

H. WEGNER, Berlin: *Die ionenaustauschenden Eigenschaften der Kartoffelstärken.*

Es interessierte besonders, wie weit die bekannten Ionenaustauscher-Eigenschaften der Kartoffelstärke von dem unterschiedlichen Calcium- und Magnesium-Gehalt des Betriebswassers beeinflußt werden. Voraussetzung für die systematische Untersuchung war eine Methode zur schnellen Bestimmung des in der Stärke enthaltenen Calciums und Magnesiums ohne vorhergehende Veraschung. Dies war in einfacher Weise möglich durch Aufschämmung von 10 g Stärke in 100 ml 1 proz. Kaliumchlorid-Lösung und komplexometrische Titration des in Freiheit gesetzten Calciums und Magnesiums mit einer Normallösung von Äthylendiamintetraessigsäurem Natrium („Titriplex“-Lösung bzw. „Komplexon“-Lösung). Der erhaltene Zahlenwert mg Calciumoxyd + Magnesiumoxyd bezogen auf 100 g Stärketrockensubstanz wird in Aulehnung an den Härtebegriff des Wassers als Härtewert „HW“ der Stärke bezeichnet. Der Härtewert der aus verschiedenen Betrieben stammenden Kartoffelstärke ist direkt von der Härte des Betriebswassers abhängig. Eine besondere Rolle spielte daher der Gehalt des Betriebswassers an Bicarbonaten, da Carbonate den Austausch der Härtebildner begünstigen. Reine carbonat-freie Calcium- und Magnesium-Modellwässer ergaben unter gleichen Versuchsbedingungen geringere Härtewerte. Da die Phosphorsäure der Stärke beim Kationenaustausch als funktionelle Gruppe wirkt, ergaben sich die höchsten Härtewerte bei hartem Betriebswasser und phosphorsäure-reichen Stärken. Die betriebsübliche Schwefelung des Wassers und die dadurch bewirkte Verschiebung des pH-Wertes verringerte den Härtewert der Stärke beträchtlich im Vergleich zu ungeschwefeltem Wasser. Ein hoher Härtewert der Stärke setzte die Viscosität und Ergiebigkeit stark herab. Bei Stärken mit hohem Härtewert konnte der Aschegehalt soweit erhöht werden, daß er die nach den geltenden Gütevorschriften festgesetzten Grenzen überschritt, ohne daß dieser höhere Aschegehalt als Verunreinigung angesehen werden kann. Auch die Transparenz von Stärkekleistern wurde durch einen hohen Härtewert der verwendeten Stärke meßbar beeinträchtigt.

G. SPICHER, Detmold: *Die Mikroflora der Weizenstärke in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen.*

Weizenstärken mit einem mittleren Wassergehalt von 12,0 % und einem mittleren Keimgehalt von 6850 Schimmelpilzen, 13000 mesophilen und 938 thermophilen Bakterien sowie 109 mesophilen und 30 thermophilen Sporenbildern je g wurden bei 20, 25 und 30 °C sowie relativen Luftfeuchtigkeiten von 65, 70, 80, 90 und 100 % bis zu 50 Tage gelagert. Die Zahl der mesophilen Bakterien änderte sich nur dann, wenn die Temperatur 25 °C betrug und die relative Luftfeuchtigkeit mindestens 90 % ausmachte. Bezuglich der thermophilen Bakterien konnten weder bei 20, 25 und 30 °C noch bei relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 65 und 100 % irgendwelche merklichen Verschiebungen in der Keimzahl ermittelt werden. Sowohl die mesophilen als auch die thermophilen Sporenbildner glichen in ihrem Verhalten bei den verschiedenen Versuchsbedingungen, weitgehend den sporenlosen Formen. Für die Schimmelpilzflora ergaben sich Entwicklungsmöglichkeiten über den gesamten Temperaturbereich zwischen 20 und 30 °C, und zwar nicht nur bei extrem hohen Luftfeuchtigkeiten, sondern selbst zwischen 70 und 80 %. Bei der Lagerung von Stärke wird daher in erster Linie auf die Schimmelpilzflora zu achten sein. Weitere Versuche zeigten, daß bei Zusatz von Wasser im Verhältnis 1:0,6, 1:0,8 und

1:1 in weiten Temperaturgrenzen (20–55 °C) für die mesophile und thermophile Bakterienflora der Stärke äußerst günstige Entwicklungsmöglichkeiten gegeben sind.

