

Wasserlösungen, das andere mit Dekanol-Lösungen. Außer dekanolhaltiger Kernseife, treten mesomorphe dekanol-haltige Klumpseife sowie vier bis fünf weitere mesomorphe dekanol-, caprylat- und wasserhaltige Phasen auf. Der Wassergehalt einiger mesomorpher Phasen kann recht erheblich sein. Die Wasseraufnahme wird durch ein *Donnan*-Gleichgewicht geregelt. Sie tritt ein, sobald die Ladungsdichte an den inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Phasen durch den Einbau von Dekanol so weit abgenommen hat, daß die Natrium-Ionen nicht mehr fest gebunden sind. Die wäßrigen Caprylat-Lösungen stehen im Gleichgewicht mit fünf mesomorphen Phasen oder Phasenabschnitten. Die Lösungs- bzw. mesomorphen Phasenabschnitte sind durch 3-Phasendreiecke getrennt, die von der Grenzkonzentration, bzw. der sog. Zwischenkonzentration, der kritischen Konzentration, der zweiten kritischen Konzentration und der Alkohol-Klumpseifen-Ecke ausgehen. Die betreffenden Lösungsabschnitte enthalten verschiedene Assoziationsstufen von Dekanol- und Caprylat-Ionen, und diese Aggregate dürften für die Abscheidung der mesomorphen Phasen aus Wasserlösungen wesentlich sein.

H. LANGE, Düsseldorf: *Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration.*

Der Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole oder Dispersionen beruht neben einer Änderung des elektrischen Grenzflächenpotentials vor allem auf der Bildung einer Hydratationsschicht an der Oberfläche der Partikel. Die Wirkung der Hydratationsschicht äußert sich am klarsten in der Fähigkeit der genannten Stoffe, die Koagulation hydrophober Sole oder Dispersionen durch Elektrolyte selbst dann zu verhindern, wenn die Elektrolytkonzentration so hoch gewählt wird, daß die elektrische Abstoßungsenergie zwischen den Partikeln nahezu vollständig ausgeschaltet ist. Ergebnisse entspr. Versuche mit homologen Reihen ionogener und nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe sowie von Polyäthern an einem wäßrigen Paraffin-Sol und an einer Ruß-Dispersion lassen sich auf Grund der Vorstellung deuten, daß die Wirksamkeit der Hydrathülle von der Grenzflächenkonzentration der adsorbierten Moleküle sowie der Stärke der Hydratation eines Moleküls abhängt. Mit Hilfe des Verhaltens von Methyl-cellulose und N-Carboxymethyl-cellulose konnte besonders deutlich gezeigt werden, daß sich zwar bei kleineren Elektrolytkonzentrationen vorwiegend der Einfluß dieser Stoffe auf die elektrische Abstoßungsenergie zwischen den Solpartikeln äußert, bei hohen Elektrolytkonzentrationen dagegen nur der Einfluß auf die Hydratation.

[VB 272]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 8. Dezember 1959

E. U. FRANCK, Göttingen: *Chemisches Verhalten gelöster Stoffe in überkritischem, hochverdichtetem Wasserdampf.*

Überkritischer Wasserdampf ist ein Lösungsmittel mit mäßig hoher Dielektrizitätskonstante und vergleichsweise niedriger Viskosität. Z. B. lösen sich die Chloride und Hydroxyde der Alkalimetalle darin und dissoziieren in Ionen, wenn die Gesamtdichte etwa 0,3 g/cm³ übersteigt. Die elektrolytische Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde bis 750 °C und 2500 atm gemessen. Auch HCl und HF dissoziieren in überkritischem Wasserdampf. Die Dissoziationskonstanten des HF sind dort um etwa drei Größenordnungen niedriger als die des HCl.

Aus den Messungen läßt sich eine Gleichung für das Ionenprodukt, K_w , des reinen Wassers bei Temperaturen oberhalb 300 °C ableiten:

$$\log K_w = -4490 \cdot T^{-1} + 10 \cdot \log p - 2,6.$$

Darin ist T in °K, die Dichte ρ in g/cm³ einzusetzen. Bei 700 °C und 0,7 g/cm³ erhält man z. B. $K_w = 10^{-9}$. Die Gleichung wird durch neue Messungen von Hamann in Stoßwellen gestützt. Während bei allen übrigen bisher in überkritischem Dampf untersuchten Stoffen die Dissoziation bei konstanter Gesamtdichte mit steigender Temperatur fällt, steigt für Wasser das Ionenprodukt sowohl mit der Dichte wie auch mit der Temperatur stark an. Dadurch werden alle Hydrolyse-Reaktionen im Dampf begünstigt. Mit Hilfe elektronischer Rechnungen (Digital-Rechenmaschine G 2 des MP-Instituts für Physik und Astrophysik, München) wurden Diagramme konstruiert, aus denen sich für Lösungen ein-einwertiger Salze die H^+ -Ionenkonzentration als Funktion von Temperatur, Dichte und den Dissoziationskonstanten von Säure, Base und Salz ablesen läßt. Danach beträgt z. B. bei 650 °C und einer Gesamtdichte von 0,7 g/cm³ in reinem Wasser $c(H^+)$ etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l und sinkt in einer Lösung mit 0,1 mol/l KF auf $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

[VB 280]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

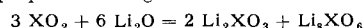
am 17. Dezember 1959

R. SCHOLDER, Karlsruhe: *Über Oxosalze mit der Koordinationszahl 6.*

„Es spricht alles dafür, daß die Sauerstoffzahl 6 bei den Oxo-Salzen nicht überschritten wird. Sie wird andererseits nach den bisherigen Untersuchungen von insgesamt elf Elementen der Wertigkeitsstufen (IV) bis (VII) erreicht“¹⁾. Diese Aussage des Vortr. konnte nun auf 21 Elemente erweitert werden. Die Elemente sind zur Bildung von Alkali- und Erdalkalisalzen mit dem Anion XO_6^{n-} ($n = 8$ bis 5 entspr. der Wertigkeit von X mit (IV) bis (VII)) befähigt. Stets wurde sichergestellt, daß eine weitere Addition von basischem Oxyd unter Bildung eines Anions $XO_{>6}$ nicht möglich ist.

Bei den Metallaten mit 4-wertigem Zentralion wurde die Sauerstoffkoordinationszahl 6 – von einer Ausnahme abgesehen²⁾ – nur mit dem kleinen Li^+ -Kation (Li^+ 0,78 Å) erreicht. Verbindungen vom Typ Li_4XO_6 konnten zusätzlich rein von Pr^{3+} , Tb^{3+} und Hf^{4+} dargestellt werden; dabei wird bei Pr und Tb die Wertigkeitsstufe (IV) exakt erreicht. Auch vom $Ce(IV)^{3+}$ existiert dieser Verbindungstypus, wenn auch erstaunlicherweise die Umsetzung von CeO_2 selbst mit überschüssigem Li_2O nur zu etwa 90 % eintritt.

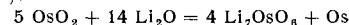
Setzt man ferner Platinmohr bzw. IrO_2 mit Li_2O bei 800 °C bzw. 700 °C im O_2 -Strom um, so erhält man hellgelbes $Li_4PtO_6^{(5)}$ bzw. schwarzes $Li_4IrO_6^{(6)}$. Der Typus des Orthosalzes Li_4XO_4 ist nur mit 4-wertigem Pb , Zr und Hf erhältlich, während die Reaktion von 1 Mol XO_2 mit 2 Mol Li_2O beim 4-wertigen Sn , Pt und Ir unter Basendisproportionierung verläuft:



Offenbar ist das Orthosalz Li_4XO_4 nur bei einem mittleren Ionenradius ($X^{4+} = 0,8-0,9$ Å) beständig.

Die Uranate $LiUO_3$ und $NaUO_3^{(7)}$ mit 5-wertigem Uran bilden mit weiterem Basenoxyd Li_3UO_4 , Na_3UO_4 und die zartgrüne Hexaoxo-Grenzverbindung $Li_7UO_6^{(8)}$. Beim Versuch der Darstellung des Orthosalzes Li_5UO_5 mit der berechneten Menge Li_2O erhält man Li_3UO_4 und Li_7UO_6 .

Die Tendenz zur Bildung des Hexaoxo-Anions zeigt eine Umsetzung (Ausschluß von O_2), die erstmalig ein Oxoosmat mit $Os(V)$ ergab¹⁰⁾:



Den beschriebenen Molybdaten und Wolframaten (VI)¹⁾ entsprechen vollkommen Rhenate(VI) und Osmate(VI). Das Hexaoxosalz wurde vom $Re(VI)$ mit BaO , SrO und CaO erhalten⁹⁾, von $Os(VI)^{10)}$ mit Li_2O , BaO und SrO , während dem basenreichsten Natriumosmat (VI) die Formel Na_4OsO_5 zukommt. TeO_2 kann mit der berechneten Menge Li_2CO_3 im O_2 -Strom bei 700–1000 °C zu Li_6TeO_6 und auch zu Li_4TeO_5 umgesetzt werden¹¹⁾. Die thermische Stabilität in strömendem N_2 nimmt in der Reihenfolge Li_2TeO_4 , Li_4TeO_5 und Li_6TeO_6 sehr stark zu. Bei den Oxosalzen mit 7-wertigem Zentralion ($X^{7+} = J, Re, Os$) kamen mit dem Anion XO_6^{5-} nur das gelbgrüne $Ca_5(ReO_6)_2$ und das schwarze $Ba_5(OsO_6)_2$ hinzu. Gleichzeitig ergab sich, daß der zwischen dem Tetraoxo- und Hexaoxosalz liegende Typus des Pentaaxosalzes bei den 7-wertigen Elementen unter geeigneten Bedingungen auch mit Alkali als Kation erhältlich ist. So wurden die isotypen Verbindungen Na_3ReO_5 und Na_3OsO_5 dargestellt; ebenso sind K_3JO_6 , K_3ReO_5 und K_3OsO_5 eindeutig isotyp¹²⁾. In der Reihe $NaReO_4$, Na_3ReO_5 , Na_5ReO_6 tritt eine Farbvertiefung von farblos über gelb nach orange ein.

[VB 285]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. November 1959

WILHELM TREIBS, Leipzig: *Über neue quasiaromatische Systeme.*

Folgende quasiaromatische Systeme (nichtbenzoide Aromaten) wurden auf ihr spezifisches Reaktionsvermögen hin untersucht: 1. Die Azulene I (W. Treibs und Mitarbb.); 2. das Dibenzoxalen II (W. Treibs und W. Schroth); 3. das Dibenzazalen III (W. Treibs und W. Schroth); 4. das Dibenzazapentalen IV (W. Treibs).

¹⁾ R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 [1958].

²⁾ R. Scholder u. K. G. Malle (hellgelbes Na_4PbO_6).

³⁾ R. Scholder u. H. Dienert, (hellbraunes Li_4PrO_6 ; gelbes Li_4TbO_6).

⁴⁾ R. Scholder u. D. Råde.

⁵⁾ R. Scholder u. R. Soldner.

⁶⁾ R. Scholder u. G. Riess.

⁷⁾ W. Rüdorff u. H. Leutner, Z. anorg. allg. Chem. 292, 193 [1957].

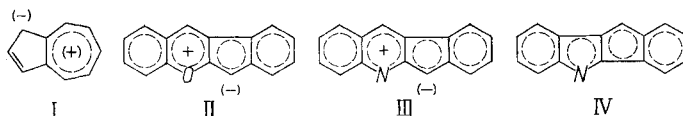
⁸⁾ R. Scholder u. H. Gläser.

⁹⁾ R. Scholder u. K. Huppert.

¹⁰⁾ R. Scholder u. G. Stephan.

¹¹⁾ R. Scholder u. V. Schneider.

¹²⁾ Rhenate (VII) und Jodate (VII): R. Scholder u. K. Huppert; Osmate (VII): R. Scholder u. G. Schatz.



IV unterscheidet sich von II und III charakteristisch dadurch, daß bei ihm das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs in das aromatische Elektronensystem einbezogen ist. Es ist also im Gegensatz zu III nicht quarternierbar.

Da I-IV als Folge des quasiaromatischen Zustandes negatierte C-Atome besitzt, sind sie elektrophilen Abwandlungen zugänglich, deren verschiedene Reaktionsformen zunächst am Azulen-System I erprobt, dann mit Erfolg auf die anderen Systeme übertragen wurden. Nachdem die klassischen aromatischen Substitutionen: Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung, Azotierung und *Friedel-Crafts*-Reaktion gelangen, wurden drei weitere neue, ohne Katalysatoren ablaufende Reaktionen erprobt: Die „Carbomierung“ mittels Oxalylbromids (*W. Treibs* und *H. Ortmann*) führt bei stark polarisierten Systemen und demzufolge niedrigen Reaktionstemperaturen zu Glyoxylsäuren, bei schwach polarisierten und daher höheren Temperaturen zu Carbonsäuren. Die „Carboxylierung“ mittels Phosgens (*W. Treibs*, *J. Hiebsch* und *H.-J. Neupert*) gibt Carbonsäuren, die „Pikrylierung“ mittels Pikrylhalogeniden (*W. Treibs*) liefert Pikryl-Derivate. Die genannten Reaktionen gestatten den Polarisationsgrad verschiedener Systeme und denjenigen verschiedener Derivate des gleichen Systems miteinander zu vergleichen. [VB 263]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 21. Oktober 1959

