

sche, für den Photoeffekt erforderliche Sperrsicht, mit einer Sauerstoff-Schicht identifiziert und die innere Beziehung der verschiedenen lichtelektrischen Effekte bewiesen.

F. RUNGE, H. REINHARDT und G. KÜHNHANSS, Zeitz: *Terephthalsäure aus Toluol und Harnstoffchlorid*.

Es wurde über ein Verfahren zur Gewinnung von Terephthalsäure berichtet, das in der Forschungsstelle des VEB-Hydrierwerk Zeitz in den letzten Jahren bis zur technischen Reife entwickelt wurde.

Bei Versuchen zur Carboxylierung von Kohlenwasserstoffen mit Harnstoffchlorid wurde erkannt, daß der Weg zur Terephthalsäure über die Umsetzung von Toluol mit Harnstoffchlorid hinsichtlich Reinheit und Ausbeute gewisse Vorteile besitzt. Nach dem entwickelten Verfahren wird Toluol mit Harnstoffchlorid, aus Phosgen und Ammoniak erzeugt, in Friedel-Craftscher Reaktion zu isomerenfreiem p-Toluylsäureamid carboxyliert. Das Amid wird

alkalisch verseift und die entstandene p-Toluylsäure ohne vorherige Isolierung in bekannter Weise oxydiert¹⁾.

Die Darstellung von Harnstoffchlorid gelingt in von Vortr. entwickelten Apparaturen aus Reinnickel in Mengen bis zu 4 kg/h ohne wesentliche Verstopfungen im Dauerbetrieb mit Ausbeuten bis zu 92 %. Die leichte Zersetzung des Harnstoffchlorids wird durch Lösen in Äthylchlorid und Aufbewahren unter Kühlung so stark zurückgedrängt, daß nach 24 h keine Ausbeuteminderung bei der nachfolgenden Kondensation mit Toluol eintritt. Hierdurch ist es möglich, Kondensationschäden einer gesamten Tagesproduktion Harnstoffchlorid in einem Ansatz zu verarbeiten.

Die über mehrere Jahre hinweg gelungene Erzeugung von Terephthalsäure durch Carboxylierung von Toluol mit Harnstoffchlorid in halbtechnischem Maßstab spricht für dessen Eignung für technische Synthesen. [VB 810]

¹⁾ DBP.-Anm. 10866, Kl. 120 vom 3. 12. 1955.

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Krefeld, 9. bis 12. Mai 1956

Aus den Vorträgen:

H. MOLLENHAUER, Berlin: *Beitrag zur CO-Bestimmung im Blute*.

Die Hämoglobin-Derivate Hb-O₂ und Hb-CO besitzen im sichtbaren Bereich charakteristische aus zwei Bändern bestehende Absorptionsspektren. Beim Hb-CO ist besonders die (langwellige) α -Bande meßbar nach rechts, d. h. zum kurzwelligen Bereich hin, verschoben. Die Größe der Verschiebung ist allein abhängig von dem Verhältnis des Hb-CO zum Gesamt-Hb. Darauf beruhen eine Anzahl von optischen Bestimmungsmethoden, die bei bestimmten Wellenlängen die Extinktion messen und daraus die CO-Sättigung berechnen. Zu erheblichen Störungen kommt es jedoch bei diesen Verfahren bei nicht frischem Blut, insbesondere bei Leichenblut, da vermutlich durch Degenerations- und Alterungsscheinungen die Extinktion beeinflußt wird. Diese Störungen entfallen bei der Methode von Harbridge mit dem Reversionsspektroskop, das nicht die Extinktion, sondern die Größe der Verschiebung der α -Bande mißt. Das Gerät liefert zwei Spektren, von denen das 2. seitensverkehrt über dem normalen liegt, beide sind mit einer Mikrometerschraube gegeneinander beweglich. Sind die α -Banden in beiden Spektren übereinandergestellt, so gibt die Skala der Mikrometerschraube die Lage der Bande in Å-Einheiten an. Die Verschiebung der α -Bande von CO-haltigem gegenüber CO-freiem Blut nach rechts erscheint im seitensverkehrten oberen Spektrum nach links gerichtet, die Abweichung der α -Banden beider Spektren gegeneinander ist daher verdoppelt. Indem man die α -Banden wiederum übereinanderstellt, mißt man die Lage der verschobenen Bande. Aus einer Eichkurve, die mit einer O₂-bzw. CO-gesättigten Blutlösung festgelegt wird, läßt sich der für die betreffende Lage der α -Bande gültige CO-Sättigungsgrad ablesen. Die Vorteile der Methode sind: Einfache Ausführung, keine Reagenszusätze also unverändertes Blut, keine Störungen bei altem oder sogar faulem Blut. Genaue Abmessung der Blutmenge ist nicht erforderlich, so daß auch unbestimmt verdünntes Blut verwendet werden kann. Eine Hb-Bestimmung des Blutes erübrigt sich.