S. WINKLER, Berlin: *Strukturviscositätsmessungen von Stärke und ihren Abbauprodukten mit der Viskowaage.*

Die Strukturviscosität konnte nur bei einer sehr schonenden Herstellungsmethode für die Kleisterbildung (modifizierte Wolfse Methode) und Einhaltung einer ganz bestimmten Meßtechnik, der Pendelmessung, an der Viskowaage exakt und reproduzierbar gemessen werden. Die Viscosität von Stärkekleistern wird durch vorhandene Kationen und Anionen, bes. Calcium und CO₂, sehr stark beeinflußt, während die Strukturviscosität sich gegen chemische Reagenzien als wesentlich beständiger erwies. Auf Fließkurven hoch- und niedrigviscoser Stärken wurde ein klares Bild des Gesamtverlaufes der Strukturviscosität gezeigt, die sich weitgehend als Hyperbel darstellen ließ. An schwach-, mittel- und dickkochenden Dextrinen wurde mit Hilfe von Kurvenbildern die Nachdickung (wachsende Viscosität und wachsende Strukturviscosität) in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt, besonders war der Übergang vom strukturviscositätslosen Zugang bis zur beginnenden Strukturviscosität genau verfolgbar. Der Verlauf des Kurvenbildes entsprach bei Dextrinen weitgehend demjenigen der Kartoffelstärken. Ferner wurden Viscosität und die Strukturviscosität von Stärken und Stärkederivaten wie Ultraamylopektin, Amylose und Amylopektin in einem nicht wäßrigen und neutralen Lösungsmittel (Dimethylsulfoxid) im Vergleich zu denen der wäßrigen Lösungen gezeigt. Sirupe zeigten an der Viskowaage keine Strukturviscosität. Die Ionenaustanscherfunktion der Stärke konnte mit Hilfe von Viscositätsmessungen quantitativ sehr genau verfolgt und durch Ionenaustausch hochviscose Stärken hergestellt und untersucht werden, deren Ergiebigkeit Höchstwerte von 900 % bis 950 % erreichten. Als praktisches Ergebnis der Messungen wurde das Auffinden der „zellreinen Kartoffelstärke“ genannt, deren Eigenschaften durch genaue Viscositätsmessungen gefunden wurden. Zum Unterschied von nativen Stärken sind sie nur unter besonderen Bedingungen, wie Ausschluß des Kontaktes der Stärke mit dem Zellsaft durch Reiben der Kartoffel unter Wasser gewinnbar. Ihre Viscosität wurde bereits durch den Zellsaft der Kartoffel beziehungsweise des Kartoffelreisbels sehr wesentlich verändert, so daß die Viscosität bzw. die Ergiebigkeit von Kartoffelstärken nicht nur durch das Betriebswasser der Stärkefabriken, sondern bereits durch den Kontakt der Stärke mit dem Reisbel, also bereits am Anfang des technischen Herstellungsprozesses bestimmt wird. Mit der Änderung der Viscosität der zellreinen Stärke war jedoch keine Änderung der Strukturviscosität verbunden.

O. J. BORUD, Lillehammer (Norwegen): *Der Einfluß der Kohlenhydrat-Konzentration auf den Eiweißabbau bei der sauren Stärkehydrolyse.*

Untersucht wurden Hydrolysate aus Maistrockenstärke, Kartoffeltrockenstärke und Trockenstärke aus Süßkartoffeln. Die Versuche ergaben: 1. Die im Saft gelösten Mengen von α -Amino-Stickstoff sind bei Hydrolyse von dünnen Stärkesuspensionen erheblich höher als bei Hydrolyse von konzentrierten Stärkesuspensionen. – 2. Der verbleibende Eiweißgehalt ändert sich wenig mit der Konzentration der Stärkesuspension, ist aber höher bei niedrigeren Konzentrationen. – 3. Der α -Amino-Stickstoff läßt sich durch Aktivkohle schwerer entfernen als der Gesamtstickstoff. [VB 938]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Südwestdeutschland, Weinheim, 26.–27. April 1957

