B. die Naphthionsäure, sind auch deswegen interessant, weil sie neuerdings wegen der Arzneiwirkungen (Vitamin K ähnlich) empfohlen werden. Es wird noch zu klären sein, ob alle oder einige der Farbstoffe Antagonisten oder Hemmstoffe der aus Vitamin B<sub>2</sub> durch die Hefezellen synthetisierten gelben Fermente sind. Eine Parallele hierzu ergeben die Versuche von *Diemair*<sup>4)</sup> und Mitarbeitern über künstliche Farbstoffe und ihren Einfluß auf Fermente, wie Katalase.

**R. BURKHARDT**, Geisenheim: *Ionenaustauscher in der Weinanalytik*.<sup>5)</sup>

Im Durchlauf von Wein durch Anionen- und Kationenaustauscher befinden sich alle nicht ionisierten Anteile des Weines wie Zucker, Glycerin, Alkohol, Aldehyde und Ester. Analysen sind damit relativ einfach möglich.

Bei der Bestimmung der Ester in Wein, Weinbrand und Weinbrandverschnitten stören die flüchtigen Säuren die exakte Analyse. Durch langsames Durchtropfen des Destillates durch einen aktivierten, mittelbasischen Anionenaustauscher kann man erreichen, daß bei der Neutralisation anstatt des ziehenden Endpunktes ein scharfer Umschlag des Indikators eintritt, da die flüchtigen Säuren samt der Kohlensäure am Austauscher adsorbiert werden.

Eine Analyse der organischen Oxyssäuren, z. B. Äpfelsäure und Citronensäure in zuckerreichen Weinen ist elegant möglich, wenn man die Säuren auf einem vorbehandelten Anionenaustauscher adsorbiert. Die adsorbierten Säuren erhält man durch Elution mit verdünntem Alkali, und kann in dieser Lösung die Äpfelsäure polarographisch als Fumarsäure und Citronensäure, wie üblich, über das Pentabromaceton gravimetrisch bestimmen.

Es gelang, bei Bestimmungen der Ester, der Äpfelsäure und der Citronensäure unter Verwendung von Ionenaustauschern vergleichbare Werte zu erhalten.

**M. NEY**, Metz: *Die natürlichen Vanille-Extrakte*.

Die Vanille ist die nach Fermentation getrocknete Schotenfrucht der aus Mexiko stammenden Orchidazee *Vanilla planifolia* Andrews und deren Abarten. Da die unbefruchteten Schoten aroma- und geruchlos sind, bestäubt man zur Sicherheit meist von Hand. Etwa 6 Monate danach werden die unreifen grünen, sich gelb verfärbenden noch geruchlosen Früchte geerntet. Nach Brühen in Wasser von 80–85 °C für 7–15 min werden die Schoten

in Wolldecken gewickelt und auf Gestellen der Sonne ausgesetzt. Durch Fermentwirkung (Emulsin) und Oxydation entsteht hierbei aus Coniferosid Vanillin. Daneben finden sich in der Vanille u. a. noch Vanillealkohol, Vanillinsäure, Protocatechualdehyd, p-Oxybenzaldehyd, sowie ätherische Öle und Balsame, die als Fixatoren wirken. Wenn auch das Vanillin ein wesentlicher Bestandteil der Vanille ist, so sind die Begleitstoffe für ein abgerundetes harmonisches Aroma unerlässlich. Die fermentierten Schoten werden 5–6 Wochen im Schatten getrocknet, bräunen sich dabei und werden anschließend sortiert. Die jährliche Weltproduktion beträgt z. Zt. 1000 t, davon Madagaskar 500 t, Reunion und Antillen 300 t, der Rest aus Mexiko, Portorico und Java. Hiervon verbrauchen die USA 500 t, Frankreich 60 t, das übrige Europa 240 t.