W. SPECHT, München: *Ist der Nachweis der Selbstentzündung vegetabilischer Stoffe gesichert?*

In dem chemisch, physikalisch und biologisch sehr komplizierten System eines Futterstocks beobachtete Glathe Parallelität zwischen Selbsterhitzung und Zunahme der Mikroflora. Steigt die Temperatur im Stock über 50 °C, stellen alle mesophilen Mikroorganismen (Wachstumsoptimum 15–37 °C) ihre Tätigkeit ein. Es entwickeln sich dann die im Erhitzungsprozeß besonders wichtigen thermophilen Heubazillen (Calfactor-Gruppe), deren günstigster Lebensbereich zwischen 45–65 °C liegt. Die Zunahme der Thermophilen erreicht im Selbsterhitzungsfall das Mehrtausendfache des Normalbesatzes, der 2000–3000 Keime pro g Heu beträgt. Die bei jedem Heu- und Strohbrand entstehenden Schwelteere (bis 1 % wasser dampf flüchtige, bis 1,4 % mit Äther extrahierbare Produkte) enthalten je nach dem Grad der Ausschmelzung max. 60 % Kreosol, deren germistatische Wirkung auf Reinkulturen thermophiler Stämme nach Testungen von Glathe artspezifisch ist. Die unterschiedliche Hemmung läßt vermuten, daß es auch gegen Heuschwelteer unempfindliche Thermophilenstämme geben kann. Die im Schwelteere enthaltenen Paraffine (vorwiegend Octokosan) wirken nicht keimhemmend. Jod wird merklich addiert (Jod-Zahl 60–75). Durch Crackprozesse entstanden, dürfte der Anteil ungesättigter Paraffin-

kohlenwasserstoffe an Autoxidationsreaktionen im Heustock beteiligt sein (Schwierigkeiten hinsichtlich der Identifizierung latenter Kerzenreste in Rückständen von Scheunenbränden werden ersichtlich). Nur die sachverständige Entnahme von Heubrennserien im Brandfall sichert das mikrobielle Untersuchungsergebnis und damit den Nachweis der Selbstentzündung.

H. HUTH, Berlin: *Die Papierchromatographie in der Enzymforschung*.

Die Papierchromatographie hat bisher keine Bedeutung für eine routinemäßige Auf trennung von Enzymgemischen oder die Reindarstellung von Fermenten erlangt. Dies ist vor allem auf schlechte Löslichkeitsverhältnisse in organischen Lösungsmitteln und Aktivitätsverluste infolge Denaturierung zurückzuführen.

Außerordentlich fruchtbringend erwies sich die Papierchromatographie jedoch zur Verfolgung enzymatischer Katalysen beim Studium von Stoffwechselvorgängen *in vitro*. An einigen Beispielen wurde die Verwendung zum Nachweis von Enzymreaktionen, die den Abbau von Aminosäuren im Verlauf der Käsereifung steuern, gezeigt. Durch Kopplung der Warburg-Technik mit der Papierchromatographie konnten Decarboxylierungen von Tyrosin, Ornithin, und Asparaginsäure sichergestellt werden. Ferner wurde über Abbaumechanismen des Serins und Threonins, die zu α -Alanin bzw. α -Aminobuttersäure führen, berichtet. Weiter konnten verschiedene Transaminierungsreaktionen quantitativ verfolgt werden. Die Rundfiltertechnik erwies sich bei diesen Versuchen als besonders brauchbar.