F. LAMPRECHT, Ingelheim: *Über die Entstehung von Farbflecken im Brot.*

Infolge der besseren Bearbeitung des Getreides ist heute der Gehalt an Unkrautsamen im Getreide und damit im Mehl wesentlich geringer als früher. Auch führt ein Besatz von Unkrautsamen wie etwa Wachtelweizen, Kornrade, Klappertopf u. a. meist erst bei erheblichem Besatz zu deutlichen Färbungen. Der Nachweis der Färbung durch Unkrautsamen, und zwar vorwiegend durch Schalenreste ist erst erbracht, wenn auch zugleich der mikroskopische Nachweis geführt ist; dies gilt vor allem für Wachtelweizen. Auffallend leuchtende, violette, blaue oder grüne Flecken können meist auf kleinste Teilehen von Kopierstift zurückgeführt werden. Besonders gefährlich sind mit Methylviolett gefärbte Kopierstifte, aber auch mit dem unschädlichen Methylenblau gefärbte Kopierstifte sollten aus hygienischen Gründen im Lebensmittelbetrieb nicht verwendet werden.

Aussprache:

W. Diemair, Frankfurt: Die Alkohol-Salzsäure-Reaktion ist für Anthocyane ziemlich typisch; welche Farbstoffe sind im Wachtel-

weizen? – Stahl, Mainz: Es handelt sich um Aucubin – früher Rhinanthin, vgl. P. Karrer und H. Schmid 1946 – ein β -Oxyfuranglucosid, das mit Salzsäure-Alkohol die Blaufärbung gibt. Mit p-Dimethylamino-benzaldehyd läßt sich nach eigenen Versuchen¹) ein empfindlicherer Nachweis führen. Aucubin ist leicht zersetzblich und ist daher in älterem Samen oft nicht mehr nachweisbar.

H. SPERLICH, Stuttgart: *Zum toxikologischen Nachweis von Pflanzenschutzmitteln.*

Die Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen ist brauchbar. Zum Nachweis von insektiziden Thiophosphorsäure-estern wird das Papier (Schleicher und Schüll 2043 b) mit einem fetten Öl in 10 Vol.-proz. Lösung imprägniert. Als Fließmittel dient 70 Vol.-proz. bei Systox und Meta-Systox 10 Vol.-proz. Methanol. Nitrophenol-Verbindungen werden mit der etwas abgeänderten Averell-Norris-Reaktion sichtbar gemacht. Besprühen mit Titantrichlorid, Trocknen, Aufhängen in Salzsäure-Atmosphäre; anschließend Diazotieren in Anlehnung an S. I. Burmissrow (1939) in der Gasphase mit Äthylnitrit und Besprühen mit Naphthyl-

¹) E. Stahl, Dtsch. Apotheker-Ztg. 93, 197 [1954].

äthylenendiämin-hydrochlorid. Nach einigen Stunden entwickeln sich die Azofarbstoffe. Bekannte Nachweisreaktionen dienen zur weiteren Identifizierung.

Nach Bedämpfen mit Ammoniak gibt Posatan im UV-Licht zwei blaue Flecken. Systox-Verbindungen erscheinen als gelbe Flecken nach Besprühen mit 0,1 proz. Lösung von Palladium(II)-chlorid. Durch Reduktion des komplex gebundenen Palladiums mit Titantrichlorid oder Einhängen in Leuchtgasatmosphäre läßt sich die Kontrastwirkung erhöhen. Weniger empfindlich ist die Behandlung mit Kobaltnitrat-Lösung und anschließendem Besprühen mit 0,5 n Natronlauge: es entstehen rotbraune Flecken.

E. STAHL, Mainz: Eine neue Methode zur Chromatographie.

Als Mikromethode ist die Chromatographie auf dünnen Silicium-dioxyd-Schichten brauchbar. Auf Glasstreifen wird mit einer elektrisch getriebenen Maschine rasch in dünner Schicht Silicium-dioxyd aufgetragen. Die Glasstreifen werden aufrecht in Standzylinder gestellt und es wird aufsteigend chromatographiert. Am Beispiel Orangenöl ließen sich Unterschiede zwischen verschiedenen Handelsqualitäten und Provenienzen zeigen. Es gelang auch erstmals den Inhalt einzelner Oldrüsen zu trennen und mit durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Ölen zu vergleichen. Diese „Dünnschichtchromatographie“ erwies sich besonders günstig hinsichtlich hoher Trennschärfe und geringer Fleckengröße. Die getrennten Substanzen können ohne Beschädigung der Trägerschicht mit den aggressivsten Reagentien behaucht werden. Der Nachweis von ungesättigten Verbindungen mit dem Fluorescein-Brom-Test ist möglich. Kurze Laufzeiten und der geringe Platzbedarf wurden erwähnt. — Zur raschen Ermittlung des optimalen Entwicklergemisches wurde eine Mikrorundfiltertechnik an Farbaufnahmen gezeigt.

