

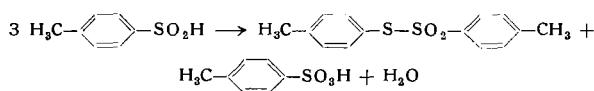
Auflösungsvorgang kontrollierende Grenzschicht molekulargewichtsabhängig. Das ergibt eine besonders gute Möglichkeit, besonders im Molkulargewichtsbereich von 10000–40000, der an sich sehr schwer zugänglich ist, eine relative Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen, wenn die funktionellen Zusammenhänge zwischen der Auflösung und dem Molekulargewicht an Hand von Eichmessungen geklärt sind. An der Glastemperatur der Polymeren zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit den gleichen Knick wie die Volumen-Temperatur-Kurven, die Übergangstemperatur stimmt mit der volumetrisch bestimmten überein.

*ADOLF WAGNER*, Stuttgart: Beiträge zum Wirkungsmechanismus der Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren.

Zur näheren Bestimmung der radikalliefernden Vorgänge bei der Polymerisationsauslösung mit Sulfinsäuren wurde ihr Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In Solventien, die keine Hydroxyl-Gruppen enthalten, wird p-Toluolsulfinsäure unter Sauerstoff verhältnismäßig schnell zur p-Toluolsulfonsäure autoxydiert.

In Alkoholen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend geringer, und es wird bei der Autoxydation eine Kettenreaktion ausgelöst, die zur Oxydation des Lösungsmittels führt. Es stellt sich ein Veresterungsgleichgewicht ein, das die effektive Sulfinsäure-Konzentration erniedrigt.

Unter Stickstoff sind die alkoholischen Lösungen von p-Toluolsulfinsäure, wenn vom Veresterungsgleichgewicht abgesehen wird, stabil. Wird p-Toluolsulfinsäure dagegen in Solventien, die keine Hydroxyl-Gruppen enthalten, gelöst oder aufgeschlämmt, so disproportioniert sie



Die Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion ist nicht viel geringer als die der Autoxydation.

Bei der Polymerisationsauslösung mit p-Toluolsulfinsäure in Methacrylsäure-methylester sind wieder zwei Reaktionen zu unterscheiden. Die Polymerisation in Gegenwart von Luft, bei der die Startradikale im Verlauf der Autoxydation der Sulfinsäure gebildet werden dürfen, verläuft schneller als die unter Stickstoff. Sie wird stark durch Cokatalysatoren ( $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Hydrochinon usw.) beeinflußt. Bei der Cokatalyse mit Chlorid-Ionen wird Halogen in das Polymere eingebaut. Die Polymerisation unter Stickstoff dürfte durch Radikale ausgelöst werden, die bei der Disproportionierung entstehen. Sie wird durch Cokatalysatoren nur unwesentlich beeinflußt.

*G. REHAGE*, Aachen: Der Einfluß guter und schlechter Lösungsmittel auf die Eigenschaften hochmolekularer Lösungen.

Aus der Phasenstabilitätsbedingung für eine binäre Mischphase läßt sich ein allgemeines Kriterium für die „Güte“ eines Lösungsmittels in hochmolekularen Lösungen ableiten. Aus dem Kriterium folgt außer früher mitgeteilten Ergebnissen<sup>60)</sup>, daß der maximale Quellungsgrad bei der Quellung hauptvalenzmäßig vernetzter Polymerisate in guten Lösungsmitteln größer ist als in schlechten. Ferner läßt sich zeigen, daß gute Lösungsmittel einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen als schlechte. Daraus folgt, daß Auflösungs- und Quellungsgeschwindigkeit um so größer sind, je besser das Lösungsmittel ist. Experimentell findet man, daß der Grenzwert der „Aktivierungsenergie der Viscosität“ für unendliche Verdünnung mit der Güte des Lösungsmittels zunimmt.

*ROLF C. SCHULZ*, Mainz: Polymere des Acroleins<sup>61)</sup>.