E. DREWS, Detmold: *Erfahrungen beim papierchromatographischen Nachweis von Konservierungsmitteln in Backwaren*.

Beim papierchromatographischen Nachweis von Konservierungsmitteln, bes. im Brot, wird bei der Aufarbeitung der Substanz von der Löslichkeit der konservierend wirkenden Säuren in Äther sowie von ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf Gebrauch gemacht. Zum Sichtbarmachen der Säuren und Ester auf dem Chromatogramm werden Sprühmittel angewandt, die mit einzelnen Konservierungsmitteln oder mit chemisch verwandten Gruppen dieser Chemikalien charakteristische Färbungen ergeben, z. B. H₂O₂/FeCl₃ und diazierte Sulfansäure bei Benzoësäure und ihren Derivaten, Fischersche Base bei Sorbinsäure, ammoniakalischer Silbernitrat bei Ameisensäure und bei Propionsäure das Indikator-Sprühmittel Bromkresolgrün.

Bei Untersuchungen an Schrotbrot und Pumpernickeln wurde festgestellt, daß diese Backwaren Ameisensäure enthalten. Der Ameisensäure-Gehalt steigt bei Verlängerung der Backzeit an. Bei Schrotbrot wurden z. B. folgende Ameisensäure-Gehalte ermittelt:

Backzeit h	Ameisensäure Trockensubst. mg in 100 g
4	6,1
18	39,4
26	59,9

Bei diesen Backwaren ist es daher nicht immer möglich, zu entscheiden, ob Ameisensäure bei der Brotherstellung zugesetzt wurde oder sich bei den im Backprozeß ablaufenden Bräunungsreaktionen gebildet hat. Benzoësäure ist im Weißbrot nachweisbar, wenn mit Benzoylperoxyd gebleichtes Mehl verarbeitet wurde. Bei Verarbeitung von Sauern, die Propionsäure-bildende Bakterien enthalten, bei der Roggenbrotherstellung wird die Essigsäure-Bildung forciert. Im Brot sind nur geringe Mengen Propionsäure vorhanden, die den Nachweis der Mitverarbeitung von Propionaten nicht stören.

Die Infrarot-Spektrographie fand nur langsam Eingang in die Lebensmittelchemie, denn 1. liegen meist unübersichtliche, inhomogene Mischungen vor, 2. handelt es sich oft um kleine Unterschiede an Substanzen mit hohem Molekulargewicht und 3. beschränkt der hohe Wassergehalt der Proben den brauchbaren Spektralbereich. In letzter Zeit allerdings wurden diese Schwierigkeiten überwunden: Die Messung der integralen Absorption erlaubt es, die genaue Intensität einer Absorptionsbande zu differenzierten Aussagen in der Strukturuntersuchung heranzuziehen. Z. B. zweckmäßig vorbereitete Proben von Milch, Butter, Casein u. a. ergaben wertvolle Infrarot-Spektren, welche Rückschlüsse auf die Qualität der Probe erlaubten. In der gerichtlichen Chemie bereitet oft die Kleinheit der verfügbaren Probenmenge erhebliche Schwierigkeiten. Mit einem Infrarot-Mikrospektrograph, dessen Optik aus sphärischen Spiegeln besteht und der ein spezielles Thermoelement als Empfänger aufweist, können aber Substanzmengen von 5 µg und weniger spektroskopiert werden. Für Fasern, Flüssigkeiten und Festkörper wurden besondere Probenhalterungen konstruiert.

G. CRAMER, Essen: *Desinfektion in Lebensmittelbetrieben.*

Für die Desinfektion in Lebensmittelbetrieben sind phenolische Zubereitungen, Alkalien, Aktivchlor-haltige Mittel oder auch Formaldehyd nur in bestimmten Fällen zu empfehlen. Solche Mittel sollten zur Erhaltung des ursprünglichen Zustands der Nahrungsmittel in der Lebensmittelhygiene nicht verwendet werden. Am besten eignen sich für diesen Zweck die oberflächenaktiven Desinfektionsmittel, die Invert- und Ampholytseifen. Den Invertseifen fehlt jedoch die Wirksamkeit gegen Tuberkelbakterien. Bestimmte Ampholytseifen töten diese in 10–30 min sicher ab. Die Ampholytseifen erweisen sich außerdem noch indifferenter gegen Eiweiß. Sie ergeben im Gegensatz zu den Invertseifen keine Fällung mit Rinderalbumin und behalten ihre bakteriologische Wirksamkeit in Gegenwart von Eiweiß in erheblich höherem Maße.

