

Aussprache:

H. Weiß, Hamburg: Eine weitere Reinigung auch von Primärstärke auf diese Weise eröffnet vielleicht die Möglichkeit zur Herstellung farbchter Sirupe. *De Willigen*, Groningen: An Kartoffelstärke vorgenommene enzymatische Eingriffe jeder Art ließen sich an Sirupverfärbungen stets erkennen.

E. LINDEMANN, Detmold: Über die Fettbestimmung und den Einfluß der Extraktion auf die Eigenschaften von Stärken.

Das Ergebnis der Fettbestimmung in Stärken zeigt eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Hydrophobe Lösungsmittel wie Petroläther extrahieren weniger Fett als hydrophile (z. B. Methanol). Nach vorhergehender Hydrolyse findet man in Getreidestärken rund 10 mal mehr Fett. Im Extrakt aus Getreidestärken findet sich zudem mehr Phosphor als in dem aus Kartoffelstärke. Daraus geht hervor, daß bei diesen das Fett mehr adsorptiv gebunden ist, während es bei jenen als Phosphatid an die Amylose gebunden vorliegt. Die Viscosität im Verkleisterungsmaximum erwies sich als unabhängig vom Fettgehalt, dagegen zeigten nach dem Abkühlen die fettfreien Kleister deutlich höhere Viscosität. Diese Verhältnisse sind nach erneuter Fettsäurebeladung reversibel.

G. GRAEFE, Hamburg: Stärkeester mit anorganischen Säuren.

Die Stärkeester treten an technischer Bedeutung bisher hinter den entspr. Cellulose-Derivaten zurück. In den Glukosid-Resten der Stärke lassen sich maximal drei Hydroxyl-Gruppen verestern, wobei die Reaktion an den primären OH-Gruppen am leichtesten angreift. Fast stets wird allerdings die Stärke beim Verestern in unterschiedlichem Ausmaß abgebaut.

B. PAGENSTEDT, Duisburg: Stärketechnologische Studien mit dem Viscographen.

Eine Weiterentwicklung des Brabender-Viscographen gestattet durch Einbau einer Abkühlvorrichtung die Verfolgung der Verkleisterungscharakteristik von Stärken über einen weiten Bereich. Indem man die Viscositäten bei Erreichen der Maximaltemperatur, im Verkleisterungsmaximum und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in Beziehung setzt, erhält man weitere wichtige Aufschlüsse über die Rheologie der Stärken. Die Bedeutung viscosigraphischer Messungen zur Lösung verschiedener Fragen der angewandten Stärkeforschung (enzymatischer Abbau, Umwandlungsprodukte, Boraxzusätze u. ä.) wird erläutert. Ein neuer Apparat, Gelograph genannt, wird beschrieben. Er gestattet die objektive Bewertung auch des puddingtechnischen Verhaltens der Stärke nach Elastizität und Festigkeit.

Aussprache:

H. Rüggeberg, Detmold: Die Kühlvorrichtung erst wird den Viscographen zu einem wertvollen Hilfsmittel machen. Allerdings ist die Konzentration, bis zu der gemessen werden kann, zu gering, da in der Praxis erst höhere Konzentrationen von Bedeutung sind. Außerdem müßte bei längerer Versuchszeit die Wasserverdunstung wirksam verhindert werden. Vortr.: Diese Verbesserungen sind geplant.

D. MÜLLER-MANGOLD, Ibbenbüren: Zur Methodik der p_H -Wert-Bestimmung von Stärken.

Es werden Meßergebnisse an Stärkesuspensionen mittels elektrischer Geräte und Indikatoren gegenübergestellt, wobei teilweise erhebliche Abweichungen auftreten. Es wird gefordert, die elektrische Methode als verbindlich zu erklären und gleichzeitig eine bestimmte Konzentration festzulegen.

Aussprache:

E. Lindemann, Detmold: Die elektr. Messung liefert in Suspensionen verschiedene Werte, je nachdem die Stärke sich bereits abgesetzt hat oder nicht. Auch hier ist eine Einigung notwendig.

H. DÖRNER, Detmold: Der Zustand der Milch in seiner Auswirkung auf das Dickungsvermögen von Stärken.

Ein gelegentlich auftretendes Zerfließen von Stärkepuddingen kann nicht auf eine etwaige Säuerung der Milch zurückgeführt werden, da künstlich und natürlich gesäuerte Milch nur von geringem Einfluß auf die Ergiebigkeit der Stärke ist. Bei Weizenstärke sinkt das Dickungsvermögen etwas mit steigendem Säuregrad, bei Maisstärke steigt es etwas, bei Milostärke bleibt es praktisch konstant.