*O. LORENZ* und *E. ECHTE*, Hannover: Die Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercapto-benzothiazol (vorgetr. von *O. Lorenz*).

Die Untersuchung der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercapto-benzothiazol, Zinkstearat und Zinkoxyd ergab u. a.: Sowohl die Abnahme des unbundenen Schwefels als auch die Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung mit der Vulkanisationszeit, die als ein Maß für die Vernetzungsreaktion anzusehen ist, verlaufen nach 1. Ordnung. Schwefel-Abnahme und Vernetzungsreaktion sind keine geschwindigkeitsgleichen Vorgänge. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Schwefel-Abnahme  $k_1^S$  und der reziproken Gleichgewichtsquellung  $k_1^Q$  berechnet man als Aktivierungsenergien 19,5 bzw. 20,5 kcal/Mol. Bei konstantem Stearat-Gehalt nehmen  $k_1^S$  und  $k_1^Q$  etwa bis zu einem molaren

<sup>60)</sup> *G. Rehage*, Z. Elektrochem. 59, 78 [1955].

<sup>61)</sup> Vgl. *R. C. Schulz*, Kunststoffe 47, 303 [1957].

Mischungsverhältnis von Mercapto-benzothiazol: Zinkstearat = 4:1 zu. Eine Erhöhung des Beschleunigerzusatzes über dieses Verhältnis hinaus bewirkt kein weiteres Ansteigen der Konstanten.  $k_1^S$  ist praktisch unabhängig von der Menge des vorgegebenen Zinkoxyds, dagegen proportional dem Beschleunigergehalt  $[B]_0$  und umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Schwefels  $[S]_0$ .  $k_1^Q$  ist ebenfalls von der Zinkoxyd-Menge unabhängig, dagegen proportional  $[B]_0^{1/2}$  und  $[S]_0^{-1/2}$ . Überschreitet die vorgegebene Menge an Mercapto-benzothiazol das molare Verhältnis Mercapto-benzothiazol: Zinkstearat = 4:1, so ist für  $[B]_0$  diejenige Konzentration an Mercapto-benzothiazol zu setzen, die diesem Verhältnis entspricht. Die Zahl der gebildeten Vernetzungsstellen ist unabhängig von der Menge des Mercapto-benzothiazols und Zinkoxyds, aber proportional  $[S]_0^{1/2}$  bzw.  $[St]_0^{1/2}$ .

*K. UEBERREITER*, *G. SORGE* und *W. RABEL*, Berlin-Dahlem: Die Thermo- und Photopolymerisation von Styrol mit Fluorenoperoxyd.

Bei einer früheren Untersuchung der sensibilisierten und katalysierten Photopolymerisation von Styrol ergab sich, daß die vom Sensibilisator (Neutralrot) aufgenommene Energie nicht auf das gleichzeitig anwesende Benzoylperoxyd übertragen wurde. Neuere Untersuchungen wurden am System Fluorenoperoxyd-Styrol ausgeführt. In dieser Substanz sind die Eigenschaften eines Hydroperoxyds und die eines Sensibilisators in einem Molekülkomplex vereinigt. Es sollte gezeigt werden, ob eine Energieübertragung von der angeregten Farbstoffkomponente (Fluoren) zur Peroxydkomponente (9,9-Bishydroperoxyfluoren) evtl. über die angenommene Wasserstoff-Brücke verlaufen könnte. Die zunächst untersuchte thermische Polymerisation zeigte als Besonderheit eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit kurz nach Reaktionsbeginn und eine überaus starke Übertragungsreaktion auf das Fluorenoperoxyd. Diese auf einen verwickelten Fluorenoperoxyd-Zerfallsmechanismus zurückgeföhrten Effekte mußten bei der Berechnung der Elementarkonstanten aus den Messungen der Photopolymerisation (Methode des rotierenden Sektors) berücksichtigt werden. Es ergaben sich folgende Konstanten für Abbruch- und Wachstumsreaktion:  $k_a = 4 \cdot 10^7 \text{ kg/Mol}\cdot\text{s}$ , bzw.  $k_w = 44 \text{ kg/Mol}\cdot\text{s}$ . Die Startkonstante hat einen 100 mal größeren Wert ( $k_s = 20,5 \text{ kg/Mol}\cdot\text{kv}$ ) als bei der lediglich durch Fluoren sensibilisierten Reaktion. Von den möglichen Sensibilisierungsmechanismen wird damit wahrscheinlich eine direkte Übertragung der von der Fluoren-Komponente aufgenommenen Energie auf das Hydroperoxyd, das dadurch in freie Radikale zerfällt.

### GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

am 7. Oktober 1957

*H. FINCKE*, Köln: Lebensmittelkunde, Lebensmittelrecht und Sprache.

Vortr. zeigte, wie ungleich die Möglichkeit ist, aus den üblichen Benennungen von Lebensmitteln deren stoffliche Zusammensetzung zu erfahren. Hierzu gehört Fachwissen, das von den Verbrauchern nur teilweise erwartet werden kann. Die Lebensmittelkunde benötigt für Ordnungszwecke möglichst klare Benennungen und außerdem Begriffsbestimmungen der Lebensmittelgruppen und der einzelnen Lebensmittel. Der Lebensmittelchemiker hat also zweifach Grund, sich um gute Warenbenennungen und um richtige Begriffsbestimmungen zu bemühen. Um Täuschungen der Verbraucher beim Erwerb von Lebensmitteln zu verhindern, verlangt das Lebensmittelgesetz die Vermeidung irreführender Bezeichnungen, nicht jedoch in jedem Falle Aufklärung über die Art des Lebensmittels; die Kennzeichnungsverordnung verlangt dagegen bei einzelnen Lebensmittelarten die Angabe ihrer handelsüblichen Benennung. Für bestimmte Fälle verlangt das Lebensmittelgesetz die Kenntlichmachung vom Käufer nicht erwarteter Umstände. Der Wortlaut von Gesetzen und Verordnungen muß eingehend hinsichtlich der Begriffe als auch des Inhaltes geprüft werden, suchen doch zuweilen Rechtsvorschriften zu irreführenden Angaben zu zwingen.

am 8. Oktober 1957

*U. FREIMUTH*, Dresden: Untersuchungen über das Verhalten der Molkenproteine beim Erhitzen.

Ausgehend von der Beobachtung, daß die Koagulation der Proteine des Milchserums auch bei Siedetemperatur nicht vollständig ist, sondern daß ein gewisser Teil in Lösung verbleibt, wurden Versuche unternommen, den nicht koagulierten Anteil näher zu charakterisieren. Da es sich hierbei entweder um ein verändertes, durch Erhitzen nicht mehr ausfällbares Eiweiß oder um ein peptidartiges Spaltprodukt handeln muß, wurden zunächst zur Bestim-

mung der Teilchengröße vor und nach der Hitzebehandlung Messungen mit der Ultrazentrifuge ausgeführt.

Durch Markierung der endständigen Aminosäuren des Molkenproteins mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol vor und nach der Hitzeinwirkung wird weiter versucht, Klarheit über die Herkunft der löslichen Produkte zu erhalten. Zur Isolierung der Fraktionen dient dabei die Paperelektrophorese.

Durch die Bildung von neuen Endgruppen können solche Spaltstücke der Eiweißmolekel Anlaß zu sekundären Veränderungen in Milchprodukten geben, so daß Umsetzungen z. B. durch die Maillard-Reaktion mit einer vermehrten Zahl von reaktionsfähigen Gruppen eintreten würden, weshalb eine Beachtung dieser Vorgänge für die Praxis wichtig erscheint.

