

Produkte erst ändert, wenn der überwiegende Teil der Platinoberfläche mit Elementadsorbat bedeckt ist. Die Elementadsorbate erhöhen bei einigen Substanzen die Geschwindigkeit ihrer anodischen Oxidation und erniedrigen sie bei anderen.

### Der Einfluß der Dispergierung auf die coloristischen Eigenschaften und die Echtheitseigenschaften von Molybdatrot-Pigmenten

Von Hugo Schäfer<sup>[\*]</sup>

Die bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit auftretende Farbtonverschiebung nach gelberen Nuancen ist unter gleichen äußeren Bedingungen umso größer, je grobkörniger das Pigment ist. Anhand von farbmétrischen Untersuchungen, elektronenmikroskopischen Dünnschichtaufnahmen und Röntgen-Beugungsdiagrammen wird gezeigt, daß diese Farbtonverschiebung im wesentlichen nicht durch eine bloße Kristallzerkleinerung, sondern durch einen Wechsel der Kristallmodifikation hervorgerufen wird.

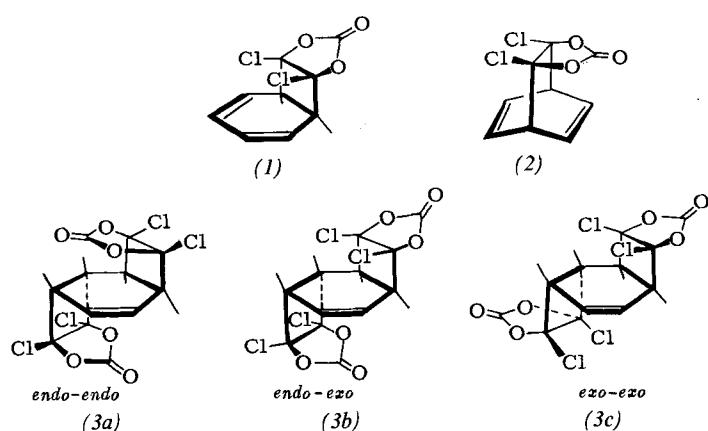
Die stabilisierungsabhängigen Echtheitseigenschaften wie die Lichtechtheit und die  $\text{SO}_2$ -Beständigkeit nehmen bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit ab. Diese Echtheitsminderung ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die oxidische Stabilisierungsschicht des Pigmentkorns durch mechanische Beanspruchung beschädigt wird. Außerdem entstehen – insbesondere bei grobkörnigen Pigmenten – infolge einer Kristallzerkleinerung freie, unstabilisierte Bruchflächen. Deshalb sind die beobachteten Echtheitsverluste unter gleichen Voraussetzungen bei grobkörnigen Pigmenten größer als bei feinkörnigen.

[\*] Dr. H. Schäfer  
Farbwerke Hoechst AG, ATA Pigmente  
623 Frankfurt/Main 80

### Photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat an Benzol

Von Hans-Dieter Scharf (Vortr.) und Reinhard Klar<sup>[\*]</sup>

Bei der photochemischen Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat (DCVC) an Benzol mit Acetophenon oder Aceton als Sensibilisator entstehen die 1:1-Cycloaddukte (1) und (2) sowie die drei stereoisomeren 2:1-Cycloaddukte (3a)–(3c).



[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. R. Klar  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Die Strukturen dieser Verbindungen wurden gesichert und ihr Bildungsweg untersucht. Der Reaktion liegt ein Triplettsmechanismus zu Grunde.

Das primär entstehende Cycloaddukt (1) reagiert in folgender Weise weiter: 1. Photosensibilisierte Umlagerung in (2), 2. Retrospalten in Benzol und DCVC, 3. Dimerisation zu 2:2-Cycloaddukten, 4. Bildung der 2:1-Cycloaddukte (3b) und (3c) unter Anlagerung eines weiteren Moleküls DCVC.

Die Existenz von (3a) signalisiert das intermediäre Auftreten des *endo*-Isomeren von (1), das aber nicht isoliert werden kann. Eine alternative Bildungsweise von (3a) über einen Charge-transfer-Komplex ist auszuschließen.

### Anwendung der Gelpermeationschromatographie in der Fettanalytik

Von Harry Scharmann (Vortr.) und Manfred Unbehend<sup>[\*]</sup>

Die Gelpermeationschromatographie ist eine geeignete Methode zur Beurteilung von chemischen Veränderungen an pflanzlichen und tierischen Nahrungsfetten als Folge der thermisch-oxidativen Belastung beim Bratprozeß.