Aussprache:

Die möglichen Gründe für das Zerfließen von Stärkepuddingen werden lebhaft erörtert. Besonders das häufig regionale Auftreten der Erscheinung spricht für enzymatische Ursachen infolge bakterieller Infektion. *H. Rüggeberg*, Detmold: Das unterschiedliche Verhalten gegen Säure läßt sich vielleicht zur Unterscheidung von Milo- und Maisstärke verwenden.

R. GRAU, Kulmbach: Verwendung von Stärke-Derivaten bei der Wursterstellung.

Durch Zusatz von Trockenstärkesirup erhalten die Wurstwaren größere Haltbarkeit, trocknen schwerer aus, behalten eine frische Farbe und bekommen einen zarten abgerundeten Geschmack. Die Menge der Zusätze liegt zwischen 0,1 und 0,3%.

H. WEISS, Hamburg: Eine neue Obstkonserven mit hohem Gehalt an Stärkesirup.

Die angegebenen Rezepturen erlauben die Herstellung von Obstkonserven, die ohne längere Einkochzeit doch eine genügende Haltbarkeit aufweisen. Dadurch wird der Fruchtgeschmack nicht beeinträchtigt, so daß der Fruchteanteil stark herabgesetzt werden kann. Die Konserven enthalten einen hohen Anteil Stärkemaltose (enzymatisch verzuckerte Maisstärke). Diese Konserven widersprechen allerdings den zur Zeit gültigen Lebensmittelgesetzen.

H. P. HARTIG, Neu-Ulm: Ein neues Projektionsrefraktometer.

Das Gerät erlaubt die Messung der Refraktion und damit des Zuckergehalts direkt im Konvertor.

H. RÜGGEBERG, Detmold: Die Papierchromatographie und ihre Anwendung auf Stärkehydrolysate.

Versuche an Stärkesirupen ergaben die Brauchbarkeit der Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der verschiedenen darin enthaltenen Kohlenhydrate. Die Möglichkeit zur Trennung verschiedener methylierter Zucker kann von großer Bedeutung für die Strukturaufklärung von Polysacchariden werden.

Rüggeberg [VB 285]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie, Arbeitskreis

Nordrhein-Westfalen

Gelsenkirchen, am 13. April 1951

Der Leiter der Tagung, Dr. Strohecker, Gelsenkirchen, wies in seiner Eröffnungsansprache auf die Verfälschungen von Schokoladen hin, die besonders in der Weihnachtszeit häufiger festgestellt wurden. Während die Milchfälschungen fast ganz aufgehört haben, wurden verfälschte Wurstwaren häufiger beobachtet.

H. FINCKE, Köln: Strittige Fragen aus dem Gebiete kakaohaltiger Lebensmittel und der Kakaoerzeugnisse.

An Lebensmittel, die durch Bezeichnung als schokoladen- oder kakao-haltig zu erkennen sind, sind hinsichtlich des Gesamtgehaltes an Kakao-bestandteilen gleiche Anforderungen zu stellen. Hinsichtlich der Art der zugesetzten Kakaoerzeugnisse sind Meinungsverschiedenheiten aufgetaucht. Vortr. hält dies für nicht berechtigt, solange Schokoladenpulver nach der Kakaoverordnung aus Kakaoipulver, ja sogar aus stark entöltem Kakaoipulver und Zucker zusammengesetzt werden dürfen. Er kritisiert die in Nr. 1/2 des Mitteilungsblattes 1951, S. 27, mitgeteilten Richtlinien über süße Suppen- und Soßenpulver. Die Verkennung der in Betracht kommenden Zusammensetzung von Schokoladenpulver geht so weit, daß die für Schokoladen-Suppen- und -Soßenpulver zugelassene Mindestmenge an Kakao-bestandteilen niedriger ist als der Gehalt daran in Suppen- und Soßenpulvern „mit Kakaogeschmack“, die nach ihrer Bezeichnung auf einer Stufe stehen mit anderen, rein künstlich aromatisierten Erzeugnissen. In Gutachten bei Beanstandungsfällen sollten stets die wirklich ermittelten Bestandteile und die zu ihrer Bestimmung angewendeten Verfahren angegeben werden.