Aussprache:

Vortr.: Silicium-Dioxyd hat sich unter verschiedenen Absorptionsmassen als das beste Material erwiesen, poröses Glas ist ungünstig, Spiegelglas eignet sich gut für manuelles Auftragen der Schicht²⁾.

— *Eisenbrand*, Saarbrücken: Welche Rolle spielt die reine Diffusion bei dieser Methode? — *Vortr.*: Da die Fleckengröße während der Chromatographie auf „schnellaufenden Schichten“ relativ klein bleibt, auf „langsam laufenden Schichten“ dagegen wesentlich größer wird, ist zu vermuten, daß die reine Diffusion bei den geforderten „schnellaufenden Schichten“ eine untergeordnete Rolle spielt.

W. DIEMAIR, Frankfurt: Zur Frage der Glycerin-Bestimmung.

Differenzen in Ergebnissen nach der modifizierten Perjodat-Methode veranlaßten den Vortr. zur Nachprüfung. Die Verwendung von Kaliumperjodat verschiedener Hersteller führte bei stark unterschiedlichen Blindwerten und pH-Werten des Perjodats zu erheblichen Abweichungen; es wurden im gleichen Untersuchungsmaterial (Hautereme) Glycerin-Gehalte von etwa 13–21 % gefunden. Kontrollversuche mit einer Glycerin-Lösung aus Glycerin DAB VI 85 proz. ergaben bei Einhalten der vorgeschriebenen DGF-Bedingungen 64,6 % statt 85 % Glycerin.

Die Ungenauigkeit konnte auf äußere Faktoren zurückgeführt werden: pH-Abhängigkeit, Konzentrationsabhängigkeit, Abhängigkeit von der Einwirkungszeit, der Pufferung und der Komplexbildung, die ihrerseits wiederum von Einfluß ist auf den pH-Wert, die Konzentration und die Dissoziation; schließlich spielte die Komplexbildung nicht nur der Säuren und Salze untereinander, sondern auch mit den Puffersubstanzen eine Rolle. Die Ungenauigkeit der Perjodat-Oxydation beruht weiterhin darauf, daß Perjodsäure in verschiedenen Formen auftritt, wobei sich in der Lösung Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Ionen bei unterschiedlicher Beständigkeit der Komplexe einstellen; damit ist ein verschiedenes Reaktionsvermögen gegeben. Möglichst genau gleiche Versuchsbedingungen sind daher zu fordern.

Wichtig, aber am schwersten ist die Herstellung einer pufferfreien Lösung, da das unter standardisierten Bedingungen jeweils vorliegende Komplexion wieder mit den als Puffer wirkenden natürlichen Bestandteilen der Analysensubstanz reagieren und dann unterschiedliches Reaktionsvermögen zeigen kann.

Auf die Unsicherheit der Methode durch die Abhängigkeit vom jeweiligen Perjodat des Handels wird in den DGF-Einheitsmethoden nicht aufmerksam gemacht. — Die DGF-Einheitsmethode E-III 3 b (55) enthält Seite 3 in der Berechnung des Glycerin-Gehaltes einen Druckfehler. Die Zahl 0,230 muß durch 4,60 ersetzt (1 ml n/10 Na₂S₂O₈ = 2,3 mg Glycerin) und die Buchstaben a und b müssen vertauscht werden:

Aussprache:

Berth, Darmstadt, wies auf eine modifizierte Perjodat-Methode hin, bei der die entstandene Ameisensäure, alkalimetrisch bestimmt wird. Diese Methode ist spezifisch für Glycerin, erfaßt Glykole nicht und vermeidet die Störungen. — *Bergner*, Stuttgart: Es besteht die Möglichkeit einer papierchromatographischen Mikrobestimmung des Glycerins. Nach Trennung des Glycerins wird ausgewaschen, mit Perjodsäure oxydiert und kolorimetrisch der entstandene Formaldehyd mit Chromotropsäure nach *Bremenis* bestimmt. Das Verfahren wird demnächst veröffentlicht.