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Primärprozesse strahlenchemischer Umwandlungen im Bereich der Lebensmittelchemie<sup>62)</sup>.*

Wie durch Beispiele aus dem Bereich der Lebensmittelchemie belegt, können hier optische, insbesondere ultraviolette, und durchdringende ionisierende Strahlen mannigfaltige, z. B. auch technisch interessante Wirkungen hervorbringen. Die für die völlige Sterilisation benötigten Strahlendosen von 1–2 Megarad entsprechen etwa 2–4 kcal absorbierte Strahlenenergie pro kg bestrahlten Gutes, was bei einem mittleren G-Wert von 1,15 (entsprechend einer Bruttoenergie von 2000 kcal/Mol) zur Homolyse von 1–2 Millimol chemischer Bindungen pro kg führen kann.

Da die Lebensmittel sehr komplizierte inhomogene Stoffsysteme von wechselndem Wassergehalt sind, lassen sich die strahlenchemischen Teilprozesse vorläufig nur indirekt durch das Studium der Prinzipien strahlenchemischer Umwandlungen einfacher Systeme erforschen. Wegen der O<sub>2</sub>-Affinität der meistens primär und sekundär auftretenden Radikationen, Atome, Radikale und biradikalischen Anregungsprodukte spielen in Gegenwart von O<sub>2</sub> die Bildung von Peroxyden in verschiedenen Chemismen und sich anschließende Folgeprozesse eine wesentliche Rolle. Ein Teil der gespaltenen Bindungen wird in Folgeprozessen regeneriert, was durch neue Experimente gezeigt wurde. Von besonderem Einfluß auf das Bild der strahlenchemischen Umwandlungen ist die Viscosität des von der Strahlung getroffenen Bereichs, da die Sekundär- und Folgereaktionen der Strahlensterilisation vorwiegend diffusionsabhängige bimolekulare Reaktionen sind. Durch Erhöhung der Viscosität der Lösungsmittel ließen sich die in Mehrstoffsystmen studierten Geschwindigkeiten strahlenchemischer Sekundär- und Folgereaktionen ins Zeitlupentempo verlangsamen und bei Zimmertemperatur über Sekunden, Minuten und Stunden spektroskopisch verfolgen. So ließen sich z. B. in Kunststoffen diffundierende Protonen mit Hilfe von Indikatoren verfolgen und auch experimentelle Hinweise auf die inhomogene Verteilung der strahlenchemischen Primärreaktion (*track effects*) gewinnen.

Auf die mögliche Bedeutung der bei der Bestrahlung auftretenden Geruchs- und Geschmacksveränderungen wurde wegen der Beeinflussung der Stationarität nervöser Systeme hingewiesen.

K. G. BERGNER, Stuttgart: *Zur Beeinflussung von Lebensmitteln durch Weißblechdosen.*

Lebensmittel können in Weißblechdosen vor allem mit Zinn, Eisen und Blei in Berührung kommen, außerdem mit Resten der bei der Weißblecherstellung als Hilfsstoffe dienenden Fette und ähnlichen Substanzen, den Dichtungsmitteln für den Falz an Deckeln und Böden und mit Verunreinigungen auf den Blechen und in den Dosen.

Die Aufnahme der genannten Metalle in der geschlossenen Dose hängt weitgehend von den jeweiligen Bedingungen, z. B. Lagerdauer und Lagertemperatur, vor allem aber vom Doseninhalt selbst ab; bei Luftzutritt, also nach dem Öffnen der Dose, nimmt sie stark zu.

In Berührung mit Lebensmitteln geht infolge von Komplexbildung in der Regel zunächst Zinn in Lösung, welches das darunterliegende Eisen, auch bei Poren in der Zinnschicht, anodisch schützt. Erst nach Abtragung größerer Teile der Zinnschicht wird Eisen aufgenommen. Die Zinnaufnahme, nicht aber die Eisenaufnahme, kann daher durch Lackierung der Dose wesentlich verringert werden. Die Frage der gesundheitlichen Beurteilung der Zinnaufnahme wurde kurz diskutiert.

Von den mitgeteilten Analysenwerten seien als Beispiele aufgeführt:

Lagerversuche mit kondensierter Milch in Weißblechdosen  
Zinngehalt mg/kg

Lager-temperatur	nach 0	3	6	12 Monaten
3 °C	30	—	34	98
25 °C		55	94	128

<sup>62)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 69, 579 [1957].

