

Kinetik

G.-M. SCHWAB und S. RIETHMAYER, München: Erklärung der autokatalytischen Oxydation durch geometrische Überlegungen.

Die Chlor-Aufnahme durch TiCl_3 , CuCl und Hg_2Cl_2 wird mit der Thermowaage gemessen. Sie ist autokatalytisch, und aus ihrem Verlauf läßt sich der mittlere Keimabstand an der Oberfläche berechnen, der bei allen Stoffen gleich dem mittleren Abstand von Versetzungen ist. Es wird auch ein Fall von anisotropem Keimwachstum beschrieben.

M. BILLY und G. VALENSI, Poitiers: Reaktionsgeschwindigkeit bei Kombination von Diffusion und Phasengrenzreaktion; Anwendung auf die Schwefelung von Silber.

Wenn man annimmt, daß die Phasengrenzreaktionen zwischen Silber und Sulfid und zwischen Sulfid und Schwefel nicht im Gleichgewicht sind, sondern mit der Diffusion beider Elemente in der Sulfid-Schicht vergleichbare Geschwindigkeit besitzen, gelangt man mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik zu einem Ausdruck, der mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

Oberflächen-Beeinflussung

M. LETORT und P. LE GOFFE, Nancy: Kohleabscheidung bei der Reaktion organischer Dämpfe mit Wolfram-Oberflächen.

Acetaldehyd wird an erhitzen Wolfram nach Ausweis des Massenspektrometers primär ohne Radikalbildung zu CO , H_2 und Kohle zersetzt. Die Kohle hemmt die Reaktion, diffundiert aber langsam ins Innere, wodurch eine Hysterese entsteht. In Gegenwart von Sauerstoff wird der Aldehyd-Verbrauch nicht geändert, jedoch wird sowohl die organische Molekel, wie die aus dem Wolfram kommende Kohle jetzt oxydiert.

R. SUHRMANN, Hannover: Einfluß der Xenon-Adsorption auf durchsichtige Nickel-Filme.

Adsorption von Anionen verkleinert die Elektronenaustrittsarbeit, steigt aber den elektrischen Widerstand. Das scheint ein Widerspruch zu sein, läßt sich aber verstehen, wenn man Adsorption des Edelgases in Lücken der Oberfläche unter Polarisation annimmt.

W. M. H. SACHTLER und G. J. H. DORGELO, Amsterdam: Polarität der chemisorptiven Bindung nach Messungen des Oberflächenpotentials und der Leitfähigkeit verdampfter Metallschichten.

Wasserstoff macht an Nickel und Tantal das Potential negativer und erhöht den Widerstand, was im Zusammenhang mit dem nachfolgenden Vortrag dahin gedeutet wird, daß Wasserstoff-Atome unter Elektronenaufnahme aus dem Metall im wesentlichen kovalent gebunden werden.

J. J. BROEDER, L. L. van REIJEN und A. R. KONSAGEN, Amsterdam: Veränderung der Magnetisierung des Nickels durch adsorbierte Schichten.

Die Magnetisierung von Nickel wird nach Vortr. durch Sorption von Wasserstoff oder Sauerstoff vermindert, was in beiden Fällen durch eine kovalente Bindung unter Auffüllung der d-Lücke gedeutet wird. — Diese Deutungen werden aber von J. C. P. Mignolet (Lüttich) abgelehnt, weil Wasserstoff das Oberflächenpotential von Platin zwar bei kleinen Dichten negativer macht, bei höheren Dichten aber, vermutlich wegen Bindung als Molekel, positiver.

F. BLOYAERT, L. d'OR und J. C. P. MIGNOLET, Lüttich: Untersuchung der Adsorption einiger Gase an Kupfer.

Xenon, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd erteilen dem Kupfer ein positives Oberflächenpotential, Sauerstoff ein negatives. Wasserstoff gibt keine Änderung, es sei denn bei erhöhter Emissionstemperatur.