²⁾ *E. Stahl*, Pharmazie 11, 633 [1956].

R. KÖHLER, Düsseldorf: *Alginsäure und ihre Derivate*.

Für die technische Gewinnung der in allen Braunalgen vorkommenden Alginsäure eignen sich nur die an ozeanischen Küsten wachsenden Laminarien. Neben den zu einer langen Kette verbundenen Manuronsäure-Resten findet sich in der Alginsäure auch noch die nur in der Konfiguration am C-Atom 5 von der Manuronsäure abweichende Guluronsäure. Die industriell vielfach als Verdickungsmittel verwendete Alginsäure besitzt die Fähigkeit unter bestimmten Bedingungen bei Gegenwart von Ca-Ionen irreversible Gallerten zu bilden. Durch Umsetzung der freien Alginsäure mit Epoxyden entstehen Glykolester. Der Algin-propylen-glykolester wird als Dispergierungsmittel und Schutzkolloid technisch verwertet. Reversible Gallerten bilden auch die Amide der Alginsäure.

Aussprache:

E. Benk, Reutlingen: Alginsäure-propylen-glykolester soll in USA zum Stabilisieren der Trübung in naturtrüben Fruchtsäften und Fruchtsaftgetränken verwendet werden. Läßt sich dieser Ester wie Pektin kalt verseifen, um ihn nachzuweisen zu können? — *Vortr.*: Alginsäureester sind meist leicht spaltbar, also dürfte auch hier eine Aufspaltung bei geeignetem Vorgehen zu erwarten sein. — *R. Wahl*, Forchheim: Nach englischen Arbeiten soll reine Alginsäure gewonnen werden können, wenn man das Rohmaterial mit Methanol reinigt oder mit Sulfit bleicht. — *Vortr.*: Acetylierte und nitrierte Derivate wurden zwar hergestellt; sie sind aber nicht von Interesse.

G. HEROLD, Kassel-Harleshausen: *Rechtsfragen zur Herstellung von Butter und Sahne*.

Die Verarbeitung von sog. Rückgabebutter, d. h. an die Molkerei zurückgegebener Butter, bei der nach Auflösen der Butter in heißem Wasser oder Magermilch und Zentrifugieren das gewonnene rahmähnliche Erzeugnis, dem Butterungsrahm wieder zugesetzt wurde, ist als Nachmachung des Rahmes wie der Butter abzulehnen; ebenso der Zusatz dieses rahmähnlichen Erzeugnisses zu Schlagsrahm zum Strecken des knappen Vorrats. Schwierig zu beurteilen, und von dem rechtlichen Standpunkt aus nicht immer abzulehnen, ist der Zusatz von Trockenmagermilchpulver zu Joghurt, saurer Sahne und Schlagsrahm. Ebenso kritisch vom hygienischen wie wirtschaftlichen Standpunkt aus ist die Zurücknahme nicht verkaufter Milch durch die Molkerei. Eine gesetzliche Regelung wäre dringend erforderlich.

R. GRAU und *A. MIRNA*, Kulmbach: *Über eine Nitrat-Nitrit-Bestimmung in Fleischwaren* (vorgetr. von *A. Mirna*).

Mit Grießschem Reagens wird das Nitrit direkt, das Nitrat nach Reduktion mit einem Cadmium-Reduktionsmittel bestimmt. Zur Nitrat-Bestimmung wird die heiße borax-alkalische Aufschämmung mit Carrez II gefällt. Im klaren Filtrat wird das Nitrit vor der Nitrat-Reduktion mit Methanol-Salzsäure verestert. Die vielfach üblichen Zerstörungsmittel für salpetrige Säure wie Natriumazid, Amidosulfonsäure und Harnstoff stören die Reduktion des Nitrates. Die quantitative Auswertung geschieht photometrisch mit Hilfe einer Eichkurve. Bei Konzentrationen von 5–50 mg% beträgt die Genauigkeit 3–5 %. Lösliche Aminosäuren, Trockenstärkesirup und Kochsalz in den üblichen Konzentrationen beeinflussen die Reaktion nicht.