Die Desinfektion großer Flächen und sperriger Güter im Großbetrieb ist durch die Zumischgeräte der Th. Goldschmidt A.-G. erst möglich geworden. Die Händedesinfektion in Lebensmittelbetrieben sollte, da noch keine ausreichend wirksame keimtötende Stückseife zur Verfügung steht, mit einem oberflächenaktiven Desinfektionsmittel als Konzentratwaschung geschehen.

[VB 801]

Symposium über Angewandte IR-Spektroskopie

London, 9. bis 10. April 1956

L. J. BELLAMY, Waltham Abbey: *Neue Fortschritte in der Struktur-Analyse.*

Untersuchungen, wie Gruppenschwingungen nach Frequenz und Intensität durch benachbarte polare Gruppen beeinflußt werden oder gewisse physikalische Molekieleigenschaften sich ändern, sind von Bedeutung, um zwischen zwei möglichen Molekstrukturen zu entscheiden. So ließ sich die durch Änderung des induktiven und mesomeren Effektes hervorgerufene Verschiebung von Gruppenschwingungen allgemein deuten, und somit u. a. das unterschiedliche Verhalten ebener (z. B. Carbonyl-Gruppe) und nichtebener Gruppen (P=O, S=O). Da bei solchen Änderungen ein bis zwei weitere Bindungen in der Moleköl beteiligt sind, eröffnete sich auch die Möglichkeit, Frequenzverschiebungen von Gruppenschwingungen quantitativ mit anderen Änderungen im Spektrum zu verknüpfen, wie dies bereits bei den Carbonyl- und C–H-Schwingungen in Benzoyl-Verbindungen beobachtet wurde. Am Beispiel von H_3C-X -Verbindungen wurde diese innere spektrale Verknüpfung ebenfalls nachgewiesen und z. B. die Berechnung aller 6 CH_3 -Schwingungen aus der Kenntnis der X–C-Frequenz ermöglicht.

A. ELLIOTT, Durham: *IR-Spektroskopische Untersuchung der Struktur von Polypeptiden und Proteinen.*

In völlig gestreckten Polypeptid-Ketten sind die C=O- und NH-Gruppen annähernd senkrecht zur Kettenachse angeordnet. Die Valenzschwingungen dieser Gruppen zeigen daher bei Aufnahme der Spektren in polarisierter IR-Strahlung maximale Absorption, wenn der E-Vektor senkrecht zur Kettenachse schwingt, wie dies bei Seide und Nylon 66 bekannt ist. Umgekehrten Dichroismus zeigen Polypeptide, deren Ketten in der regelmäßigen, schraubenförmig gewundenen Form nach Pauling, Corey und Branson vorliegen, die durch innermolekulare Wasserstoff-Brücken der hauptsächlich in Kettenrichtung liegenden C=O- und NH-Gruppen stabilisiert wird. Diese dichroitischen Effekte wurden an den Spektren von Poly- α -alanin gezeigt und die bei der Umwandlung der gestreckten in die gewundene Form auftretenden Änderungen im Spektrum diskutiert. Andere Untersuchungsergebnisse wurden im Zusammenhang mit Röntgenstrukturuntersuchungen über die natürlichen Seidenarten und über deren Vergleich mit synthetischen Polypeptiden übermittelt.

H. POWELL, Sunbury-on-Thames: *Differential-IR-Spektroskopie bei Aufgaben der Erdölindustrie.*

Bei der quantitativen Analyse von Gemischen wurde in zunehmendem Maße die Methode der Differentialanalyse verwendet. Ihre Anwendung wurde notwendig, wenn sich die Banden der verschiedenen Komponenten eines Gemisches überlappen und eine Bestimmung einzelner Komponenten schwierig oder unmöglich war. Mit einer Küvette veränderlicher Schichtdicke im Vergleichsstrahl eines Doppelstrahlspetrometers konnte die Absorption einer oder mehrerer Komponenten eines Gemisches mit nur geringen Einbußen an Einzelheiten im Restspektrum eliminiert werden. Das Verfahren und die Ergebnisse einiger qualitativer und quantitativer Analysen, wie sie in der Erdölindustrie auszuführen sind, wurden u. a. an den Untersuchungen von Gemischen wie iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) und n-Heptan, bei der quantitativen Bestimmung von Schmierölzusätzen, von Triäthylenglykolspuren in Benzol-n-Heptan-Gemischen und von Zusätzen in Motorbenzin beschrieben.