Verschiedenes

H. RAEther, Hamburg: Elektronenemission fester Oberflächen nach mechanischer Bearbeitung.

Das Auftreten von Exo-Elektronen wird in vielen Fällen einfach als eine Eigenschaft des Schmirgelpapiers erkannt. Die übrigbleibenden Fälle sind alle oxydierbare Metalle, so daß der Theorie einer Emission durch Oxydationsenergie der Vorzug gegeben wird gegenüber der von mechanischer Spannungsenergie.

W. J. MOORE, Bloomington (Indiana): Kinetische Mechanismen in Oxydschichten.

Es wird die Wanderung der Kationen in Gittern mit Kationenlücken bestätigt. Die Verteilung einer dünnen radioaktiven Indikatorsschicht innerhalb des Oxyds entspricht aber nicht der Theorie. Daher wird vom Vortr. angenommen, daß Korngrenzen und Versetzungen Sammelstellen für Defekte sind, so daß diese nicht mehr im Gleichgewicht mit der Umgebung und dem Gitter stehen.

T. N. RHODIN, Wilmington (Del.): Oberflächenreaktionen auf rostfreiem Stahl.

Die Passivität des rostfreien Stahles beruht auf einer Deckschicht, die jedoch nicht monomolekular ist. Sie ähnelt vielmehr der bei anodischer Oxydation erhaltenen.

Die Vorträge waren den Teilnehmern vorher als Korrekturabzüge zugänglich gemacht worden, und die Diskussion war oft recht lebhaft. Die Abhandlungen werden demnächst im Journal de Chimie physique veröffentlicht werden. G.-M. Schwab [VB 857]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Arbeitskreis Südwestdeutschland, Schwetzingen, 19. – 20. Oktober 1956

Aus den Vorträgen:

L. BERTLING, Marburg: Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten.

Die stark zunehmende Behandlung von Citrusfrüchten mit Diphenyl im Erzeugerland zur Verminderung der Verluste durch Fäulnis, Schimmel usw. erfordert eine zuverlässige Nachweismethode. Das Diphenyl ist durch Wasserdampfdestillation aus den Früchten zu gewinnen¹⁾ und in einem organischen Lösungsmittel aufzunehmen. Mit Schwefelsäure werden mit übergegangene ätherische Öle entfernt und nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit CaCl_2 oder Natriumsulfat wird in der Lösung durch Blaufärbung von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid oder durch Blaugrünfärbung von Formalin-Schwefelsäure Diphenyl nachgewiesen bzw. durch Messung der Absorption im UV ($\lambda_{\text{max}} 251 \text{ m}\mu$) bestimmt.

Bei Versuchen des Vortr. diente optisch reines Cyclohexan als Lösungsmittel. Vergleichende Extinktionsmessungen (210 bis 300 $\text{m}\mu$) zeigten, daß nach dem Ausschütteln der Cyclohexan-

Lösung mit konz. Schwefelsäure eine Restabsorption an der Stelle des Maximums blieb, die einen geringen Diphenyl-Gehalt voraussehen konnte (0,5–0,7 mg). Behandelte Früchte haben einen Diphenyl-Gehalt von etwa von 1–10 mg/Frucht. Die die Restabsorption bedingenden Bestandteile der Citrusöle konnten am einfachsten durch Filtration über eine Aluminiumoxyd-Säule entfernt werden. (1,5 cm starke Säule von saurem Aluminiumoxyd Woelm). Zur Elution des Diphenyls eignet sich Methanol wesentlich besser als Cyclohexan. Für die Lösung von Diphenyl in Methanol gilt bis zu 3 mg/100 ml das Lambert-Beersche Gesetz ebenso wie nach Feuersenger¹⁾ für Petrolätherlösung.

Bei der Tüpfelreaktion mit Formalin-Schwefelsäure konnten im Gegensatz zu Angaben von Ihloff¹⁾ nur bis 0,05 mg Diphenyl nachgewiesen werden. Nach Entfernung ätherischer Öle mit Hilfe der Aluminiumoxyd-Säule wird der Nachweis etwa so empfindlich wie bei der Absorptionsmethode.