Aussprache:

B. Trinczek, Nürnberg: In welcher Größenordnung liegen die auf die Auswirkung der Rauchgase bei Heißräucherung zurückgehenden Nitrit-Werte der Würste? — *A. Mirna*, Kulmbach: Da einerseits der Nitrit-Gehalt der Räuchergase stark schwankt und andererseits die Aufnahme u. a. vom Darmmaterial abhängig ist, sind genaue Angaben schwierig; für Würste werden Untersuchungen noch ausgeführt; im Heißrauch fanden wir beispielsweise:

Nitrit 0,0004 mg/l Gas ber. als NaNO₂
Nitrat 0,001 mg/l ber. als KNO₃
in Kaitrauch kein Nitrit und nur Spuren Nitrat.

C. WILHELM, Mannheim: *Mißbrauch mit Diätsalz*.

Bei der Untersuchung von Diätwürsten, d. h. Würsten, die ihrer Zusammensetzung nach als Schonkost bei verschiedenen Krankheiten dienen sollten, stellte sich heraus, daß bei der Herstellung der Wurst völlig kritiklos und ohne Sachkenntnis verschiedenartige Diätsalze verwendet wurden. Es ist zu fordern, daß die Zugabe der speziellen Diätsalze sachgemäß vorgenommen wird und die Diät-lebensmittel eindeutig gekennzeichnet werden (fettarm, kochsalzarm usw.). Die Untersuchung der Diätwürste zeigte, daß hier mehr als sonst mit verbotenen Stoffen, z. B. Phosphat, Farbstoffen usw. gearbeitet wurde.

F. LAMPRECHT, Ingelheim: *Die quantitative Bestimmung von Kaliumbromat in Weizenmehl nach der AOAC-Standard-Methode*.

In USA ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kaliumbromat in Mehl ausgearbeitet und zur Aufnahme in die „Methods of Analysis“ vorgeschlagen worden³⁾. Kontrollversuche

³⁾ Vgl. *Lewis H. McRoberts*, Food and Drug Administr. Department of Health, Education and Welfare, San Francisco 2, Calif. Associate Referee, J. Assoc. Official Agr. Chemists 39, Nr. 3, 664–670 [1956].

des Vortr. ergaben eine gute Übereinstimmung mit den amerikanischen Untersuchungen; das zugesetzte Kaliumbromat wurde in ausreichender Menge wiedergefunden. — Nach gleichmäßiger Verteilen von 50 g Mehl in Zinksulfat-Lösung und Zugeben von Natronlauge wird filtriert. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zugeben von Kaliumjodid, einem Tropfen Ammonmolybdat-Lösung als Reaktionsbeschleuniger und Natriumthiosulfat im Überschuß wird nach Zusatz von Stärkelösung mit Kaliumjodat aus einer Mikrobürette zurücktitriert. Der Titrationswert wird auf Kaliumbromat umgerechnet und mit dem getrennt ermittelten Recovery-Faktor — Quotient aus zugesetztem Bromat: wiedergefundenem Bromat — multipliziert.

A. BÄURLE, Karlsruhe: *Glutaminsäure in den Lebensmitteln und im Lebensmittelrecht.*

Glutaminsäure dient bei der Lebensmittelherstellung der geschmacklichen Verbesserung der Lebensmittel. Die Zusätze sind dementsprechend mit 0,05–0,3 % niedrig. Glutaminsäure — meist in Form des Mononatrium-Glutaminates zugesetzt — rundet den Geschmack eines Lebensmittels ab oder verstärkt ihn. Es ist nicht möglich, einen beginnenden Verderb damit zu verdecken. Lebensmittel mit saurem oder säuerlichem Geschmack (Molkereiprodukte) vertragen einen Glutaminsäure-Zusatz geschmacklich nicht; Fette und Öle setzen die abrundende Wirkung der Glutaminsäure herab; sie ist somit z. B. ungeeignet für die Margarineherstellung.

Nach Ansicht des Vortr. sind lebensmittelrechtlich nur bedingt Einwendungen bei der Verwendung von Glutaminsäure zu machen. Wenn fremde Zusätze überhaupt verboten sind — z. B. nach

dem Milchgesetz — kann Glutaminsäure nicht angewendet werden. Schwierig wird die Frage bei dem Zusatz zu Wurst, da Glutaminsäure nach der Verordnung über unzulässige Zusätze vom 30. 10. 1940 als organische Säure nicht zugelassen und auch nicht als Ausnahme aufgeführt ist. Damals jedoch war Glutaminsäure in ihrer Wirkung bei Lebensmitteln auch noch nicht bekannt und andererseits sollte die Verordnung vor allem den Zusatz von Konservierungsmitteln verhindern. Es wäre eine gesetzliche Änderung der Verordnung anzustreben; z. Zt. ist der Zusatz von Glutaminsäure zu Fleischwaren nur auf Grund einer Ausnahmegenehmigung möglich.

