

die Dauer einer mechanischen und thermischen Vorbehandlung beeinflussen das Fließverhalten geschmolzener Schokoladen sehr stark. Dagegen ist die Art der Fettes ziemlich belanglos. Die rheologische Untersuchung einer Schokolade kann daher nicht zum Nachweis eines unzulässigen Fremdfettzusatzes benutzt werden. Je nach dem Schergralbereich, in dem die Viscositätsmessung vorgenommen wird, liegt die Viscosität geschmolzener Schokoladen gewöhnlich 2–3 Zehnerpotenzen über der Viscosität der nahezu reinviscosen Kakaobutter (etwa 42 cP bei 40 °C).

**R. WERNER**, Düsseldorf-Mettman: *Die Begriffe „Verfälschung“, „Ausreichende Kennlichmachung“ und „Irreführende Bezeichnung“.*

Definitionen dieser Begriffe sind im Einzelfall Spezialgesetzen und der ständigen höchstrichterlichen Rechtsprechung zu entnehmen. Verfälscht ist ein Lebensmittel, „wenn in seiner normalen stofflichen Zusammensetzung eine Wertminderung eingetreten ist, durch die es einen seinem wahren Wesen nicht entsprechenden Schein erhält“ (BGH). Irreführend bezeichnet sind echte Lebensmittel, denen ein falscher Name beigelegt wurde. Verwässern oder Abrahmen der Vollmilch sind typische Verfälschungen; Feilhalten von Pferdefleisch als Rindfleisch, von Roggengemehl als Weizenmehl usw. irreführende Bezeichnungen. Verfälschen setzt eine stoffliche Veränderung des Echten voraus, irreführendes Bezeichnen dagegen nicht. Verfälschte Lebensmittel können bei ausreichender Kennlichmachung verkehrsfähig sein (z. B. gequollene Trockenkerne in Dosen, konservierte Eier, nachgemachte Butter als „Margarine“), sofern nichts anderes bestimmt wird. In den nach § 5 Nr. 5 LMG erlassenen Spezialverordnungen sind die o. a. Tatbestände keineswegs erschöpfend aufgezählt. Allgemein verbindliche Definitionen des Verfälschten bzw. falsch Bezeichneten kann man ihnen nicht entnehmen, wie dies von nichtjuristischer Seite gelegentlich behauptet wird; aber auch in Gerichtsurteilen und Rechtsgutachten sind Verkennungen des Verfälschungsbegriffs nicht selten, wenn z. B. Zusätze von Magermilchpulver zu Schlagsahne bzw. von Kaliumbromat zu Weizenmehl als normal angesehen werden.

Vortr. empfiehlt, im Sinne der klassischen Nahrungsmittelchemie (*Beythien*) vom Begriff der objektiven Verfälschung auszugehen und warnt vor einer zu engen Auslegung des Verfälschungsparagraphen, die dem Willen des Gesetzgebers zuwiderlaufen würde. [VB 855]

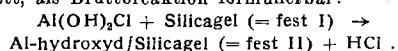
### GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 18. Januar 1957

**H. W. KOHL SCHÜTTER**, Darmstadt: *Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe<sup>1)</sup>.*

Umsetzungen, bei denen feste Stoffe in angrenzenden Lösungsschichten unter Neubildung fester Stoffe reagieren (fest I → Lösung → fest II), sind weit verbreitet. In den Lösungsschichten zwischen fest I und fest II, in den sog. Grenzflächenzonen, werden oft mehr Stoffe, mehr Zustände und mehr Teilreaktionen gefunden, als dies nach geläufigen Formulierungen erwartet werden konnte. Die Ausdehnung der Grenzflächenzonen hängt ab von dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Komponenten. Sie kann in verschiedenartigen Stoffsystmen sehr verschiedene Werte haben. Extreme Beispiele: a) Eisen(III)-sulfat in wasserfreier kristallisierte Form setzt sich mit Ammoniak-Lösung zu streng pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd um. Optische und radiochemische Methoden zeigen, daß hier unmittelbar an der Oberfläche von fest I ein Ionenaustausch  $3 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 6 \text{OH}^-$  stattfindet, und daß die Umsetzung in die Phase von fest I fortschreitet. b) Die Hydrolyse von Tricalciumsilicat führt primär zu löslichen Reaktionsprodukten. Sekundär findet in einer weiten Grenzflächenzone vor fest I der Aufbau zu Mono- bzw. Dicalciumsilicathydraten aus gelöstem Calciumhydroxyd und Polykieselsäuren statt.