Vanille-Extrakt wird meist durch Maceration mit der 5–10-fachen Menge 70 %ig. Alkohol hergestellt. Das französische Arzneibuch schreibt jedoch die Verwendung von 1 Teil Vanille und 9 Teilen 80 %ig. Alkohol vor. Die Extrakte haben 2,7–7,7 % Trockenextrakt (Trocknung über Schwefelsäure im Vakuum ist der Trocknung bei 100 °C vorzuziehen), 0,02–0,04 % Ätherextrakt aus ammoniakalischer, 0,25–0,45 % aus saurer Lösung. „Extrait absolu de Vanille“ ist der alkohollösliche Anteil der Vanille, der aus Harzen, Balsamen und ätherischen Ölen und Aromaträgern besteht und im Vakuum zu einer dickflüssigen braunschwarzen Masse eingedickt worden ist (spez. Gew. ca. 1,3, Trockensubstanz ca. 60 %, ammoniakalischer Ätherextrakt ca. 0,8 %, saurer Ätherextrakt ca. 4,3 %).

Der Zusatz fremder Stoffe, wie Zuckercouleur, Teerfarbstoffe, Äthylvanillin, Piperonal, Cumarin und Nerolin gilt als Verfälschung. Cumarin wirkt außerdem leberschädigend und hämolytisch. Nach eigenen Versuchen läßt sich Cumarin mit Dragendorff-Reagenz nachweisen (roter Ring beim Tüpfeln auf Papier). Die Aromaträger lassen sich papierchromatographisch trennen (Butanol-Wasser-Ammoniak 20:3:1 nach *Simony* als Laufflüssigkeit, Benzidin-25 % HCl-Wasser 1:10:1000 nach *Maurel* als Entwickler). Kritische Beurteilung ist aber angezeigt, da Verwechslungen von Äthylvanillin und p-Oxybenzaldehyd schon vorgekommen sind. Zur quantitativen Gewichtsanalyse eignet sich die Fällung der Aldehyde mit p-Nitrobenzhydrazid in essigsaurer Lösung. Farbe der p-Nitrobenzhydrazone und Faktor zur Umrechnung auf Aldehyd: Vanillin sattgelb 0,483, Äthylvanillin zitronengelb 0,493, Piperonal blaßgelb 0,472.

**A. MENGINER**, Detmold: *Erfahrungen mit der Thiochrom-Methode bei der Bestimmung des Vitamins B in Getreideerzeugnissen*.

Bei Mehl und Schrot liefern die „abgekürzten Verfahren“ ebenso zuverlässige Resultate wie die Schiedsmethoden. Backwaren, präparierte Getreidenährmittel und Getreidekeime erfordern dagegen unbedingt eine Diastase-Behandlung, während eine Behandlung mit Pepsin oder Papain nicht notwendig ist. Von den im Handel befindlichen Phosphatase-haltigen Diastase-Präparaten bewahren sich Katalase und Taka-Diastase gut. Einstündige Diastase-Einwirkung bei 45 °C ist dem Bebrüten über Nacht bei 37 °C vorzuziehen. Zum Klären der salzsäuren oder schwefelsäuren Substanzeextrakte wird in vielen Vorschriften wahlweise Filtrieren oder Zentrifugieren angegeben. Nach Vortr. wird jedoch das Aneurin von Papierfiltern in verschiedenem Grad adsorbiert. Schleicher und Schüll Nr. 560, Faltenfilter, war noch am besten brauchbar.

Bei der Oxydation des Aneurins zu Thiochrom erhielten wir mit und ohne Methanol-Zusatz übereinstimmende Ergebnisse. Die Klärung der isobutanolischen Thiochrom-Lösung ist mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sicc. oder mit Äthanol möglich.

Wird die Analyse in einem Fluorometer ausgewertet, so ist als Bezugswert ein „äußerer Standard“ dem sog. Zusatzversuch vorzuziehen. Falls nur eine Analysenquarzlampe zur Verfügung steht, liefert nach entspr. Einarbeiten auch die Titration eines durch Sulfid-Behandlung Aneurin-frei gemachten Blindversuches mit einer Thiochrom-Lösung von bekanntem Gehalt bis zur Fluoreszenzgleichheit mit dem Hauptversuch einwandfreie Werte. Die Titration kann auch in Verbindung mit dem Fluorometer vorgenommen werden und hat sich als besonders zuverlässig erwiesen.