Lagerversuche mit kondensierter Milch in Weißblechdosen,

Lagertemperatur 37 °C

	vor Eindosen	Zinngehalt mg/kg		nach 2 Monaten
		2 Wochen	nach	
Dosen blank	3,9–4,2	33–41	1,9–2,4	63–71 0,9–1,8
Dosen lackiert	1,4–2,7	unter 3,5	1,8–3,0	3,2–4,2 1,8–3,2

Lagertemperatur 16 °C, Dosen geöffnet

	beim Öffnen	nach 1	2	3	5 Tagen
Dosen blank	40	45	92	156	259
Dosen lackiert	unter 4	—	—	—	bis 24 unter 2

Blei kann vor allem aus der Umsetzung des Doseninhalts mit geringen Mengen höher bleihaltiger Außenloten stammen, die aus technischen Gründen in das Innere der Dosen gelangt sind. In Lagerversuchen bei 37 °C wurde die Blei-Aufnahme sowohl in Dosen mit Falznaht wie mit überlappt gelöteter Naht, jeweils blank und lackiert, verfolgt. Sie betrug ungünstigsten Falles in zwei Monaten bei Spinat:

Ausgangswert 0,16 mg Pb/kg, ungünstigster Endwert 0,33 mg/kg; in einem Monat bei Stachelbeeren:

Ausgangswert 0,04 mg Pb/kg, ungünstigster Endwert 0,28 mg/kg (in lackierter, überlappt gelöteter Dose mit künstlich verstärktem Eintritt vom Außenlot 40/60); in einem Monat bei Erdbeeren:

Ausgangswert 0,09 mg Pb/kg, ungünstigster Endwert 0,39 mg/kg (in lackierter, überlappt gelöteter Dose mit künstlich verstärktem Eintritt vom Außenlot 40/60).

Potentialmessungen in Spinat zeigten, daß schon nach kurzer Zeit reines Zinn und Zinnlot 40/60 praktisch gleiches Potential aufweisen und unedler als Blei sind.

F. KIERMEIER und CHRISTINE KAYSER, München-Weihenstephan: Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Erhitzung flüssiger Lebensmittel im Durchfluß (vorgetr. von Christine Kayser).

Die Erhitzungsapparatur dient zum Studium biochemischer Vorgänge, die beim kurzzeitigen Erhitzen von Flüssigkeiten, insbesondere von Milch und Fruchtsäften, auftreten. Sie ist so konstruiert, daß einmal die Erhitzungsbedingungen der Praxis weitgehend erfüllt, zum andern Erhitzungszeiten und Erhitzungstemperaturen in gewissen Grenzen je nach Bedarf einstellbar sind.

Das Erhitzungsgefäß besteht aus Silber, und zwar aus einem 30 cm langen Rohr von 20 mm Durchmesser, in das ein ebenso langer aber nur 16 mm starker Rührer eingeführt ist. Das Rohr wird von einem Mantel umgeben, der in 6 Segmente aufgeteilt ist, die je nach Bedarf mit heißem oder kaltem Wasser beschickt werden können.

Die Flüssigkeit führt man mit Hilfe eines Hebers aus einem vorgesetzten Niveaugefäß durch einen seitlichen Stutzen in die Apparatur ein. Sie fließt in dem zwischen Rührer und Rohrwand verbleibenden Zwischenraum von nur 2 mm entlang und wird dabei im oberen Teil des Erhitzers durch umströmendes Heißwasser bis zur Pasteurisierungstemperatur aufgeheizt, im mittleren Teil – den man über 1, 2, 3 oder 4 Segmente ausdehnen kann – heißgehalten und im untersten Teil der Apparatur durch Leitungswasser sofort wieder abgekühlt.

