

GDCh-Ortsverband Bonn

am 8. Mai 1956

R. A. W. HAUL, Bonn: *Diffusion an Grenzflächen.*

Nach einer Einführung in das Gebiet der Diffusion und Be- sprechung der Erscheinungen an Kristallflächen (Feldelektronenmikroskop) wurde über Oberflächendiffusion in porösen Medien berichtet. Die Koeffizienten der Oberflächendiffusion können wie folgt bestimmt werden: 1. stationär: Messung der bei konstantem Druckunterschied durch das poröse Adsorbens transportierten Substanzmenge. 2. nicht-stationär: Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit bei konstantem Druck oder Volumen des umgebenden Gases. Der Anteil der Molekularströmung im Porenraum (*Knudsen-Strömung*) wird durch Vergleichsmessungen mit einem Gas, das unter den Versuchsbedingungen nicht adsorbiert wird, z. B. Helium, berücksichtigt. Die viscose (*Poiseuille*) Strömung trägt bei den untersuchten Adsorbenten (Preßlinge aus Linde Silica, Porendurchmesser etwa 100 Å) nicht zum Stofftransport bei.

In dem Bereich, in welchem die Koeffizienten der Oberflächendiffusion gut messbar sind, liegen diese in der Größenordnung derjenigen in Flüssigkeiten, d. h. $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Aktivierungsenergien betragen etwa 50 % der Adsorptionswärme. Mit zunehmender Oberflächenbelegung nehmen die Diffusionskoeffizienten zu und erreichen bei der Monoschicht ein Maximum. Bei sehr geringen Oberflächenbelegungen, etwa unterhalb $1/10$ der Monoschicht, nimmt der Oberflächendiffusionskoeffizient stark ab und die Aktivierungsenergie nähert sich der Adsorptionswärme. Dies gilt allerdings nur für die üblicherweise vorliegenden energetisch heterogenen Oberflächen, während bei energetisch homogenen Oberflächen andere Verhältnisse herrschen. Solche energetisch homogenen Flächen machen sich durch das Auftreten von zwei-dimensionalen Kondensationserscheinungen bemerkbar, z. B. bei der Adsorption von Krypton an Eisen-Oberflächen.

Die mit Hilfe der Ad- und Desorptionsmethode erzielten Stofftrennungen beruhen wesentlich auf dem Mitwirken der Oberflächendiffusion. Bei der Durchströmung von Linde Silica Presslingen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde an Argon und an mit ^{18}O angereichertem Sauerstoff gefunden, daß durch Oberflächendiffusion, in diesem Fall etwa 30 % des Stofftransports, eine Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung eintritt, welche diejenige der reinen *Knudsen-Strömung* bemerkenswert übersteigt.

[VB 791]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen am 13. April 1956,
Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

B. RÖSSLER, Krefeld: *Beeinflussung der Fettkonstanten des Schokoladenüberzugs durch fetthaltige Füllmasse.*

Bei Lagerung schokoladenüberzogener fetthaltiger Füllmassen konnte ein Fettaustausch beobachtet werden. Die Konstanten der Kakaobutter waren deutlich verändert, so daß man eine Verfälschung des Schokoladenüberzugs durch Fremdfett vermuten konnte. Um in solchen Fällen falsche Beurteilung zu vermeiden, sind Betriebskontrollen und Entnahme frischer Proben unerlässlich.

F. QUERBERITZ, Köln: *Einzelfragen aus den neuen Begriffsbestimmungen über Spirituosen.*

In Verbindung mit den Fachverbänden ist es gelungen, die Unsitte abzustellen, Danziger Goldwasser mit einem Alkoholgehalt von nur 30 Vol. % in den Verkehr zu bringen. In den neuen Begriffsbestimmungen (noch nicht offiziell) ist die Forderung von 38 Vol. % aufgenommen, wie dies auch in Danzig seit je üblich war.

Bei der Beurteilung aromatisierten Trinkbranntweins wird empfohlen, mehr als bisher auf § 4 Nr. 3 LMG, Fassung vom Januar 1936, zurückzugreifen. Vorr. appelliert an die Einsicht der Fachverbände, an der sauberen Weiterentwicklung der alten Berufszweige der Kornbrenner und Spirituosenhersteller, mitzu-helfen.