In der Aussprache lehnten Vortr. und Acker, Frankfurt/M., die Formalin-Schwefelsäure-Methode als zu ungenau ab; die Empfindlichkeit liegt bei 50 γ . Nach Vortr. stört ein Paraffin-Überzug nicht, da das Paraffin in der Aluminiumoxyd-Säule ebenso wie Farbstoffe entfernt wird: Diphenyl ist bei 2,5–3 mg geruchlich noch wahrnehmbar und ist noch nach 8 Tagen nachweisbar; das Minimum der Extinktionskurve des reinen Diphenyls liegt bei 220 $\text{m}\mu$.

¹⁾ R. G. Tomkins u. F. A. Isherwood, Analyst 70, 330 [1945]; H. E. Cox, ebenda 70, 373 [1945]; A. P. Steyn u. F. Rosselet, ebenda 74, 89 [1949]; M. L. Ihloff u. Kalitzki, Mitt. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie 1955, 196; M. Feuersenger, Dtsch. Lebensmittelrundschau 51, 268 [1955].

JULIUS KOCH, Geisenheim: Zur Kenntnis der Wein-Eiweißstoffe.

Im Wein durch Ausflockungen von Eiweißstoffen auftretende Trübungen sucht man in der Kellertechnik mit Wärme- oder Bentonitbehandlung zu beseitigen. Im Weineiweiß finden sich 16 Aminosäuren, die alle auch im Wein frei vorkommen. Sowohl natürliche Eiweißtrübung wie der bei der Wärmebehandlung sich bildende Trub und das Weineiweiß zeigen die gleichen Aminosäuren-Zusammensetzung. Der durch Wärme verursachte Trub enthält nach Untersuchungen des Vortr. neben den im umgekehrten Verhältnis zum Weinsäure-Gehalt stehenden Eiweißstoffen (bis zu 80%) und Gerbstoffen noch *Fehlingsche* Lösung reduzierende Substanzen wie Galakturonsäure, Galaktose und Arabinose, die papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten. Bei elektrophoretischen Versuchen ließen sich die Weineiweißstoffe in zwei Fraktionen spalten — vermutlich zwei Globuline — die eine deutlich verschiedene Stabilität zeigten. In Most und Wein liegen die gleichen Verhältnisse vor. Meist war die Fraktion I wesentlich stärker vorhanden, so daß sich ein Mengenverhältnis von beispielsweise 88 : 12 ergab. Aber auch Größenordnungen von 53 : 47 traten auf. Die Fraktion I erwies sich besonders bei Wärmebehandlung sowohl im Most als auch im Wein als wesentlich instabiler als die Fraktion II, die geradezu stabilisierend auf die Fraktion I wirkte. Bei Wärmebehandlung wird also vorwiegend Fraktion I, bei Bentonit-Behandlung werden beide Fraktionen abgebaut. Dies hat zur Folge, daß bei nicht ausreichender Verwendung von Bentonit ein Rest der labilen Fraktion I übrigbleiben kann, der bei anschließender Wärmeeinwirkung zu erneuter Trübung führen kann. Somit ist die Behandlung mit Bentonit nur dann endgültig wirkungsvoll, wenn soviel Bentonit verwendet wird, daß die Proteine völlig abgebaut werden; das Fehlen der Proteine beeinträchtigt jedoch die „Vollmundigkeit“ der Weine, die bei Wärmebehandlung erhalten bleibt.

Aussprache:

Bergner, Stuttgart: Welche Eiweißfraktion wird durch die Blauschönung beeinflußt? — *Gilbert*, Speyer: Stark zur Eiweißtrübung neigende 1953er Weine könnten durch Blauschönung nicht stabilisiert werden. — *Vortr.*: Genaue Untersuchungen liegen hierüber noch nicht vor; eine Stabilisierung von Globulin I durch Blauschönung kann wohl teilweise eintreten, eine „Eiweißstabilisierung“ allgemein kann jedoch nie erwartet werden. — *Janecke*, Frankfurt: Stammt das Eiweiß nicht ausschließlich aus der Hefe, sondern auch aus dem Most? — *Vortr.*: Beide Fraktionen sind schon im Most vorhanden; während der Gärung tritt nur wenig Änderung ein, später wird die instabile Form abgebaut. — *Eisenbrand*, Saarbrücken: Sind Arabinose und Galaktose auch teilweise als Eiweißhydrolysenprodukte denkbar? Auf Veröffentlichungen von *Sörensen* sei verwiesen. *Vortr.*: Dies haben wir früher ebenfalls vermutet.