An mehreren Stellen der Apparatur sind Thermoelemente eingebaut, die direkt in die Flüssigkeit hineinragen und die Temperaturen auf ein Schreibgerät übertragen. Ein am unteren Ende des Erhitzers angeschlossener Heber ermöglicht es durch Einstellen verschiedener Niveaus, die Durchlaufgeschwindigkeit von Tropfengeschwindigkeit (0,5 l/h) bis zum schnellen Durchfluß (5 l/h) zu variieren, so daß sich Erhitzungszeiten zwischen 2 und 100 sec einstellen lassen.

L. ACKER, Frankfurt/M.: Über den Einfluß der Feuchtigkeit auf den Ablauf von Enzymreaktionen in wasserarmen Lebensmitteln.

Bekanntlich können Enzymreaktionen noch in lufttrockenen (wasserarmen) Lebensmitteln ablaufen, wenn auch mit stark vermindriger Geschwindigkeit. Dabei sind die absoluten Wassergehalte, bei denen solche Veränderungen eben noch in Erscheinung treten können, von Lebensmittel zu Lebensmittel verschieden. Andererseits ist bekannt, daß bei ein und demselben Lebensmittel die Aktivität der Enzyme vom Wassergehalt abhängt. In eigenen

Versuchen wurde die Abhängigkeit der Enzymaktivität von der Feuchtigkeit mit der Absicht studiert zu prüfen, ob sich vielleicht eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit finden läßt. In einigen wasserarmen Systemen wurde die Aktivität der pflanzlichen Phospholipasen verfolgt, und zwar nicht in Abhängigkeit vom absoluten Wassergehalt, sondern von der relativen Luftfeuchtigkeit, mit der diese Systeme jeweils im Gleichgewicht stehen. Trägt man die dabei in gleichen Zeiträumen erhaltenen Spaltungsgrade gegen die betreffende relative Luftfeuchtigkeit auf und vergleicht die so erhaltene Kurve mit der Sorptionsisotherme des untersuchten Systems, so drängt sich der Schluß auf, daß die Bindungsverhältnisse des Wassers das Ausmaß solcher Veränderungen bestimmen, und zwar in dem Sinne, daß diese nur im Bereich der kapillaren Konensation, aber nicht oder nur in ganz geringem Umfang im Bereich der monomolekularen Adsorption des Wassers ablaufen können.

K. MÖHLE R, München: *Die Bestimmung und Bewertung des Bindegewebes in Fleischerzeugnissen.*

Die exakte Bestimmung des Bindegewebsgehaltes in Fleisch und seinen Zubereitungen gehört zu den schwierigsten analytischen Problemen. Es konnte gezeigt werden, daß das in Salzlösungen lösliche Muskeleiweiß kein Oxyprolin enthält und nur sehr wenig Glykokoll. Die kollagenen Substanzen wie Bindegewebe, Haut, Sehnen usw. enthalten demgegenüber etwa 12% Oxyprolin und 25% Glykokoll. Das Oxyprolin ist gegenüber äußeren Einflüssen und proteolytischen Vorgängen sehr stabil. Die bei der Wurstherstellung in Frage kommenden Zusätze sind praktisch frei von Oxyprolin. Über die verhältnismäßig einfache Bestimmung des Oxyprolins ist also eine einwandfreie Berechnung des Bindegewebsgehaltes in Fleisch und Fleischerzeugnissen möglich.

Für die Auswertung der Ergebnisse ist zunächst zu berücksichtigen, daß haut- und sehnensfreies Muskelfleisch bereits durch das interstitielle Bindegewebe einen nicht unbedeutlichen Kollagengehalt aufweist, der naturgemäß umso höher ist, je weniger Haut- und Sehnenanteile entfernt werden. Bei normalen Wurstwaren kann daher niemals die Höhe eines eventuellen Bindegewebszusatzes angegeben werden, sondern nur der Gesamtgehalt. Um zu einheitlichen Beurteilungsgrundlagen zu kommen, wird daher vorgeschlagen, im ganzen Bundesgebiet Unterlagen über die ortsüblichen Werte zu sammeln und daraus Normen aufzustellen, innerhalb welcher Grenzen der Gesamtbindegewebsgehalt für bestimmte Wurstsorten oder Qualitäten liegen soll.