Die sehr schwachen Nebenfluoreszenzen von Mehl und Weißgebäck stören die Messung nicht. Alle Backwaren, die mehr oder weniger stark gebräunt sind oder die einen gewissen Anteil an dunkleren Roggenmahlprodukten enthalten, geben sehr unangenehme, fahl graublaue oder grünliche Nebenfluoreszenzen, die sich durch Ausschütteln der sauren Gebäckextrakte mit Isobutanol bestenfalls abschwächen, nicht aber entfernen lassen. Diese Nebenfluoreszenzen müssen entweder in einem Ausgleichversuch berücksichtigt oder durch Reinigen der Extrakte über Permutit beseitigt werden.

<sup>4)</sup> Mitteilungsbl. d. Fachgr. Lebensmittelchem. 8, August [1953].

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu auch diese Ztschr. 66, 275 [1954].

In der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung wurden die Richtzahlen für den Aneurin-Gehalt der deutschen Handelsmehltypen und die in gängigen Gebäcksorten zu erwartenden Aneurin-Verluste ermittelt.

H. THALER, München: *Papierchromatographische Untersuchungen von Weinverbesserungszuckern.*

E. Kielhöfer<sup>6)</sup> hat über Stärkezucker zur Weinverbesserung berichtet und auch auf Erzeugnisse hingewiesen, die hierfür als ungeeignet erschienen. Sie enthielten unvergärbare Disaccharide, die sich auch in den verbesserten Weinen fanden und deren Extraktgehalt erhöhten.

Bekanntlich treten beim Erhitzen von Stärke mit Säuren neben Glucose auch Oligosaccharide auf. Daß es sich um Produkte einer Reversion handelt, ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen. Die Menge dieser Oligosaccharide ist von verschiedenen Faktoren abhängig, z. B. von der Säurekonzentration, der Temperatur, der Kochzeit usw.

In den Stärkezuckern, die zur Weinverbesserung dienen sollten, läßt sich papierchromatographisch eine Reihe von Kohlenhydraten erkennen: Außer dem Hauptbestandteil Glucose finden sich zwei Disaccharide, vermutlich Isomaltose und Gentiobiose, dazu ein Trisaccharid und noch höhere Oligosaccharide. Die Substanzen können aus den Papierchromatogrammen ausgewaschen und bestimmt werden. Sehr gut bewährt hat sich hierzu die Methode nach Miller-van Slyke. Gereinigte Stärkezucker, also technisch reine Sorten, zeigen von diesen Oligosacchariden höchstens eine Spur.

Enzymatische Stärkehydrolysate liefern im Papierchromatogramm ähnliche Bilder, sie enthalten aber Maltose. K. Wallenfels hat gezeigt, daß bei der Einwirkung der Enzyme auf Maltose Transglucosidierungsprodukte wie Maltotriose und Panose entstehen. Während aber die Maltose und die Maltotriose von Oberhefe wie Weinhefe vergoren werden, bleiben die Reversionsprodukte der Glucose (Isomaltose), Gentiobiose usw., unvergoren liegen und lassen sich noch nach mehreren Jahren in Wein unverändert nachweisen. Auch beim Stehen über der Hefe bei Zimmertemperatur tritt im Laufe von 18 Monaten kein sichtbarer Abbau ein. Die obige Ansicht von E. Kielhöfer besteht daher zu Recht.

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 358 [1952].