Da bei Reaktionen fest I → Lösung → fest II nicht nur die Zusammensetzung und die Struktur, sondern auch die Verteilungszustände oder die Formeigenschaften der festen Stoffe beschrieben werden müssen, hat neben der chemischen Analyse die morphologische Analyse besondere Bedeutung. Möglichkeiten und Grenzen der morphologischen Analyse wurden an dem System  $\text{BaCl}(\text{II})\text{-oxyd} \rightarrow \text{Hydroxyd} \rightarrow \text{Hydroxysalz}$ <sup>2)</sup> erläutert. Am System Silicagel-Metallsalzlösungen wurden Ergebnisse der chemischen Analyse für die Stoffbilanz bei der Adsorption besprochen. In Grenzflächenzonen vor dem Gerüst des Silicagels findet sog. hydrolytische Adsorption löslicher basischer Aluminiumchloride statt, als Bruttoreaktion formulierbar:



<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschr. 69, 104 [1957].

<sup>2)</sup> Erscheint ausführlich in *Kolloid-Ztschr.*

Chemische und physikalische Messungen des Wassergehaltes an dem benutzten Silicagel führen zu übereinstimmenden Befunden über den Wassergehalt, der in Form von SiOH-Gruppen und in Form von molekular gebundenem Wasser vorliegt. [VB 886]

### GDCh-Ortsverband Hannover

am 24. Januar 1957

**K. L. SCHÄFER**, Heidelberg: *Mechanismus der Energieübertragung auf adsorbierte Gasmoleküle an festen Oberflächen.*

Ausgehend von der Beobachtung eines Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit, mit der Energie auf die Oszillationsbewegung von  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen übertragen wird, die an verschiedenen Metalloberflächen adsorbiert sind, und der katalytischen Wirksamkeit dieser Metalle für die Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $1/2 \text{O}_2$  wird über die Möglichkeiten berichtet, genauere Aussagen über den Mechanismus der Energieübertragung zu gewinnen.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der thermischen und der mechanischen Akkommodation im Gebiet kleiner Drucke ( $p \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Torr) gestatten eine genaue Ermittlung derjenigen Energieanteile, die auf die Translationsenergie der adsorbierten Molekülen beim Desorptionsakt übertragen werden. Die restlichen Anteile, die auf Rotation und Schwingung der adsorbierten Molekülen entfallen, lassen sich durch eine Methodik trennen, bei der die Akkommodation einmal bei einfachen und zum andern bei zwei hintereinander folgenden Adsorptionsakten untersucht wird. Die Temperaturabhängigkeit der auf die Oszillationsbewegung entfallenden Akkommodation läßt bei Berücksichtigung der Beiträge, welche die einzelnen Normalschwingungen zur Molwärme liefern, die Schwingungskommunikation noch weiter aufteilen. Über die Beziehung  $\alpha_f = \tau / (\tau + \beta_f)$ , in der  $\alpha_f$  die so bestimmte Akkommodation eines Oszillationsfreiheitsgrades ist und  $\tau$  die anderweitig ermittelte Adsorptionszeit der Moleküle an der Metalloberfläche, kann die Geschwindigkeit  $1/\beta_f$  erhalten werden, mit der die Energie auf einen bestimmten Freiheitsgrad  $f$  übertragen wird.

Die Anwendung dieser Untersuchungsmethodik auf die Energieübertragung und die katalytische Wirksamkeit von (Pt—Cu)-Legierungen verschiedener Zusammensetzung für die Zersetzung des Äthans in Äthylen und Wasserstoff zeigt, daß bei diesem Beispiel diejenigen Legierungen katalytisch besonders wirksam sind, welche die Energie vornehmlich auf die bei  $825 \text{ cm}^{-1}$  gelegene δ-Schwingung des Äthans übertragen. Die Schwingungskonfiguration dieser Normalschwingung läßt erkennen, daß gerade bei dieser Schwingung H-Atome der verschiedenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen einander stark genähert werden, wodurch die Zersetzungsreaktion vorbereitet wird. [VB 889]