E. BENK, Reutlingen: *Bromierte Öle in Limonaden.*

Es konnte nachgewiesen werden, daß in der Trübung einer aus dem Ausland eingeführten Limonade mit Orangengeschmack bzw. in dem zugehörigen Grundstoff ein bromiertes, fettes Öl mit einem Brom-Gehalt von 3,31 % enthalten war. Nach Beobachtungen des Vortr. lassen sich zwar bromierte Öle mit einer Zuckerlösung gleichen spezifischen Gewichts so mischen, daß eine dauerhafte Trübung entsteht; in Limonadengrundstoffen ist dies dagegen auch mit Emulgiermaschinen nicht möglich, sondern nur mit Hilfe von Emulgatoren. Bromierte Öle werden nach Högl ätherischen Ölen zugesetzt, um diese schwerer zu machen und um ein „Aufrahmen“ in alkoholfreien Getränken zu verhindern; auf diese Weise entsteht eine künstliche Trübung. Im Ausland werden hierfür besonders arabisches Gummi, Tragant und Polyäthylenglykol-monostearat verwendet. Bromierte Öle sind als Arzneimittel bekannt. Bromierte Öle sind lebensmittelrechtlich in Deutschland als Fälschungsmittel anzusehen und sie sind ebenso wie die zugesetzten Emulgatoren verboten.

[VB 932]

Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft

am 1. Juni 1957 in Kassel

Aus den Vorträgen:

V. TOMÁNEK, Kladno (Tschechoslowakei): *Hochtonerdehaltige nordböhmische Schiefertone. Rohstoffe zur Erzeugung hochwertiger Schamotte.*

Beim Abbau der Kohlevorkommen in Nordböhmen stieß man auf Schieferton eigenartiger mineralogischer Zusammensetzung. Auffällig ist der relativ hohe TiO_2 -Gehalt (5–7 %), der die Herstellung einer guten Schamotte verhindert. Der Schieferton befindet sich im Liegenden des Kohlevorkommens, sieht hellgrau aus, enthält etwas Eisenhydroxyd, Siderit, Pyrit und besitzt einen muschelartigen Bruch. Ihn durchziehen einige sehr dünne Kohleschichten. DTA-Untersuchungen deuten auf Gehalte an Hydrargillit, Limonit und Kaolinit hin. Im Rahmen großtechnischer Versuche wurde er wie ein mittelböhmischer Schieferton zu Schamotte verarbeitet. Beim Brennen im Drehofen dekrepitierte das Material sehr stark. Der Kegelfallpunkt nach Seger lag bei SK 34/35. Die Prüfung der Druckfeuerbeständigkeit ergab einen t_a -Punkt bei 1455 °C und einen t_g -Punkt bei 1640 °C, die Druckfestigkeit betrug dagegen nur 119 kg/cm². Die Eigenschaften des Fertigproduktes sollen im Rahmen einer Neuanlage verbessert werden.

Aussprache:

An der Diskussion beteiligten sich Dietzel, Haase, Klasse, Zapp und Radczewski. Es wurden folgende Fragen geklärt: Der Alkaligehalt des nordböhmischen Schiefertons beträgt 0,5 bis 0,7 %. Das Titan liegt als Anatas gebunden vor. Die Brennatsphäre hat einen großen Einfluß auf seine Wertigkeitsstufe und damit die weiteren Auswirkungen des Titan-Gehalts. Es ist förderlich, das Eisen in Fe_3O_4 überzuführen, damit es dann magnetisch abgetrennt werden kann. Der Eisengehalt kann bei Zutritt von CO und dessen Reduktion zu Kohlenstoff, der bekanntlich zersprengend wirkt, sehr stören. Vortr. erwähnte darauf, daß der selektive Abbau eisenarmer Tonschichten dieser Schwierigkeit aus dem Wege gehen könnte. Es wurde weiter darauf hingewiesen, daß hierbei noch die Porosität eine Rolle spielt, die für das Eindringen von CO in den Stein bestimmt ist.