K. ZÜRN, Freiburg: Neue Fälschungsmittel zur Aromatisierung und Konservierung von Wein.

Im Weinhandel konnten zwei Präparate gefaßt werden, die unter Tarnbezeichnungen der Fälschung von Wein dienen. Von den aus der Schweiz eingeführten Präparaten ist das eine als „Claretase-720“ bezeichnet und soll ein Enzympräparat „zum Klären von Fruchtsäften“ sein; es enthält ausgiebige Aromastoffe z. B. Riesling, Traminer, Pfirsich u. a.

Das zweite Präparat läuft unter der Bezeichnung „Stabilo“ und soll ein Desinfektionsmittel für Flaschen und Geräte sein. Als wirksamen Bestandteil enthält es Bromessigsäure-äthylester; es riecht stechend scharf und reizt zu Tränen. Unter der Hand wird es von der Herstellerfirma zur Gärungsverhütung bei süßgehaltenen Weinen und auch Süßmosten empfohlen. Eine Nachweismethode soll von *Kielhöfer*, Trier, veröffentlicht werden.

Aussprache:

Koch, Geisenheim: Jeder Wein mit Restsüße muß auf Konservierungsmittel geprüft werden.

K. HEINTZE, Karlsruhe: Maßnahmen zur Qualitätsverbesserung von grünen Erbsen bei der Konservenherstellung.

Zwischen Ernte und Verarbeitung von grünen Erbsen zu Konserven können beachtliche Qualitätsverluste auftreten. Vortr. fand, daß der Verlust am geringsten ist bei Einlagerung der Schoten bzw. der gedroschenen Erbsen in Eis. Auch die bei Lagerung und Transport eintretende Erhöhung des Säuregrades ist dann gering. Vitamin C zeigt die größten Verluste bei Lagerung in den Schoten, während der Vitamin-C-Gehalt enthüllster Erbsen verschiedenen Lagerungsbedingungen gegenüber stabiler ist. Blanchieren bringt Verluste. Trübungen der Aufgußlösung können

durch Abbauprodukte von Kohlehydraten, durch in Lösung gegangenes Eiweiß und durch gelöstes Zinn und Eisen der Dose bedingt sein. Sie können durch flockende Elektrolyte verhindert werden. Der pH-Wert des Blanchierwassers und des Aufgußwassers beeinflussen maßgebend die Verfärbung der Erbsen, insofern als beim Lagern auftretende Säure — vermutlich infolge Entmethylierung des Pektins bedingt — durch Abspalten des Magnesiums aus dem Chlorophyll und Ersatz durch Wasserstoff die Bildung von Phäophytin verursacht, das mit Zinn oder Eisen aus dem Dosenmaterial die grau-braune Verfärbung der Erbsen bildet.

Aussprache:

Bergner, Stuttgart: Im Doseninhalt „marmoriert“ Weißblechdosen (Zinnsulfid-Bildung) soll sich wenig Zinn finden. — *Heintze*, Karlsruhe: Dieses Zinnsulfid ist nicht löslich, daher ist wenig Zinn im Konservengut. — *Strohecker*, Gelsenkirchen: Das Blanchieren mit 2%iger Sodalösung erscheint gefährlich für den Vitamin-C-Gehalt. — *Heintze*, Karlsruhe: Das nachfolgende Sterilisieren zerstört auf alle Fälle 80% des Vitamin C.