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 20. November 1956

**H.-J. ENGELL**, Düsseldorf: *Elektrochemische Untersuchungen an Metalloxyden und Zunderschichten.*

Durch Messung der Potentialabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit läßt sich zeigen, daß die Auflösung von Metalloxyden in Elektrolytlösungen ein elektrochemischer Vorgang ist. Diese Erkenntnis ergibt für die Entfernung von Oxydschichten von Stahl durch Beizen neue Gesichtspunkte. Auf Grund der Lokalelementwirkung zwischen Oxyd und Metall erfolgt eine beschleunigte Auflösung des Oxyds entlang der Phasengrenze Oxyd/Metall, so daß die Oxydschicht vom Metall abgelöst wird, ohne völlig aufgelöst zu werden.

Ein elektrochemisches Verfahren<sup>1)</sup> ermöglicht für ein Oxyd der Zusammensetzung  $\text{Me}_{n \pm y}\text{O}_m$  die Bestimmung von  $y$ , der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Ergebnisse für Eisen(II)-oxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und einige Mischoxyde wurden bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>. Neu bestimmt wurde  $y$  für  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$ . Für eine aus der Schmelze abgeschreckte Oxyd-Probe ergab sich  $y = 0,010 \pm 0,0015$ , für eine bei  $1100^\circ\text{C}$  an Luft gesinterte Probe  $y = 0,002 \pm 0,0005$ . Ferner läßt sich das Verfahren anwenden, um den Konzentrationsgradienten der Gitterstörstellen in oxydischen Anlaufschichten zu bestimmen, der mit  $y$  zusammenhängt. Z. B. fällt  $y$  in einer bei  $700^\circ\text{C}$  in 72 h in Sauerstoff gebildeten Wüstit-Schicht von der Phasengrenze Wüstit-Magnetit bis zur Phasengrenze Wüstit-Eisen von 0,098 linear auf 0,060 ab. [VB 874]

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 905 [1956].

am 18. Dezember 1956

Kolloquium anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Dr. M. von Stackelberg.

H. STREHLOW und H.-M. KOEPP, Göttingen: *Ionsolvatation in Lösungsmittelgemischen*.

Am Beispiel des Silbernitrats in Wasser-Acetonitril-Mischungen wurde das Problem der Ionsolvatation in Lösungsmittelgemischen experimentell untersucht. Mit der physikalisch begründeten Annahme, daß das Normalpotential des Redoxindikators Ferroin näherungsweise vom Solvens unabhängig ist, konnte aus EMK-Messungen ( $E_{Ag^+}^{\circ} - E_{Ferroin}^{\circ}$ ) der Gang der freien Solvationsenergie des Silber-Ions mit dem Molenbruch des Acetonitrils gewonnen werden. Es zeigte sich dabei, daß das Silber-Ion in Acetonitril um rund 10 kcal stärker gebunden wird als in Wasser. Umgekehrt wird das Nitrat-Ion stärker vom Wasser solvatisiert. Wegen dieser Unterschiede in den freien Solvationsenergien der einzelnen Ionen reichern sich bei einer Lösung von Silbernitrat in einer Mischung von Wasser und Acetonitril in der Solvathülle des Silber-Ions Acetonitril und in der Solvathülle des Nitrat-Ions Wasser an. Auf Grund der unterschiedlichen Größe der Lösungsmittelmoleküle ändert sich dadurch der effektive Reibungsradius der im elektrischen Felde wandernden Ionen. Eine Messung des Waldenschen Produktes (Äquivalentleitfähigkeit · Viscosität) für Kation und Anion als Funktion der Solvenszusammensetzung bestätigt diese Erwartung. Ein direkteres Meßverfahren, das hier erstmals angewendet wurde, gibt ein quantitatives Maß für die auswählende Solvatation. Bei Bestimmungen der Hittorf'schen Überführungszahl von Silbernitrat in Wasser-Acetonitril-Mischungen wurde das Lösungsmittel der beiden Elektrodenräume und des Mittelraumes durch quantitative Destillation vom Elektrolyten getrennt. Mit Hilfe von Dichtemessungen konnte die (sehr kleine) Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt werden, die durch den bevorzugten Transport des Acetonitrils in den Kathodenraum und des Wassers in den Anodenraum bedingt war. Aus derartigen Messungen lassen sich untere Grenzen für die Anzahl der von jedem Ion transportierten Solvensmolekülen als Funktion der Solvenszusammensetzung angeben. Diese unteren Grenzen dürften angenähert auch die wirklichen Transportsolvationszahlen darstellen. [VB 875]

HELLMUTH FISCHER, Karlsruhe: *Inhibitionseffekte im Mechanismus kathodischer Abscheidungsvorgänge*.