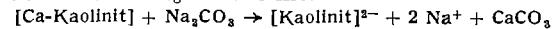
ULRICH HOFMANN, R. FAHN, E. SCHARRE R und **W. CZECH**, Darmstadt: *Untersuchungen über das thixotrope und plastische Verhalten und über die Verflüssigung von Kaolin.*

Vortr. und seine Mitarbeiter haben in den letzten 6 Jahren viele Methoden und Materialien geprüft, um einer Klärung der Plastizität näher zu kommen. Man hat vor allem nach den Methoden nach Zschokke-Rosenow-Linseis und Pfefferkorn gearbeitet. Deformationsdruck und Wassergehalt wurden zueinander in Beziehung gesetzt und dabei festgestellt, daß die Zerreißfestigkeit und der Deformationsdruck von grobem über mittlerem und feinem Kaolin zum Ton bis zum Halloysit stetig ansteigen, gleicher Wassergehalt vorausgesetzt. — Das Austauschvermögen, die Raumerfüllung und Trockenbiegefestigkeit von grobem bis zu feinem Ton, Na-Glimmer von Sarospatak, Bentonit, Halloysit zeigen einen parallelen Kurvenverlauf mit einem Maximum bei Bentonit. — Die Prüfung der

Trockenbiegefestigkeit wurde an gezogenen Stäben vorgenommen, die Ergebnisse zeigten nur geringe Streuung.

Für Na-Kaolinit wurde auf Grund dieser Ergebnisse eine andere Anordnung der Teilchen zueinander angenommen als beim Ca-Kaolinit. Ersterer zeigt eine durchgängige parallele Lagerung aller Teilchen, in der zweiten besteht nur die äußere dünne Schicht aus parallel gelagerten Teilchen, im Inneren dagegen herrscht eine regellose Anordnung.

Die weiteren Ausführungen befaßten sich mit der Verflüssigung. Für die Thixotropie wurde das Winklersche Maß als Kriterium angesetzt. Die Ursache für die Verflüssigung sind die Reaktionen nach Gleichungen dieser Art:



Ca-beladene Kaolinite sind nicht so plastisch wie Na-beladene. Das wird dadurch erklärt, daß sich beim erstenen eine Anzahl zweibindiger Ca-Ionen zwischen zwei Kaolinitplättchen legen und diese gewissermaßen „vernähen“.

Ergebnisse: 1. Das Linseis-Gerät ist zur Messung der Plastizität geeignet. — 2. Die Trockenbiegefestigkeit geht mit dem Volumen an Feststoff parallel. — 3. Die Umwandlung von Ca-Kaolinit ist die Grundreaktion der Verflüssigung.

O. W. FLOERKE, Würzburg: *Das Ausdehnungsverhalten von Cristobalit und seine Bedeutung für die quantitative Röntgenanalyse der Kieselsäureminerale.*

Vortr. besprach die Röntgenuntersuchungen und das Ausdehnungsverhalten von Cristobalit und teilte neue Ergebnisse mit. Das Auftreten der Hysteresisschleife bei der Messung der Ausdehnung bei der Hoch-Tief-Umwandlung wurde als Keimbildungsphänomen erklärt. Je besser der Ordnungsgrad ist, umso breiter ist auch die Hysteresisschleife. Die quantitative Röntgenanalyse wurde auf eine bessere Basis gestellt: Es wurden Cristobalite mit definiertem Unordnungsgrad hergestellt. Durch die Messung der Ausdehnung gelangte man zu einer zuverlässigen Abschätzung des Ordnungsstandes und damit zu einer neuen sicheren Grundlage für die Ausführung von quantitativen Röntgenanalysen des Cristobalitanteils der Minerale als es bisher möglich war.

Aussprache:

Dietzel wies in der Diskussion auf die Bedeutung der Arbeit für die Bestimmung des Mineralgehaltes von Silikasteinen hin. Haase fragte, wo die Glasphase bei der Röntgenanalyse gefunden wurde. — Flörke und Dietzel antworteten, daß keine Glasphase gefunden wurde. Die früher gefundene Glasphase + Cristobalit sind in Wirklichkeit nur fehlgeordneter Cristobalit.

G. ZIEGLER, Aachen: *Thermochemische Untersuchungen über die Montmorillonit-Dehydratation.*

Untersuchungen über die Dehydratation des Montmorillonits führen nur durch Direktkalorimetrie bzw. dynamische Differenzkalorimetrie zu quantitativen energetischen Aussagen. Während die