W. ELLERKAMP, Hamm: *Über die Wirkung citronen- und weinsaurer Alkalien auf die Fleischfaser.*

Zur Prüfung der Frage, ob citronen- und weinsaure Alkalien die natürliche Bindefähigkeit des Fleisches erhöhen, wurde fettarmes Rindfleisch mit steigenden Mengen Fremdwasser gekuttet und aus den Bräten mit und ohne Zusatz dieser Mittel unter sonst streng gleichen Versuchsbedingungen Fleischwürste hergestellt. Unterschiede in der Beschaffenheit — in allen Versuchsreihen fiel die prallere Beschaffenheit der zusatzhaltigen Würste auf —

waren somit nur auf die Wirkung der Zusatzmittel zurückzuführen. Es wurde festgestellt, daß bei einem rezeptgetreuen Zusatz Citronen- und Weinsäure-haltiger Kutterhilfsmittel von 0,5% zum Brät in der Fertigwurst rd. 10% Fremdwasser mehr gebunden wurde, d. h. zusatzfreie Würste entsprachen zusatzhaltigen Würsten mit rd. 10% mehr Fremdwasser. Der in der Fertigwurst verbliebene Fremdwasserrest wurde einerseits durch chemische Analyse ermittelt, andererseits durch Gewichtsnachprüfung des zugesetzten Kutterwassers und der Gewichtsverluste der Würste nach der Herstellung errechnet. Die Bindefähigkeit des Fleisches wurde zwar noch nachweisbar erhöht, wenn in Abweichung von dem Rezept (100 g Beutel auf 20 l Kutter, d. h. 0,5 % zum Brät) noch mehr von diesen Mitteln zugesetzt wurde; jedoch war die Hauptwirkung schon bei rezeptgetreuer Anwendung erreicht.

Die Fleischfaser kann durch obige Zusätze auch wesentlich mehr Talg in einer für das Auge nicht erkennbaren Form einzulagern, als ihr dies in natürlichem Zustand möglich ist.

Auf Grund der Versuche sind Citronen- und Weinsäure-haltige Kutterhilfsmittel als Bindemittel im Sinne der Wurstwaren-Verordnung vom 14. 1. 1937 anzusehen. [VB 788]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Südwestdeutschland
Weinheim/Bergstr., 13./14. April 1956

Aus den Vorträgen:

F. D. TOLLENAAAR, Utrecht: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Verwendung von Antioxydantien in Lebensmitteln.*

Gegen den autoxydanten Verderb des Fettes werden vielfach Antioxydantien einzeln oder in Gemischen verwendet¹⁾. Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Antioxydantien gibt es keine absolut befriedigende Methode; gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn man die Methoden je nach den zu untersuchenden Fetten auswählt und die Lagerungsbedingungen standardisiert. Der Swift-Test (Induktionsperiode bei 100°C) eignet sich besonders für tierische Fette, während er für pflanzliche Fette bedeutungslos und für Butter und Margarine wertlos ist. Nach Vortr. entspricht beim Swift-Test eine Stunde einer Lagerzeit von etwa einem Monat (Licht und Feuchtigkeit ausgeschlossen). Organoleptische Prüfungen sind wesentlich. Oft sank, z. B. bei Spritzkuchen und Milchpulver, im Lauf der Lagerung die Peroxydzahl der Fette, dennoch trat eine geschmackliche Verschlechterung ein. Bei wasserfreien Ölen und Fetten war meist ein Ansteigen der Peroxydzahl mit Verschlechterung des Geschmacks zu beobachten, bis bei der Peroxydzahl 5, etwa bei tierischen Fetten die Grenze der Genießbarkeit erreicht war. Bei pflanzlichen Ölen und Fetten (z. B. Maisöl) konnten eine wesentliche Einwirkung der Antioxydantien nicht festgestellt werden.

Aussprache:

Heimann, Karlsruhe: In Deutschland wird der Swift-Test abgelehnt, weil er bei höherer Temperatur ausgeführt wird. Es wirken hierbei Oxydationsvorgänge, die sonst nur bei hoher aber nicht bei normaler Temperatur vorherrschen; beim Täufel-Test liegen die Verhältnisse ähnlich. In der Praxis muß neben dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten des betr. Antioxydans oder der Antioxydantienmischung u. a. beachtet werden: Art und Zusammensetzung des zu schützenden Fettes, die Art der Verwendung bzw. Verarbeitung des Fettes und die Art der Lagerhaltung (Luft, Feuchtigkeit, Wärme, Licht, Verpackung). — Jänecke, Frankfurt: Bei Fetten und Ölen spielt die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials eine große Rolle bei der Wirkung der Antioxydantien. Ascorbylpalmitat und Citraconsäure sind bessere Synergisten als Citronensäure. — Lindemann, Mannheim: Obwohl mit Auslandsfetten auch Fette mit Zusätzen ins Inland gelangen, besteht in Deutschland noch keine gesetzliche Regelung bezügl. der Antioxydantien; es besteht aber die Tendenz diese im Rahmen der Konservierungsmittel-Verordnung heranzuführen.