Wesentliche Voraussetzung für alle Inhibitionsvorgänge, sei es der Korrosionshemmung oder der Inhibition rein kathodischer Prozesse, ist eine mindestens partielle Blockierung der zu beeinflussenden Metalloberfläche. Bei kolloiden (primären oder sekundär gebildeten) Inhibitoren kann u. U. noch eine Hemmung der Transportvorgänge infolge erhöhter Elektrolytviscosität oder Ausbildung eines Diaphragmas im Diffusionsfilm nahe der Metalloberfläche hinzukommen.

Kationenaktive organische Inhibitoren setzen die Grenzstromdichte der kathodischen Abscheidung von Wasserstoff aus HCl-Lösungen erheblich herab. Dies beruht erstens auf einem Bedeckungseffekt („scheinbare“ Grenzstromdichte, bezogen auf die geometrische Oberfläche, kleiner als „wahre“), und zweitens auf einer Hemmung des Transportweges durch im Diffusionsfilm angereicherten (und ausgeschiedenen) Inhibitor (sekundäre Inhibition).

Die Regel, wonach Grenzflächeninhibitoren der Korrosion in Säuren auch Inhibitoren rein kathodischer Vorgänge, z. B. der Metallabscheidung, sein dürfen, trifft zwar qualitativ zu, doch bestehen im notwendigen Umfang der Blockierung der Metalloberfläche und der Transportwege bei der Korrosion und bei der Metallabscheidung beträchtliche quantitative Unterschiede: Denn erstens sollen die Inhibitoren zwar die Korrosion möglichst vollständig unterdrücken, keineswegs aber die kathodische Metallabscheidung.

Zweitens dürften in beiden Fällen zwar die elektrochemischen Teilschritte der kathodischen Abscheidung oder der anodischen Auflösung (Transportvorgänge im Elektrolyten, Ionendurchtritt durch die Doppelschicht, Ladung oder Entladung) auf grundsätzlich gleiche Weise inhibiert werden, doch haben die Inhibitoren in anderen nicht elektrochemischen Teilschritten (bei der  $H_2$ -Abscheidung: Sorption von  $H$ , Rekombination zu  $H_2$ ; bei der Metallabscheidung: Teilschritte der Kristallisation) ganz verschiedenartige Hemmfunktionen zu erfüllen.

Drittens kann zur primären Inhibition der Metallabscheidung noch sekundäre Inhibition hinzutreten, z. B. durch kolloides Metallhydroxyd, das sich in gewissen  $pH$ -Bereichen des Elektrolyten an der Kathode bildet, wenn sich mit dem Metall zugleich Wasserstoff abscheidet. [VB 873]

am 22. Januar 1957

V. PRELOG, Zürich: *Untersuchungen von transanularen Reaktionen mit Hilfe von Isotopen*.

Reaktionen von Ringverbindungen, mit einer Ringgliederzahl 8–11, bei welchen ein Carbonium-Ion als Zwischenprodukt auftritt, verlaufen oft ganz oder teilweise nichtklassisch unter Hydrid-Verschiebungen<sup>1)</sup>.

An monosubstituierten, einfachen Ringverbindungen läßt sich ein nichtklassischer Reaktionsverlauf durch Verwendung von Isotopen nachweisen, wie an Beispielen aus der Cyclooctan-Reihe gezeigt werden konnte.