J. KOCH, Geisenheim: *Die Eiweißstoffe des Weines und ihre Veränderungen bei verschiedener kellertechnischer Behandlung.*

In frischen Traubennmosten und Weinen wurde das Eiweiß elektrophoretisch untersucht. Das Traubenprotein besteht mindestens aus zwei Fraktionen, die anodisch wandern.

Der Eiweißgehalt eines Weines oder Traubensaftes kann aus dem sog. Voit-N durch Multiplikation mit 6,25 nicht errechnet werden, da in dem Voit-Niederschlag, der kjeldalisiert wird, außer Proteinen noch andere N-haltige Substanzen vorkommen.

Im hydrolysierten Traubenprotein (Fällung nach Voit) konnten papierchromatographisch Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Cystin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Orinithin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tyrosin und Valin nachgewiesen werden.

Behandeln der Traubennoste mit pektinabbauenden Enzympräparaten, Zentrifugieren, Kieselgurfiltrieren sowie Filtern über Entkeimungsschichten ändert die Proteine nicht. Während der Gärung der Moste wird das Eiweiß teilweise denaturiert. Auf der Maische vergorene Erzeugnisse sind völlig eiweißfrei. Fraktion 2 ist stärker alkohol-empfindlich als Fraktion 1. Die zur Eiweißstabilisierung erlaubte Bentonitbehandlung führt zu einer gleichmäßigen Adsorption beider Fraktionen, während die Kurzzeit-erhitzung eine kräftigere Denaturierung der Fraktion 1 als der Fraktion 2 bringt.

Erhitzte Moste oder Weine sind „praktisch eiweißstabil“, die mit Bentonit behandelten Erzeugnisse dagegen nur dann, wenn beide Fraktionen völlig entfernt werden. Die bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die bei der „klassischen Weinbehandlung“ ablaufende Eiweißdenaturierung der Wärmebehandlung näher steht als der Bentonit-Behandlung.

K. MAUER R, Stuttgart: *Elektronenbeschleuniger und Sterilisation.*

Mit der 1,2–1,4 MeV-Elektronenstrahlung eines Van de Graaff-Beschleunigers wurden in technischem Maße Gewürze sterilisiert. Sie erweisen sich als besonders geeignet, weil sie relativ unempfindlich gegen hohe Strahlendosen sind, meist eine leicht schüttbare

Substanz besitzen und zudem bei ihnen die Kosten der Strahlensterilisation nur zu geringem Prozentsatz ins Gewicht fallen. Mit einer Dosis von  $10^8$  r wird 99,5 proz., mit  $2 \cdot 10^6$  bis  $2,5 \cdot 10^6$  r praktisch 100 proz. Entkeimung erzielt. Leichte Veränderungen in Geruch und Farbe treten erst oberhalb  $10^7$  r auf. Als Verpackungsmaterial erwiesen sich Beutel aus mit Polyäthylen und Papier beschichteter Aluminiumfolie als geeignet.

### am 9. Oktober 1957

H. JANECKE, Frankfurt: *Über die Oxydation von ätherischen Ölen.*

Die Lagerung ätherischer Öle führt zu mehr oder weniger weitgehenden Umbildungen der Inhaltsbestandteile, wodurch sich Aussehen, Geruch und Geschmack verändern. Primärreaktion der Autoxydation soll eine Hydroperoxyd-Bildung sein; später entstehen Ketone, Aldehyde, Säuren, daneben können sich niedermolekulare Abbauprodukte, wie Formaldehyd und Ameisensäure bilden. Molekельvergrößerungen zeigen sich durch Viscositätserhöhung, Verharzung und Farbveränderung. Die Reaktionen werden begünstigt durch Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Metallspuren.