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß neben einem partiellen Abbau der Triglyceride eine Verknüpfung der Triglyceride zu dimeren und höhermolekularen Verbindungen erfolgt. Die Bildung von dimeren Triglyceriden wird durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen an durch präparative Gelpermeationschromatographie aus einem Bratfett isolierten Fraktionen bestätigt.

Durch Flüssigkeits-Chromatographie an analytischen Kieselgel-Säulen und Verwendung des Pye-Liquid-Chromatographie-Detektors werden ergänzend Aussagen über die Entstehung von oxidierten Triglyceriden erhalten.

[\*] Dr. H. Scharmann und Dr. M. Unbehend  
Unilever Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

### Schwermetall-freie Verschiebungsreagentien für die Kernresonanz-Spektroskopie

Von G. P. Schiemenz<sup>[\*]</sup>

Der Anwendungsbereich von Lanthanoid-Komplexen als NMR-Verschiebungsreagentien ist auf relativ wenige Stoffklassen und Solventien beschränkt. Zum Beispiel können Signalüberlagerungen bei Phosphonium-Salzen mit ihnen nicht aufgelöst werden. Wählt man anstelle eines Elektronenpaares das Oniumzentrum als Koordinationsstelle und anstatt des Metalls einen aromatischen Ringstrom zur Signalverschiebung, so kommt man zu einer das bisherige Verfahren ergänzenden, leistungsfähigen Alternative: Phosphonium-Ionen bilden – z. B. in Methylenchlorid – mit aromatischen Gegenionen kurzlebige Kontaktionenpaare. In ihnen steht das Zentrum der negativen Ladung am Phosphor;  $\alpha$ - sowie – weniger stark –  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen des Kations geraten über einen Arylrest des Anions, und ihre Signale werden zu höherem Feld verschoben. Für  $\alpha$ -Protonen beträgt der Effekt des Tetraphenylborat-Anions meist  $> 1$  ppm, in günstigen Fällen bis ca. 3 ppm, bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen etwa 20% des  $\alpha$ -Werts. Noch leistungsfähiger ist das Tris(2,2'-biphenylen)phosphat-Ion. Bei-

[\*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

spielsweise wird das Signal des Methinprotons im Benzhydryl- und Fluorenyl-triphenylphosphonium-Ion glatt vom Aromatensignal getrennt. Vom üblichen Anioneneffekt unterscheidet sich der Ringstromeffekt durch a) die Größe, b) die Richtung der Signalverschiebung bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen, c) den relativen Einfluß auf Methyl- und Benzylprotonen, d) den Einfluß auf die Anisochronie diastereotoper Methylenprotonen in chiralen Kationen, e) den Einfluß auf die Rotationsbarriere phosphonium-substituierter Dimethylbenzamide. Die Tetraphenylborate brauchen nicht in Substanz hergestellt zu werden, sondern können nach der Technik von Austauschversuchen im Meßröhrchen erzeugt werden. Salzgemische geben völlige Ausmittelung, so daß die Signale innerhalb der Extremwerte an jede gewünschte Stelle gelegt werden können. Die Methode ist auf Verbindungen mit sauren funktionellen Gruppen anwendbar.

### Untersuchungen der Reaktionen von CN-Radikalen durch kinetische Spektroskopie

Von M. F. Kamat, D. Perner und R. N. Schindler (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

CN-Radikale wurden aus gasförmigem  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{CN}$ ,  $\text{BrCN}$  oder  $(\text{CN})_2$  durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen (16-ns-Pulse) in Gegenwart von bis zu 6 Atm. Argon erzeugt. Die Bildung des CN-Radikals wird einem Energieübergang vom unter Druck stehenden Argon zu den Substratmolekülen zugeschrieben. Beim Bromcyan trägt auch der Elektroneneinfang zur CN-Bildung bei:



Aus der Abklinggeschwindigkeit der CN-Absorption in Gegenwart der unten genannten Zusätze ließen sich absolute Geschwindigkeitskonstanten für Abstraktionen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{O}_2$  usw. erhalten. Neben dem Verschwinden von CN wurden in mehreren Systemen neue Absorptionen beobachtet. So konnte in Gegenwart von  $\text{O}_2$  das Radikal NCO entdeckt werden, und in Systemen mit  $\text{COS}$  und/oder  $\text{CS}_2$  trat die NCS-Absorption auf.