Es wurde das Cyclodecyl-[1,2-<sup>14</sup>C<sub>2</sub>]-p-toluolsulfonat hergestellt und in wasserfreier Essigsäure solvolytiert. Die Solvolyseprodukte, das cis- und das trans-Cycloocten, wurden systematisch abgebaut und in den Abbauprodukten die Radioaktivität bestimmt. Wenn die Gesamtradioaktivität = 1,000 gesetzt wird, so findet man folgende Radioaktivitätsverteilung<sup>2)</sup>:

C:	1,2	3,10	4,9	5,8	6,7
in cis-Cycloocten . . . . .	0,353	0,222	0,129	0,122	0,174
in trans-Cycloocten . . . . .	0,420	0,218	0,096	0,111	0,155
ber. ohne H-Verschiebung . . . . .	0,750	0,250	0,000	0,000	0,000

Nach diesen Ergebnissen und besonders dem Radioaktivitätsminimum an C 4,5 bzw. 8,9 verläuft eindeutig ein großer Teil der Solvolyse unter 1,5 bzw. 1,6-Hydrid-Verschiebung. Dies ist eine bemerkenswerte Ausnahme vom Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen. Die Substitution bzw. Elimination findet nicht am C-Atom, welches im Ausgangsmaterial die reagierende Gruppe trägt, sondern an einem dazu auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes, transanular, liegenden statt.

Um einen weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus der transanularen Hydrid-Verschiebungen zu erhalten, wurde das Cyclodecyl-[5,5,6,6-D<sub>4</sub>]-p-toluolsulfonat bereitet und seine Solvolysegeschwindigkeit in wasserfreier Essigsäure mit derjenigen der nichtdeuterierten Verbindung verglichen. Das Fehlen eines Isotopeneffekts auf die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_{H^{\circ}}^{25} = 4,60 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ;  $k_{D^{\circ}}^{25} = 4,55 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ) deutet darauf hin, daß die bei der Solvolyse nachgewiesenen Hydrid-Verschiebungen über zwei klassische Carbonium-Ionen, die durch eine kleine Energiebarriere getrennt sind, und nicht über ein überbrücktes Carbonium-Ion als metastabiles Zwischenprodukt verlaufen. [VB 988]

### GDCh-Ortsverband Köln

am 9. November 1956

R. GRIESSBACH, Wolfen: *Anomale Reaktionen an Ionen austauschern*.

Im letzten Jahrzehnt wurde die Theorie der Ionenaustauschvorgänge entscheidend gefördert durch die Zurückführung der Selektivität auf Quellungsdrucke und Ionenaktivitäten (gem. Gregor-Glückauf). Gleichwohl verbleiben eine ganze Anzahl Anomalien, um deren weitere Erforschung man heute bemüht ist. So zeigt z. B. die Adsorptionsreihe für quaternäre Basen, die von zahlreichen Forschern bei Studien an Ionenaustauschern herangezogen worden sind, für Ionenaustauscher verschiedenen Typs einen abweichenden Gang. Dieser ist beispielsweise für Polymerisationsharze nach Versuchen von Pepper und Mitarbeitern völlig anders als bei Kondensationsharzen nach Kressman und Kitchener. Vortr. versuchte, die Anomalien zu ordnen und sie gruppenweise auf gewisse Einzelsachen und Ursachenkomplexe zurückzuführen. Einmal werden zusätzlich Nahkräfte zu den Austauschprozesse beherrschenden Coulombischen Kräften wirksam: Polarisation, Ionenpaarbildung, Blockierungsvorgänge sowie Molekельadsorption. Unter Hinweis auf einige neuere Forschungsarbeiten, insbes. über Adsorption saurer und neutraler Moleküle an Kationenaustauschern, wurden verschiedene Ursachen für die beobachtete adsorptive Bindung diskutiert. Auch wirken Ionenaustauscher als Adsorptions- und Kolloidsiebe. Neben Beispielen, die durch einfache mechanische Siebwirkung erklärt werden können, gibt es solche, welche die Ionenaustauscher als mit Kraftfeldern ausgestattete Räume siebe charakterisieren.

Weiterhin wurden Reaktionen an und auf Ionenaustauschern behandelt; Nachreaktionen, Komplexbildung, Ladungseffekte und ähnliche Erscheinungen. An neuem Versuchsmaterial wurde u. a. auch eine Konzentrationsanomalie aufgeklärt, die bei Konkurrenz

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 612 [1954]; 67, 761 [1955] sowie V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By u. J. Würsch, Helv. chim. Acta 38, 1095 [1955].

<sup>2)</sup> Nichtveröffentl. Versuche von H. J. Urech.

<sup>3)</sup> Nichtveröffentl. Versuche von S. Borčić; vgl. dazu R. Heck u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 38, 1541 [1955].