A. WILHELM, Freiburg: *Nährstoffmängelscheinungen bei Reben.*

Während sich Stickstoff- und Phosphorsäure-Mangel lediglich als Kleinwichtigkeit der Pflanzen bemerkbar machen, zeigt sich Kalkmangel im Boden in Form von typischen Bräunungen und Nekrosen an. Bei den auf kalkreichen Böden dagegen häufig anzutreffenden, auf Eisenmangel zurückgehenden Chlorosen (Gelbsucht) handelt es sich meist um einen Mangel an funktionsfähigem Eisen infolge eines zu hohen Kalkspiegels. Zur Bekämpfung dieses physiologischen Eisenmangels bzw. der Kalkchlorose muß das In-Lösung-gehen des Bodenkalks verhindert werden, wobei einerseits die antagonistische Wirkung des Kalis eine Rolle spielen kann, andererseits Eisenkomplexsalze, Sequestrene oder Chelate mit den organischen Fungiziden verspritzt

¹⁾ Vgl. Fette u. Seifen 53, 112 [1956].

werden können. Die sog. Blattbräune ist auf Kali-Mangel zurückzuführen; stark wachsende Trauben reichern in sich das Kali an und entziehen es somit den Blättern. Man kann in Trockenzeiten auch Kalimangel der Pflanzen trotz ausreichendem Kaligehalt in der Krume beobachten; hier ist Vorratsdüngung zur Versorgung der tieferen Wurzelpartien mit Kali angebracht. Inter-costale Verfärbungen und in akuten Fällen ringförmig angeordnete Nekrosen sind die Merkmale von Magnesium-Mangel (meist auf sauren Böden). Besonders beachtenswert ist hier der Ionen-antagonismus zwischen Kalium und Magnesium. Mangel an Bor hat bei der Rebe wie bei anderen Pflanzen die Bildung typischer, brauner Flecken auf den Blättern und das Verkümmern der Vegetationspunkte zur Folge. Die Pollenkeimung ist von der Anwesenheit von Bor abhängig. Dem in vielen Weinbaugebieten schwere Schäden verursachenden Bormangel kann mit Borax-Düngung gesteuert werden, wobei allerdings eine Überdüngung auch wieder zu Schäden führen kann.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: Sind die natürlichen Mineralgehaltschwankungen von Most und Wein im Normalbereich bereits so groß, daß sich ausgesprochene Mangelzustände nicht signifikant bemerkbar machen? — **Vortr.:** Die Mineralgehalte von Trauben und Most lassen nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen von Nährstoffmangel schließen. Kali wird z. B. von den Trauben auf Kosten und zum Nachteil der Blätter gespeichert. Bei Bor scheinen allerdings Minimalwerte in Trauben und Most das Vorliegen von Bor-Mangel zuverlässig anzudeuten. — **Böhringer, Neustadt:** Die Frostresistenz der Reben wird gefördert durch Kali und Phosphat-Düngung. Dagegen bewirkt überschüssige Stickstoff-Gabe starke Anfälligkeit der Rebe gegen Erfrierungen. Steigerung der Frostresistenz der Rebe durch erhöhte Kali-Versorgung und Phosphat-Düngung ist experimentell nachgewiesen.