Es werden Geschwindigkeitskonstanten angegeben, und außerdem wird der Verlauf der Reaktionen diskutiert.

[\*] M. F. Kamat, D. Perner und Prof. Dr. R. N. Schindler  
Institut für Physikalische Chemie der  
Kernforschungsanlage Jülich  
517 Jülich, Postfach 365

### Mikrobiologische Probleme der Haltbarmachung von Lebensmitteln

Von W. Schmidt-Lorenz<sup>[\*]</sup>

Die zur Ernährung des Menschen notwendigen Lebensmittel werden wie alles andere biosynthetisch gebildete, organische Material von den überall in der Natur vorkommenden Mikroorganismen abgebaut und schließlich mineralisiert. Es wird immer wichtiger, nicht nur die Grund-Lebensmittel, sondern auch die mikrobiell wesentlich an-

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Schmidt-Lorenz  
Botanisches Institut der Universität Karlsruhe,  
Abt. Mikrobiologie  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 2

fälligeren, industriell vorgefertigten, verzehrfertigen Speisen haltbar zu machen. Wichtigste Voraussetzung ist dabei die größtmögliche Sicherheit, daß die Lebensmittel frei von lebensmittelvergiftenen und pathogenen Mikroorganismen sind.

Zur Ausschaltung der Mikroorganismen und zur Verhütung des mikrobiellen Verderbs gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Die partielle oder vollständige Abtötung oder Inaktivierung der Mikroorganismen im Lebensmittel (Pasteurisation oder Sterilisation) durch physikalische Verfahren wie insbesondere Erhitzung oder auch Begasung und neuerdings Behandlung mit ionisierenden Strahlen oder chemischen Konservierungsmitteln oder die mechanische Entfernung der Mikroorganismen aus dem Substrat (Entkeimung durch Filtration).
2. Technologische Veränderungen der Lebensmittel in der Form, daß die stets vorhandenen Mikroorganismen keine Vermehrungsbedingungen mehr finden (Trocknen, Salzen, Säuern, Einzuckern, Räuchern, Kühlen und Tiefgefrieren).

Die allgemeinen Forderungen nach größtmöglicher Wertehaltung und möglichst geringer Veränderung der Lebensmittel bei gleichzeitig verbesserter Haltbarkeit sind wahrscheinlich nur zu realisieren durch möglichst keimarme Gewinnung und Verarbeitung der Rohstoffe sowie eine sorgfältig ausgewählte Kombination und exakte Dosierung der Konservierungsmaßnahmen. Voraussetzung dazu ist allerdings eine wesentlich bessere Kenntnis der auf dem einzelnen Lebensmittel vorkommenden Mikroorganismen und ihrer Eigenschaften.

### Verwendung von Polymeren als Füllmaterial in der Gaschromatographie

Von Hans Schnecko<sup>[\*]</sup>

Die Verwendung von drei Arten von Polymeren zur Herstellung gut wirksamer Trennsäulen in der Gaschromatographie wird beschrieben.

1. Flüssige Äthylen-Propylen-Copolymere können als stationäre Phase auf festem Trägermaterial eingesetzt werden. Die Trennwirkung für Kohlenwasserstoffe, Aromaten und andere unpolare Substanzen ist gut. Die Säulen zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Wärmestabilität aus und können bis zu 350°C temperaturprogrammiert werden.
2. Flüssige Polyene mit funktionellen Endgruppen (z. B. bifunktionelle OH-, SH-, COOH-, Br-haltige Polybutadiene und Polyisoprene) bilden ausgezeichnete stationäre Phasen für zahlreiche Klassen polarer und unpolarer Substanzen; die Flüssigkeiten lassen sich am Träger fixieren, so daß kein Ausbluten der Säule möglich ist.
3. Elastische und thermoplastische Schäume können als Säulenfüllungen in der Gas-Fest-Chromatographie eingesetzt werden. Die Herstellung erfolgt am zweckmäßigsten durch Vorvermahlung. Diese Säulen sind vor allem für die Trennung polarer Komponenten geeignet, die dabei keine oder nur geringe Schwanzbildung aufweisen. Mit der Methode von *Guillet* lassen sich Glasübergangspunkte der Materialien bestimmen, die gut mit auf anderen Wegen ermittelten Werten übereinstimmen.

[\*] Prof. Dr. H. Schnecko  
Dunlop-Forschungslaboratorium  
645 Hanau, Postfach 129