J. K N A B E, Braunschweig: *Die Konstellation von Laudanosin, Narkotin und Hydrastin.*

Bei der von *J. Gadamer* 1915 in die Alkaloid-Chemie eingeführten Methode der Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung treten gelegentlich als unerwünschte Nebenreaktionen Kohlenstoff-Mercurierungen und Hydroxylierungen auf. Komplexe Bindung des Quecksilbers durch Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure zur Reaktionslösung verhindert diese Nebenreaktionen wie am Papaverin gezeigt wurde. Die Dehydrierung von Spartein verläuft mit Quecksilber(II)-äthylendiamin-tetraessigsäure normal zu Δ -5-Dehydrosparte.

Im Gegensatz zur üblichen Hg(II)-acetat-Dehydrierung führt der Umsatz von Laudanosin mit Quecksilber(II)-äthylendiamin-tetraessigsäure zur Aromatisierung des Heterocyclus. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Ergebnisse der Dehydrierung weiterer 1-substituierter N-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Derivate experimentell gesichert.

Der Verlauf der Dehydrierung verschiedener 1-substituierter N-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Derivate erlaubt Rückschlüsse auf deren Konstellation, da nach neueren Untersuchungen von *Leonard* und Mitarbeitern die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von tert. Aminen stereospezifisch verläuft. Die Konstellation von Laudanosin, Narkotin und Hydrastin wurde abgeleitet. [VB 270]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen, 30. Oktober 1959, Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

J. EISENBRAND, Saarbrücken: *Einige neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Lebensmittelfarbstoffen.*

Spaltprodukte von Lebensmittelfarbstoffen wurden bisher nur wenig untersucht.

Wie andere Azofarbstoffe wird „Azorubin S“ in Gärungsansätzen mit Milchsäurebakterien zunächst reduktiv gespalten. Diese Spaltprodukte hemmen die Gärung praktisch nicht. Gehen sie bei Luftzufuhr durch Oxydation in andere Verbindungen über, so treten jedoch starke Gärungshemmungen auf. Physikalisch-chemisch ließ sich zeigen, daß aus einem der Spaltprodukte, der 1-Hydroxy-2-aminonaphthalin-4-sulfonsäure (I), die Sulfon-Gruppe abgespalten wird, worauf chinoide Verbindungen entstehen, die wiederum teils mit unoxidiertem I zu einem Farbstoff reagieren, der im Sauren rot, im Neutralen violett und bei pH-Werten über 7 smaragdgrün ist. Ferner entsteht durch erneute Reduktion der Oxydationsprodukte ein Naphtho-hydrochinon, welches Reduktion-Eigenschaften zeigt und durch Zusatz von überschüssiger Ascorbinsäure stabilisiert werden kann. Ohne Ascorbinsäure-Zusatz oxydiert sich dieses Redukton an der Luft in den sauren Gär-

ansätzen sehr rasch zu roten Substanzen. Das Redukton verbraucht Dichlor-phenol-indophenol-Lösung und Jod-Lösung wie andere Reduktone.

Da solche Spaltprodukte des Azorubins auch im Säugetierorganismus entstehen, so hat ihre Identifizierung für den Lebensmittelchemiker gegebenenfalls in Lebensmitteln oder in der Toxikologie eine gewisse Bedeutung. Bei anderen roten Lebensmittelfarbstoffen wurden ebenfalls bei Luftoxydation der reduktiven Spaltprodukte stark gärungshemmende Substanzen festgestellt, und zwar nahm die Hemmwirkung in folgender Reihenfolge ab: Scharlach GN, Echtröt E, Azorubin, Cochenillerot A, Ponceau 6 R.

A. R O T S C H, Detmold: *Über flüchtige beim Backen von Brot und Dauerbackwaren entstehende Geschmacks- und Aromastoffe.*

Es ist bekannt, daß neben dem bei der Gärung entstehenden Äthylalkohol Essigsäure und Furfurol im Sauerteigbrot vorkommen. Furfurol, das mit Hilfe einer besonderen Glasapparatur mengenmäßig bestimmt wurde, bildet sich vornehmlich in der Kruste und wandert beim Roggen- und Roggenmischbrot während der Lagerung in die Krume. Bei Weizenbrot ist dieser Vorgang nur in sehr geringem Umfang zu beobachten. Die Roggen- bzw. Roggenmischbrotkrume enthält um so mehr Furfurol, je höher der Saueranteil, je länger die Backzeit und je höher der Roggenanteil ist. Weizenbrot und -gebäck enthält in der Krume nur Furfurol, wenn der Teig mindestens 10% Zucker enthält. Furfurol entsteht besonders beim Bräunungsvorgang; stark gebräunte Backware enthält beträchtlich mehr Furfurol als schwach gebräunte. Bräunungsfördernde Zusätze wie Ei, Milch, Zucker, Invertzucker erhöhen auch den Furfurol-Gehalt.