Aussprache:

Ein Teil der Anwesenden widersprach der Auffassung des Vortr. und begründete den Standpunkt, wonach Schokoladenpackungen unter 25 g durch die Kakao-Verordnung verboten seien. Eine Einigung konnte nicht erzielt werden. Vortr. stellte in Aussicht, das Urteil namhafter Juristen hierzu einholen und bekanntgeben zu wollen. Die Behauptung eines amtlichen Lebensmittelchemikers, die Süßwaren-Industrie bezeichnete mit der Herausbringung von Schokoladentäfelchen mit einem Gewichte unter 25 g einen Betrug der Käufer, wurde vom Vortr. energisch zurückgewiesen.

H. FINCKE, Köln: Über die Anforderungen an Marzipan-, Nugat-, Trüffelmasse und ähnliche Süßwaren¹.

Von Trüffelmassen wird bisher gefordert, daß sie sohokoladenähnlich und „von besonderer Güte“ sind. Die Schokoladenähnlichkeit trifft nur hinsichtlich des Gehaltes an Kakao-bestandteilen, meist jedoch nicht hinsichtlich des Gefüges zu, da die Trüffelmassen Wasser zu enthalten pflegen, welches den Zucker löst. Die Forderung besonderer Güte bietet keine klare Beurteilungsgrundlage, sondern hat zu Meinungsverschiedenheiten zwischen der amtlichen Lebensmittelüberwachung und einem Süßwarenbetrieb geführt, da der Vertreter der erstenen Milchpulver als Streckungsmittel ansah und stattdessen Sahneipulver verlangte. Vortr. hält eine Festlegung des Höchstgehaltes an Wasser und Zucker sowie eine Festlegung des Mindestgehaltes an Kakaoipasse und an Gesamtzucker sowie eine Erörterung der sonst zulassenden Bestandteile für zweckmäßig. Gleichzeitig sollte festgelegt werden, was von den im Handel üblichen Ersatzerzeugnissen für Trüffel zu fordern ist.

MIALKJ, Remscheid: Zerkleinerung von Weichstoffen in der Lebensmittelverarbeitung.

Bei der Weichzerkleinerung sind Stoffe pflanzlicher und tierischer Herkunft mit relativ hohem Feuchtigkeitsgehalt und gewebeartiger Struktur zu zerkleinern. Daher handelt es sich fast stets um Schneidvorgänge. Fast noch alle wissenschaftlich-technischen Grundlagen fehlen, um die Weichzerkleinerungsmaschinen aus dem Stadium des „Probierens“ in dasjenige des „Rechnens und Messens“ emporheben zu können. Vortr. schildert die Möglichkeiten, die Zerkleinerung von Weichstoffen exakt zu gliedern und zu erfassen. Es zeigt sich, daß bei der Zerkleinerung von Weichstoffen Grenzflächenvorgänge von einer bestimmten Dispersität ab eine entscheidende Rolle spielen.

H. MÜLLER, Gelsenkirchen: Die Fluor-Bestimmung in Lebensmitteln.

Die Fluor-Bestimmung hat durch die Trinkwasserfluorierung besondere Bedeutung erlangt. Für die lebensmittelchemische Praxis kommen zum Nachweis von zugesetztem Fluor in erster Linie die Ätzprobe und Silicofluoridprobe in Betracht. Für die Ätzprobe beträgt die Empfindlichkeit bei noch eben sichtbarer Ätzung 0,1 mg Fluor in der Probe.

¹ Vgl. die Arbeiten des Vortr. Hefte 4, 5, 6 und 7 der Zucker- u. Süßwaren-Wirtschaft 1951.

Bei Gegenwart von Kieselsäure oder Bor ist die Silicofluoridprobe anzuwenden. Sie spricht nach Sartori, Breslau, bis auf 0,3 mg Fluor an. Vortr. hat eine Ausführungsform entwickelt, die bis zu 0,2 mg Fluor absolut zuverlässig ist:

In die Bohrung eines Gummistopfens, mit dem der Platintiegel verschlossen wird, führt man ein Röllchen Fließpapier ein, das während des Versuches immer feucht gehalten wird. Nach 20 min Erhitzen über der Sparflamme wird das Röllchen in ein Reagenzglas mit eben bereiteter, etwa 0,1 proz. Natronlauge gestoßen, kurz erwärmt, filtriert und die Kieselsäure und damit das Fluor nach dem Ansäuern an der Gelbfärbung mit Ammoniummolybdat erkannt. Die Reaktion soll unter Anwendung der Bestimmungsmethode für kleine Kieselsäuremengen nach Strohecker und Breitwieser auch für quantitative Zwecke ausgearbeitet werden.

Für die quantitative Bestimmung sind gravimetrische Verfahren nur begrenzt anwendbar (Ausnahme Tee mit 8 bis 15 mg% F).