J. SCHORMÜLLER, Berlin: *Über die Phosphatasen-Bestimmung in Käse.*

Die Bestimmung von Phosphatasen in reifendem Sauermilchkäse bietet besondere Schwierigkeiten, da die Stickstoff-Fraktion im Verlauf der Reifung dauerndem Umbau unterliegt, das Ballasteiweiß nichtfermentativer Wirksamkeit mengenmäßig weitaus die im wesentlichen als Phosphatenträger in Betracht kommende Mikroorganismenflora überwiegt und diese Flora außerdem durch einschneidende Wandlung im Reifungsablauf sich qualitativ wie quantitativ umwandelt. Deshalb wurde eine Reihe von Phosphatasen-Bestimmungsmethoden kritisch überprüft und für den vorliegenden Zweck abgewandelt. Glycero- $\beta$ -phosphat als Substrat war erst geeignet, als es gelang, die unzureichende Trichloressigsäure-Fällung der Bebrütungsansätze durch Behandlung mit schwefelsaurer Kieselwolframsäure (Merck) zu ersetzen. Nachteile dieses Verfahrens liegen in den hohen Phosphat-Blindwerten sowie im hohen Preis der Kieselwolframsäure. Von Substraten mit organischem Paarling besonders empfehlenswert ist Phenylphosphat; hier ist die Bestimmung des abgespaltenen Phenols schnell, genau und ohne jede Störung möglich; mitlaufende „Phenol-Teste“ (Zusatz bekannter Phenol-Mengen) erhärten in allen Fällen die Zuverlässigkeit der Methode, die in laufenden Phosphataseuntersuchungen als Verfahren der Wahl erkannt wurde. Die Spaltung von p-Nitro-phenylphosphat ist wenig geeignet: das gebildete p-Nitrophenol liefert farbschwache, kolorimetrisch wenig empfindliche Lösungen, außerdem gehorcht die Farbbildung nur in engem Konzentrationsbereich dem Beerschen Gesetz. Phenolphthalein-phosphat als Substrat ist gänzlich ungeeignet: das abgespaltene, zwar kolorimetrisch bequem erfaßbare Phenolphthalein wird im Gange der Trichloressigsäure-Fällung zu etwa 95 % vom Eiweiß-Niederschlag adsorbiert, außerdem ist der Adsorptionsgrad in nur geringem Meßbereich proportional der ausgefallenen Eiweißmenge.

H. HÄFFNER, Erlangen: *Bleibabgabe von Aufglasurdekoren<sup>7)</sup>.*

—Kr. [VB 603]

<sup>7)</sup> Vgl. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 30, Heft 7 u. 8 [1953].

## Rundschau

Einschränkung des Debyeschen T<sup>3</sup>-Gesetzes. Nach A. S. Dworin, D. J. Sasnor und E. R. van Artsdalen wird bei mikrokristallinem Bornitrid das Debyesche T<sup>3</sup>-Gesetz nicht erfüllt. Im Temperaturbereich von 20–65 °K fällt die spez. Wärme, wie genaue Messungen zeigen, eher mit T<sup>2</sup> ab. Dieselbe Abweichung wurde bereits vor kurzem bei Graphit und Gallium gefunden. In allen drei Fällen beruht sie auf dem ausgeprägten Schichtgitter, so daß quasi-zweidimensionale Kristalle vorliegen. Die charakteristische Debyesche Temperatur (zweidimensional) des BN beträgt  $\Theta_2 = 598$  °K, die Entropie bei 298,16 °C  $S^0 = 3,67_3$  Entropie-Einheiten. Spez. Wärme, Entropie, freie Energie und Enthalpie sind von 0–300 °K tabelliert. Als Verbrennungswärme wurde 90,2 kcal/Mol, als Bildungswärme 60,7 kcal/Mol gefunden. (J. chem. Physics 22, 837 [1954]). —Wi. (Rd 262)

Die Sublimationswärme des Graphits am absoluten Nullpunkt wurde von G. Glockler ermittelt. Es ist bekannt, daß im Gasraum Doppelmolekeln ( $C_2$ ) und Dreifachmolekeln ( $C_3$ ) neben atomarem Kohlenstoff ( $C_1$ ) vorliegen, am häufigsten  $C_1$ , am wenigsten  $C_2$ . Mit den üblichen statistischen Methoden für den starren Rotator und harmonischen Oszillator läßt sich die Dampfdruckgleichung aufstellen. Die dazu notwendigen molekularen Daten werden aus spektroskopischen Messungen ermittelt, wobei für  $C_2$  eine lineare Struktur (Allen-Struktur) angenommen wird. Für die Sublimationswärme bei 0 °K ergibt sich daraus  $LC_1 = 170,0$  kcal;  $LC_2 = 200,0$  kcal;  $LC_3 = 212,3$  kcal. Die Temperaturabhängigkeit ist bis 1000 °K tabelliert. Die Bindungsenergie C=C im  $C_2$  wird mit 148,5 kcal, im  $C_3$  mit 139,7 kcal angegeben. (J. Chem. Physics 22, 159 [1954]). —Wi. (Rd 263)