Es wurde der Einfluß von Metallspuren (Fe) auf die Autoxydation von Anisöl untersucht. Aus dem Reaktionsablauf ergibt sich, daß bei Anethol als primäres Autoxydationsprodukt ein Hydroperoxyd auftritt. Weiterhin entstehen Ketone und Aldehyde (auch Acetaldehyd); daneben wurde Ester-Bildung beobachtet.

Bestimmte Antioxydantien können den Eintritt der Autoxydation verzögern.

### GDCh-Fachgruppe „Kernchemie“

### am 8. Oktober 1957

O. KANDLER, München: *Neuere Untersuchungen über den Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese.*

Beim Abbau der Hexose mit *Leuconostos mesenteroides* konnte die spezifische Aktivität jedes einzelnen C-Atoms mit Hilfe von  $^{14}\text{C}$  bestimmt werden (C-1 =  $\text{CO}_2$ , C-2 und C-3 = Alkohol, C-4,5,6 = Milchsäure). Das Ergebnis zahlreicher Abbauten von Glucose aus Stärke, Rohrzucker oder verschiedenen Phosphat-estern, sowohl aus *Chlorella* als auch aus Blättern von Tabak und Sonnenblumen, zeigte eine deutlich asymmetrische Verteilung der Aktivität, die generalisiert folgendem Schema entspricht: C-1 11%, C-2 9%, C-3 30%, C-4 40%, C-5 4,5%, C-6 5,5%, d.h. C-4 besitzt die höchste spez. Aktivität und das Verhältnis der Aktivitäten C-1/C-3 bzw. C-6/C-4 ist durchaus nicht gleich. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß der Kopfteil der Hexose sehr viel früher einer Gleichverteilung zustrebt als der Bodenteil. Eine derartige Verteilung ist mit einer Synthese der Hexose aus Phosphoglycerinsäure nicht in Einklang zu bringen. Dagegen ergibt sich diese Verteilung, wenn man annimmt, daß  $\text{CO}_2$  derartig in die Pentose eingeschoben wird, daß daraus C-4 der Hexose entsteht und wenn dann die Pentose durch die von Racker und Horecker aufgeklärten Transaldolase- und Transketolase-Reaktionen aus Hexose regeneriert wird.

Weiterhin konnte die Ursache für das Auftreten eines hohen Anteiles der Gesamtaktivität in Phosphoglycerinsäure geklärt werden. Es zeigte sich, daß die aus Ribulosediphosphat und  $\text{CO}_2$  entstehende Ketosäure sehr labil ist und bei der üblichen Extraktion der Algen mit heißem Alkohol in Phosphoglycerinsäure gespalten wird, während sie bei Extraktion durch kaltes Aceton erhalten bleibt, so daß nur wenige % der Gesamtaktivität in der Phosphoglycerinsäure erscheinen. Durch Zusatz von Borhydrid läßt (nach Metzner) sich die Ketosäure zu Hamamelonsäure reduzieren.

Auch durch Abstoppen der Photosynthese mit hohen KCN-Konzentrationen und Extraktion der Algen mit Alkohol geht der Anteil der Phosphoglycerinsäure-Aktivität drastisch zurück (im Vergleich zu Alkohol-Tötung), und es findet sich neben erheblich aktiveren Zuckermanophosphaten sehr viel Aktivität in den Di-phosphaten (zumeist Hamamelonsäurediphosphat).

Die neuen Befunde legen die Vorstellung nahe, daß das  $\text{CO}_2$  an Pentosediphosphat fixiert wird, worauf eine verzweigte Ketosäure resultiert, die in großer Menge in der Zelle vorhanden, aber nur in Verbindung mit dem Enzymprotein stabil ist. Im Licht wird sie über eine verzweigte Polyhydroxysäure bzw. Dicarbonyl-Verbindung zu Zuckerphosphaten reduziert, anderenfalls langsam zu Phosphoglycerinsäure gespalten und über Phosphorenolbrenztraubensäure zu Alanin, Asparagin- oder Äpfelsäure bzw. über den Citronensäure-Cyclus zu anderen Substanzen verwandelt.