Die Farbänderung des Zirkon-Alizarin-Lakes von rot-violett nach grün ist die Grundlage der Fluor-Bestimmung in den Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Bei den Einheitsvorschriften ist nicht, wie angegeben, 0,1 cm³, sondern 1,0 cm³ Alizarin-Lösung zu verwenden. Fehlerquellen treten bei der Destillation des Fluors auf. In den Lebensmittel-Aschen muß das Fluor immer durch Destillation abgetrennt werden, weil diese in hohem Maße störende Ionen enthalten.

Die quantitative Destillation des F kann durch größere Mengen schwerlöslicher Salze der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure verzögert und durch Stoffe fast ganz verhindert werden, von denen man es nicht erwartet. Hierzu gehört gelatinöse SiO₂ und im gewissen Grade auch chemisch reine SiO₂. Die Verwendung von Kieselsäurepulver Merck, v. h. p., bei dem Verfahren zur Wasseruntersuchung liefert nur 70 bis 80% der theoretischen Ausbeute. Gummistopfen rufen immer eine feine, kaum erkennbare Trübung hervor, die den Farbvergleich stört. Die Destillation des F wird dadurch weiter kompliziert, daß Blindwerte auftreten, über die in der Literatur, auch in der einschlägigen amerikanischen, nichts erwähnt ist.

Ihre Ursachen sind: Konz. Schwefelsäure und Perchlorsäure, Siedesteine (Bimstein und bes. Tonscherben) und das zur Veraschung nötige CaCO₃.

Nach Ausschaltung aller dieser Fehlerquellen tritt aber bei der Destillation stets noch ein restlicher konstant bleibender Blindbetrag von

etwa 0,3 γ bis 1 γ auf, den Vortr. auf das Glas der Destillationsapparatur zurückführt. Zur Lebensmittel- und Wasseruntersuchung wird das Verfahren von v. Fellenberg empfohlen²⁾.

M. PANTKE-BEYERLING, Köln: *Die Essenz als Geschmacksstoff der Ernährungsindustrie*.

Neben den natürlichen Aromastoffen aus Früchten, Drogen, Gewürzen und Alkohol gibt es natürliche Essensen, die künstlich verstärkt werden, und solche, die rein synthetisch oder überwiegend synthetisch aufgebaut sind. Die synthet. Geschmacksstoffe sind notwendig, da nur sie den Anforderungen an Kochfestigkeit und Hitzeständigkeit genügen, die von gewissen Zweigen der Ernährungsindustrie, z. B. der Süßwarenindustrie und dem Backgewerbe, gestellt werden.

D. SCHWEITZER, Münster: *Der Stand des Süßstoffproblems*.

Neben dem „Sosan“, den Derivaten des stark süßschmeckenden β-Imino-β-phenylpropionsäurenitrils und dem „Sucaryl“ wurde das „Ultrasüß“ aus der Reihe der 2-Amino-4-nitro-phenoläther behandelt, dessen Propoxy-Derivat eine Süßkraft von 2000 aufweist. Die pharmakologische Prüfung ergab keine gesundheitlichen Bedenken. Die letale Dosis beträgt bei Ratten 0,025 g, auf den Menschen übertragen 17,5 g. Als nachteilig wird beim Ultrasüß die intensive gelbe Farbe und die Schwerlöslichkeit in Wasser angesehen. Versuche, diese Eigenschaften durch Änderung der drei Substituenten zu beseitigen, scheiterten am Verlorengehen des süßen Geschmackes. Nur der Umsatz von Ultrasüß mit Chloressigsäure ergab eine substituierte Phenylglycinsäure, deren Natrium- und Ammoniumsalz deutlich süß schmeckte.

Das Problem des süßen Geschmacks kann nicht allein von der rein chemischen Seite gelöst werden. Es spielen auch physikalisch-chemische Vorgänge eine Rolle. So ließ die Ermittlung des Verteilungskoeffizienten die extrem hohe Öllöslichkeit der m-Nitranilin-Derivate erkennen. Daraus ist zu schließen, daß nach dem Meyer-Overtonschen Gesetz ein Zusammenhang zwischen Süßungsgrad und Verteilungskoeffizienten besteht.

A. GRÜNE, Velbert: *Kallentkeimung*.

M. [VB 288]

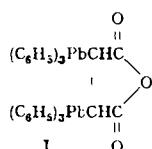
²⁾ Mitteil. a. d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hygiene 1948, Hefte 1—3.