Eine direkte Schnellbestimmung von Kalium teilt H. W. Manasevit mit. Zu einer angesäuerten Lösung einer Mischung der Alkalichloride ( $Cs$  und  $Rb$  ausgenommen) wird eine alkoholische Lösung von Fluoborsäure gegeben. Aus einer eiskalten Lösung fällt hierbei Kalium quantitativ als Fluoborat aus. Der Niederschlag wird in einem Glasrüttelgefäß mehrmals mit kleinen Portionen kalten 95proz. Alkohols, dann mit Äther gewaschen und 10 min bei 105–110 °C getrocknet. (Chem. Engng. News 32, 1017 [1954]). —Ma. (Rd 236)

Stagoskopie, ein mikroskopisches Verfahren zur Endpunktsermittlung bei Titrationen, beschreibt A. Solé. Das Verfahren setzt voraus, daß das zur Titration verwendete Agens mikroskopisch eindeutig diagnostizierbare Kristalle bildet und daß die Umsetzung zwischen dem zu titrierenden Stoff und dem Reagenz unverzüglich und vollständig eintritt. Man geht im Prinzip so vor, daß man der zu titrierenden Flüssigkeit teilweise Titrationsflüssigkeit zusetzt und danach der Analysenlösung jeweils einen kleinen Tropfen entnimmt. Diesen, vom Verf. als Stagogramm bezeichnet, läßt man eintrocknen und prüft den Rückstand mikroskopisch. Der erste Tropfen in dem das in der Titrationsflüssigkeit gelöste Reagenz auskristallisiert, zeigt den Äquivalenzpunkt an. Bei Lösungen mit völlig unbekanntem Gehalt ermittelt man zunächst die ungefähre Lage des Äquivalenzpunktes, wobei man die Titrationsflüssigkeit in größeren Anteilen zusetzt, um dann in weiteren Titrationen mit nur kleinen Anteilen der Titrationsflüssigkeit seine genauere Lage zu bestimmen. Zur Abmessung von Probe- und Titrationslösung dient eine kleine Torsionswaage. 46 mg einer 0,1 n NaCl-Lösung sollen sich unter Verwendung von 0,05 n Silberacetat-Lösung mit einem Fehler von etwas mehr als 1 % titrieren lassen. (Z. analyt. Chem. 142, 412–414 [1954]). —Bd. (Rd 247)

Die Synthesen von Thiocarbonsäure-hydraziden untersuchten L. F. Audrieth und E. S. Scott und Mitarb. Thiocarbonylhydrazid (I) wird am besten aus Schwefelkohlenstoff und wädrigem Hydrazin gewonnen. Als Zwischenprodukt bildet sich Hydraziniumdithiocarbazonat, das mit einem Überschuß an Hydrazin in wädriger Lösung gekocht wird. Optimale Ausbeuten (57,3 %) erhält man bei einem Überschuß von 4:1 und einer Reaktionsdauer von 1½ h. I ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich, zeigt keine hygroskopische Eigenschaften, bildet ein Dihydrochlorid und ein Monosulfat und zersetzt sich beim Erhitzen über 110 °C. — Entsprechend erhält man Thiosemicarbazid am besten durch Kochen von Ammoniumthiocyanat mit Hydrazin (3:1) in wädriger Lösung. Das zuerst gebildete Hydraziniumthiocyanat lagert sich hierbei zum Thiosemicarbazid um. (J. org. Chemistry 19, 733 u. 749 [1954]). —Hsl. (Rd 233)