J. EISENBRAND, Saarbrücken: Beitrag zur Frage der Prüfung von Bedarfsgegenständen aus Kunststoffen.

Bei der Kontrolle der Bedarfsgegenstände im Rahmen der Lebensmittelüberwachung konnte man sich bei den bisher verwendeten Gebrauchsgegenständen aus Porzellan, Metall u. ä. auf die Prüfung der Beständigkeit gegenüber 4% Essigsäure und Wasser beschränken. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die in steigendem Maß in den Verkehr gelangenden Gebrauchsgegenstände aus Kunststoff, etwa Polystyrol, Polyäthylenoxyd u. a., auch an Fette und Öle Stoffe abgeben können. Es hat sich neben der Prüfung auf Fettlöslichkeit — z. B. Farbstoffe in Butter, Schmalz oder Paraffin — auch die Prüfung auf Äther-Löslichkeit als aufschlußreich erwiesen. Es wurden bei der Untersuchung von 24 Kunststoff-Gebrauchsgegenständen Wasserlöslichkeiten von unter 0,01% bis über 1% und Äther-Löslichkeit von 0,02% bis 12,21% gefunden. Die Äther-Extraktionen wurden im Soxhlet mit 10—70 g zerkleinerten Kunststoffstücken vorgenommen. Eine mikrobiologische Prüfung der wäßrigen bzw. alkoholischen Extrakte in bezug auf ihren Einfluß auf die Lebensfähigkeit von Milchsäurebakterien — Reductaseprüfung mit Brillantschwarz BN Bayer — ergab bei einer Anzahl von Kunststoffgegenständen deutlich hemmende Wirkung. Wie weit dies auf die Kunststoffe selbst oder auf einzelne Bestandteile wie Weichmacher oder Stabilisatoren zurückzuführen ist, sollen weitere Versuche ergeben.

Aussprache:

Lamprecht, Ingelheim: Alkohol kann auch in hoher Konzentration in farblosen Lupolen-Behältern ohne Schaden gelagert werden; gefärbte Lupulen-Behälter geben jedoch Farbstoff an den Alkohol ab. — Die weitere Aussprache ergab: Zur Gewinnung einer einwandfreien lebensmittelrechtlichen Beurteilungsgrundlage sowohl im Interesse des Verbraucher wie der Kunststoffe herstellenden und verarbeitenden Industrie sind die chemischen Prüfungen — sei es als Betriebskontrollen, sei es als Kontrollen im Rahmen der Lebensmittelüberwachung — so auszubauen, daß gesundheitliche Schäden der Verbraucher — es werden vor allem krebserregende Bestandteile gefürchtet — sicher verhindert werden.

M. DEPNER, Wiesbaden: Ergebnisse der Untersuchungen von Trinkwasservorkommen in Hessen auf Fluor und Besprechung der Methoden.

Im Zusammenhang mit einer Aktion zur Kariesbehandlung bei Schulkindern wurde der Fluorid-Gehalt nahezu aller Trinkwasservorkommen in Hessen bestimmt. Das entsprechend den speziellen Bedürfnissen modifizierte Einheitsverfahren zur colorimetrischen Bestimmung der Fluoride mit alizarin-sulfonsaurem Natrium und Zirkonychlorid führte bei Verwendung von Vergleichslösungen zu ausreichend genauen Werten, wobei im Hinblick auf störende Stoffe — vorwiegend Aluminium — die Fluoride als Kieselfluorwasserstoffsaure übergetrieben wurden. Die in Hessen verhältnismäßig niedrigen Phosphat-Gehalte der Wässer — unter 0,5 mg/l — störten nicht. Durch zweimaliges Kochen mit konz. Schwefelsäure wurde ein evtl. störender Fluorid-Gehalt des Glases neuer Kolben entfernt. Die Fluorid-Gehalte der in Hessen untersuchten Wasservorkommen liegen bei weit mehr als der Hälfte unter 0,2 mg/l; 90% der Wässer enthalten Fluoride bis höchstens 0,6 mg/l; nur knapp 10% zeigen höhere und nur einzelne Wässer weisen Fluorid-Gehalte von 1,6 bis 2,0 mg/l auf. Saisonbedingte Schwankungen traten nicht auf; durch Niederschläge verursachte Schwankungen zeigten sich nur bei Oberflächenwässern. Wässer mit höheren Chlorid-Mengen — über 200 mg/l — enthielten meist auch mehr Fluoride — etwa 0,4 mg/l —, z. B. Nauheim. [VB 859]