E. KUCHINKE, Schriesheim/Bergstraße: Zur Kenntnis der Potasan G-Vergiftung.

Ein Vergiftungsfall durch das Kartoffelspritzmittel „Potasan G flüssig“ (W. Z.) gab Anlaß zu eingehenden Untersuchungen. „Potasan G flüssig“ enthält Hexachlorcyclohexan und das eigentliche „Potasan“, 4-Methyl-7-oxyeumarin-thiophosphorsäure-diäthylester. Während durch Wasserdampfdestillation nur das Hexachlorcyclohexan abgetrennt werden konnte, zersetzte sich bei der Hochvakuumdestillation der Thioester leicht und das Hexachlorcyclohexan ließ sich nicht restlos erfassen. Einwandfreie Trennung gelang jedoch durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd: Im mittleren Teil der Säule blieb das Potasan, im oberen Teil der Emulgator und im Durchlauf fand sich das Hexachlorcyclohexan. Auch aus Potasan-Staub wurde der Thiophosphorsäureester isoliert. Das bei der Verseifung entstehende 4-Methyl-7-oxyeumarin gab mit verdünnter Natronlauge eine kornblumenblaue Fluoreszenz, die unter der Quarzlampe noch bei einer Verdünnung von 0,5 mg/ml zu erkennen war. Diese sehr empfindliche Fluoreszenzreaktion trat auch im Urin des Vergifteten auf, während eine Reihe anderer toxischer Substanzen diese Reaktion auch im Urin nicht gaben. Von „Potasan G flüssig“, Potasan und Methyl-oxyeumarin wurden mit dem Spektralphotometer (Firma Zeiss-Opton $M_4 O_2$) Absorptionskurven aufgenommen. Auch der papierchromatographische Nachweis von Potasan und Methyl-oxyeumarin gelang nach der Methode von Hübner und Pfeil. Bei einem R_f -Wert von 0,23 bis 0,24 zeigten die Substanzen auf dem Chromatogramm die charakteristische blaue Fluoreszenz. Bei dem Vergiftungsfall wurde nun das Hexachlorcyclohexan aus den Organen durch Wasserdampfdestillation isoliert, während der Rückstand nach Extrakt-

ion- und Aufarbeitung eine mit der Potasan G-Kurve gut übereinstimmende Absorptionskurve ergab. Der Rückstand enthielt nach Trennung nach *Stas-Otto* Methyl-oxyeumarin und geringe Mengen Barbiturat. Das Methyl-oxyeumarin wurde durch chromatographische Absorption an Aluminiumoxyd isoliert.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: Ist der vielfach zu beobachtende, vom Normalen abweichende, etwas muffige Geruch und Geschmack von Kartoffeln auf Potasan zurückzuführen? — **Steiff, Mannheim:** Potasan kommt beim Sprühen nur auf das Laub, nicht an die Frucht. **Wilhelm, Freiburg:** Der Geruch der Kartoffeln wird hauptsächlich durch ungenügend reine Hexachlorcyclohexan-Mittel hervorgerufen. Hexachlorcyclohexan wandert bzw. wird in der Pflanze transportiert, so daß ganz gelegentlich auch lediglich bei Laubbewandlung die Kartoffeln einen muffigen Geruch annehmen können.

U. SCHÄIBLE, Stuttgart: Was läßt sich auf Grund der chemischen Analyse über das Verhalten eines Wassers gegen Metalle und Beton aussagen?

Die Zerstörung eines Betons kommt durch das Einwirken aggressiver Elemente aus dem Wasser auf den aus dem zugemischten Zement stammenden Kalk zustande und ist nicht nur von der Menge dieser Bestandteile, sondern auch von der mit dem Zementgehalt abnehmenden Porosität des Betons abhängig. Der Angriff wirkt sich in Auflösungen und chemischen Umsetzungen aus, wobei zwischen Beton-Anmachwasser und Grundwasser zu unterscheiden ist. Bei Grundwasser können vor allem aggressive Kohlensäure, daneben auch Mineralsäuren (P_H unter 6) und ihre Ammonsalze, freies Chlor, Huminsäuren, Sulfate (Gipstreiben), Magnesium-Verbindungen in größeren Mengen und auch fette Öle stören. Für Anmachwasser sind bedenklich hohe Sulfatgehalte, freie Säuren und organische Stoffe verschiedener Art in geringsten Mengen (z. B. Zucker). Es empfiehlt sich bei der Untersuchung von Wässern auf Beton-Aggressivität P_H -Wert, Sulfate, Permanganat-Verbrauch, bei Anmachwasser auch den Abdampfrückstand, bei Grundwasser u. U. noch kalkaggressive Kohlensäure, Ammoniak-Verbindungen, Härte, Magnesia (wenn die Härte über 30 DH $^\circ$), Sulfide, Huminstoffe, (wenn Permanganat-Verbrauch hoch) und Chloride zu bestimmen. Schließlich sei auf die Richtlinien für die Beurteilung der Betonenschädlichkeit von Wässern (DIN 4030, September 1954, Fachnormenauschuß Bauwesen) hingewiesen.