In der Krume vom Brot, das nicht im Backofen, sondern in der Dampfkammer gebacken wurde, entsteht Furfurol im Zusammenhang mit der beim Backen im Dampf vermehrten Bildung von Zucker und anderen löslichen Kohlehydraten.

Furfurol ist nicht das Backaroma schlechthin, sondern nur einer der stabilsten und am leichtesten erfassbaren Anteile. Durch Vakuumdestillation und Kühlung mit Kohlendioxid und Aceton konnten in wasserreichen Brotsorten und anderen Backwaren weitere Substanzen ermittelt werden, u. a. Formaldehyd und Acetaldehyd, während höhere Aldehyde, Diketone und höhere Alkohole vorläufig nur durch Gruppenreaktionen nachgewiesen wurden. Ferner gelang es Methyl-mercaptan sowie geringe Mengen von Schwefelwasserstoff als Riechstoffe zu finden. Diese Schwefelverbindungen entstehen aus dem Getreideeweiß bzw. aus den schwefelhaltigen Aminosäuren Cystin oder Methionin. Sie fehlen bei Broten und Gebäcken, die aus Stärke und kohlenhydrathaltigen Teigbindemitteln hergestellt wurden.

Die Werte für Methylmercaptan liegen zwischen 10 und 20 γ pro 100 g Kruste und erreichen Höchstwerte zwischen 60 und 80 γ bei Diabetikerbrot. Es zeigte sich ein Ansteigen, jedoch keine lineare Abhängigkeit mit dem Eiweißgehalt, der Länge der Backzeit und der Höhe der Backtemperatur. Der Mercaptan-Gehalt der Krume von Backwaren ist sehr niedrig und liegt mit 2–3 γ pro 100 g an der unteren Erfassungsgrenze. Der Mercaptan-Gehalt nimmt während der Lagerung ab, beträgt aber nach mehreren Wochen noch 10–20 γ je 100 g Kruste. Wenn man berücksichtigt, daß Methyl-mercaptan den extrem niedrigen Geschmacksschwellenwert von 0,0002 mg% (2 γ pro 1 kg) besitzt, so ist eine maßgebliche Beteiligung am Brot- und Gebäckaroma mit Sicherheit anzunehmen.

L. B E R T L I N G, Wuppertal: *Über Mindergewichte und Gewürzbeigaben bei Marinaden.*

Bei Bismarckheringen und Rollmöpsen wurden im Zuge der amtlichen Lebensmittelüberwachung erhebliche Mindergewichte an Fisch festgestellt. Bei der Lagerung der Marinaden sollen nach Angaben der Hersteller in der Kleinpäckung Gewichtsverluste bis zu 25% durch Abrieb, Austausch von Eiweiß, Fett und Wasser eintreten. Lagerungsversuche des Vortr. haben diese Ansicht nicht bestätigen können. Die Gewichtsverluste betragen nie mehr als 5% des Fischgewichtes. Nur bei unverkäuflicher, verdorbener Ware wurden bis zu 10% Gewichtsverlust ermittelt. Wenn den Herstellern für Einzelfälle eine Toleranz von 10% des Fischgewichtes (reines Fischfleisch) zugebilligt wurde, so ist das nach Ansicht des Vortr. die Höchstgrenze. Bei Rollmöpsen können die Mindergewichte jedoch auch von zu hohen pflanzlichen Gewürzbeigaben herrühren.

Vortr. kam zu dem Schluß, daß ab 21. 12. 1959 zur Beurteilung der Marinaden lediglich die Kennzeichnung VO heranzuziehen ist und der Gehalt an Fischfleisch (ohne Einbeziehung der Gewürzbeigaben) deklariert werden muß. Dann ist die Höhe der Gewürzbeigaben ohne Belang, da der Verbraucher dann zwischen Produkten mit hohem und niedrigem Fischfleischgehalt wählen kann.

[VB 274]