J. GAUNT, Harwell: *Anwendung der IR-Spektroskopie in der Atomenergieforschung.*

Die Struktur des für die Gewinnung von ^{235}U äußerst wichtigen UF₆ konnte in den letzten Jahren durch Untersuchung aller Hexafluoride der 6. Gruppe als totalsymmetrischer Oktaeder (O_h) sichergestellt werden. Frühere Ergebnisse der Elektronenbeugung und thermodynamischer Messungen, die diesem Befund entgegenstehen, konnten auf Grund neuerer Erkenntnisse mit dieser Struktur in Einklang gebracht werden.

Die äußerst wichtige Kontrolle der Isotopenreinheit des im Reaktor verwandten schweren Wassers gelang durch spektroskopische Bestimmung des HOD-Gehalts mit der Schlüsselbande 2,946 μ durch ein besonderes Meßverfahren im Bereich hoher Extinktionen. Das Prinzip ließ sich auf den ganzen Bereich der D_2O-H_2O -Mischungen ausdehnen und liefert bei Verwendung billiger, festeingestellter Gittermonochromatoren Genauigkeiten, die in der Größe der durch Massenspektroskopie erreichbaren liegen.

D. H. WHIFFEN, Birmingham: *Anwendung der IR-Spektroskopie in der Chemie der Kohlenhydrate.*

Die Identifizierung und Strukturaufklärung von Zuckern und Polysacchariden mit Hilfe der IR-Spektroskopie erwies sich wertvoll, wenn andere Methoden nicht genügend Anhaltspunkte ergeben. So gelang es u. a., Sorbit als mischkristallbildende Verunreinigung von Mannit nachzuweisen, ferner auch, die von verschiedenen Mikroorganismen produzierten Dextrane als im polymeren Aufbau gleich oder verschiedenartig nachzuweisen und zu unterscheiden.

R. G. I. MILLER, H. A. WILLIS, Welwyn Garden City, Herts.: *Quantitative Analyse von synthetischen Polymeren im 2 μ -Gebiet.*

Polymere Stoffe, von denen man infolge hoher Viscosität oder der durch Vernetzung hervorgerufenen Unlöslichkeit nur schwer für die quantitative Analyse brauchbare Lösungen herstellen kann, wurden vorteilhaft im kurzweligen 2 μ -Gebiet spektroskopiert. Die Proben wurden durch Heißpressen zu Filmen verarbeitet, die im Gebiet der Oberschwingungs- und Kombinationsbanden z.T. auch noch bei 2 mm Stärke brauchbare Spektren ergeben. Die Vorteile des Verfahrens, u. a. die Möglichkeit der Verwendung einfacher Gitterspektralapparate mit PbS-Zelle und Glasküvetten wurden hervorgehoben. Über Anwendungen der 2 μ -Spektroskopie zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes eines polymeren Stoffes aus der Intensität der Endgruppenschwingung, die Abschätzung des Monomergehaltes in Polymeren und Kopolymeren wurde berichtet.

J. C. HAWKES, St. Louis, USA: *Quantitative Infrarot-Analyse einiger chemischer Produkte.*

Bei der Herstellung von Pentachlorphenol durch Chlorieren von Phenol wurden die Zwischenprodukte, Mischungen von Mono- bis Pentachlorphenol, spektroskopisch analysiert. Es wurden auch Gemische untersucht, die bei der Chlorierung von Phenoxycessigsäure und bei der Herstellung von p-Phenetidin auftreten; ferner 2 Komponentenmischungen von 2-Hydroxy-4-propenylbenzol und 2-Hydroxy-5-propenylbenzol. Die Fehler der Analysen konnten durch systematischen Ausbau differential-analytischer Methoden unter 0,2–0,3 % gebracht werden.

[VB 799]