Wesentlich für Korrosionen durch Angriff von Wasser auf Metall ist das Ausbleiben der Bildung einer richtigen und gut haftenden Schutzschicht. Vortr. ging auf Einzelheiten der Korrosionserscheinungen ein.

So greifen Chlor-Ionen in größeren Mengen Eisen, Zink, Aluminium und Kupfer an, unter Umständen auch nach Durchdringen der Schutzschicht. Sulfate sind vor allem für Eisen und Zink gefährlich, während Nitrate und Nitrite auf Zink und auch Kupfer einwirken. Kationen können durch Komplexsalzbildung korrosionsbeschleunigend wirken, z. B. NH_4^+ -Ionen, oder Lokalelementbildung, z. B. Kupfer-Ionen auf Eisen an Übergangsstellen von Stahlröhren zu Kupferboilern. Schäden entstehen auch leicht durch Änderung der Wasserzusammensetzung gegen früher, z. B. durch zugesetzte Reinigungs- oder Aufbereitungsmittel. Bei entspr. Wasseranalysen sind vor allem zu prüfen: p_H -Wert, Härte, freie und rostschutzverhindernde Kohlensäure, Chloride bei allen Metallen, Sulfate bei Zink und Eisen, Nitrate und Ammoniak-Verbindungen bei Zink und Kupfer, wenn möglich Sauerstoff. (Nähere Richtlinien vgl. Gas und Wasserfach, Heft 4, Febr. 1956).

[VB 789]

Rundschau

Die Herstellung von 99,8 proz. ^{15}N gelang W. Spindel und T. J. Taylor durch chemischen Austausch. Sie benützten die Reaktion $^{15}NO(g) + H^{14}NO_3(aq) \rightleftharpoons ^{14}NO(g) + H^{15}NO_3(aq)$

in einem System von zwei Thermodiffusionssäulen. In die erste Säule werden oben 15 ml/min 10-molarer Salpetersäure mit natürlichem ^{15}N -Gehalt gegeben. Die kondensierten Produkte am Ende der Säule werden — automatisch kontrolliert — mit SO_2 durchspült, um die für den kontinuierlichen Austausch notwendige Menge NO zu erzeugen. Als Nebenprodukte bilden sich NO_2 und H_2SO_4 . Diese erste Säule wird ungefähr drei Tage allein betrieben, bis der ^{15}N -Überschuß am unteren Ende 6,75 % beträgt. Dann werden mit Hilfe einer Pumpe 4 % der am Boden der Kolonne kondensierten Flüssigkeit in die zweite Kolonne gegeben, in der sich dieselbe Reaktion abspielt. Das anfallende NO wird mit Wasser und Luft in HNO_3 übergeführt. Nach ungefähr 14 Tagen hat sich am Boden der zweiten Säule 99,8 proz. ^{15}N angereichert.

Diagramme über die Abhängigkeit der ^{15}N -Konzentration von der Zeit sind angegeben. (J. chem. Physics 24, 626 [1956]). — Wi. (Rd 228)

Die kurzlebigen Zinn-Isotopen $^{130},^{131}$ und ^{132}Sn konnten A. C. Pappas und D. R. Wiles in Spaltprodukten finden. Die Existenz dieser Isotopen, insbes. des ^{132}Sn ist von Interesse, da Spaltprodukte mit geschlossenen Schalen von entweder 50 Protonen oder 82 Neutronen bei der Spaltung bevorzugt entstehen müßten. ^{132}Sn hat aber beides, so daß dafür trotz der hohen Neutronenzahl (8 mehr als stabiles ^{124}Sn) eine messbare Halbwertszeit von etwa 5 min vorausgesagt wurde. Zur Isolierung der Sn-Isotope von anderen Spaltprodukten wurde ein 45 sec-Verfahren ausgearbeitet: Sn wird als Dithizon-Komplex mit Tetraachlorkohlenstoff aus weinsaurer Lösung extrahiert und das Tochterelement Antimon wird durch Schütteln mit gepufferter Tartrat-Lösung fortlaufend entfernt. Als Halbwertszeiten wurden gefunden: ^{130}Sn $2,6 \pm 3$ min;