Rundschau

Luminol (Amino-phthalhydrazid) als Lumineszenz-Indikator bei Säure-Basen-titrationen mit einem Dunkelkammer-Titrimeter empfehlen. *F. Kenny und R. B. Kurtz*. Der Indikator besteht je Titration aus 40 mg Luminol und 30 mg Hämin in 6 ml 3 proz. Wasserstoffperoxyd. Oberhalb eines pH von etwa 7,0 emittiert dieser Indikator Licht, im Gegensatz zu den übrigen Indikatoren, die das Licht oberhalb eines bestimmten pH-Wertes verschieden absorbieren. Die Konzentration soll zwischen 0,01 und 0,1 molar liegen. Die Licht-Emission wird in stark gefärbten Lösungen nicht gehindert, so daß dieser neue Indikator bei der Titration in Gegenwart von farbigen Substanzen große Erleichterung verspricht. Die Farbstoffe ändern die Lage des Endpunktes nicht. Der Titationsfehler ist, verglichen mit Phenolphthalein, praktisch irrelevant. (Analyt. Chemistry 23, 339 [1951]). —J.

Methanthiosulfonate von 2-wertigem S, Se und Te stellte *O. Foss* dar. Die Verbindungen S(S₂O₃CH₃)₂, Se(S₂O₃CH₃)₂ und Te(S₂O₃CH₃)₂ sind isomorph und wahrscheinlich Strukturanaloga des Pentathionat-, Selenopentathionat- und Telluropentathionat-Ions, z. B. S(S₂O₃)₂²⁻. Das S- und Se-Di(methanthiosulfonat) (Fp 70—75,0°, bzw. 85—90°) wurde aus Na-Methanthiosulfonat (I) und SCl₄ bzw. Se₂Cl₂ in Äther erhalten, die Te-Verbindung (Fp ca. 135°) aus wäßrigem I und Te-dioxyd in HCl. Na-Thiosulfat ersetzt die Methanthiosulfonat-Gruppe unter Bildung von Pentathionat, Selenopentathionat und Telluropentathionat. (Acta Chem. Scand. 5, 115 [1951]). —Ma.

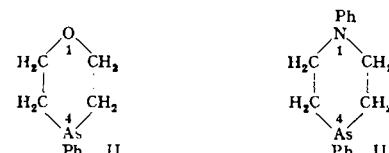
Neue metallorganische Verbindungen von Pb, Sn und Ge beschreiben *H. Gilman und R. W. Leeper*. Hexaphenyl-Pb addiert sich an die Doppelbindung von Maleinsäureanhydrid unter Bildung von I, einer grauweißen, kristallisierten Substanz. Aus Triphenyl-Pb-hydroxyd und Maleinsäureanhydrid wurden saures Triphenyl-Pb-maleat (Fp 207°) und Di-(triphenyl-Pb-maleat), (Fp 198—199°) dargestellt. o-Oxy-phenyltriphenyl-Pb (Fp 216—218°) entstand bei der Umsetzung von Triphenyl-Pb-chlorid mit der Grignard-Verbindung aus Butylbromid, Li und o-Bromphenol. Ferner wurden aus der Mg-Verbindung von 9-Bromphenanthren



mit Triphenyl-Pb-bromid, 9-Phenanthryltriphenyl-Pb und Di-(9-phenanthryl)diphenyl-Pb gewonnen (Fp 169—171° und 208—210°). Ferner wurden synthetisiert: (Benz[a]anthracen-7-yl)triphenyl-Pb und Bis-(benz[a]anthracen-7-yl)-diphenyl-Pb (Fp 204—205° und 295—296°). Die Reihe der Verbindungen vom Typ RSN₃ wurde um Butyl-Sn-trijodid, eine unbeständige rote Flüssigkeit (Kp 154°/5 mm, aus KSnCl₃ + Butyljodid) erweitert. Einige neue Ge-Verbindungen verhalten sich wie die

entsprechenden Sn-Verbindungen: Tetra-n-butyl-Ge, Kp 127—128°/4 mm, Tributyl-Ge-jodid, Kp 125—127°/4 mm, und Tetra-2-furyl-Ge, Fp 99—100°. (J. Org. Chemistry 16, 466 [1951]). —Ma. (41)

1,4-Oxarsin- und 1,4-Azarsin-Derivate, zwei neue heterocyclische Ringsysteme, synthetisierten *M. H. Beeby und F. G. Mann*. Durch Umsetzung von Phenylarsin-bismagnesiumbromid, AsPh(MgBr)₂ (I), mit Di-(2-bromäthyl)äther in Benzol entsteht Tetrahydro-4-phenyl-1,4-oxarsin (II), das durch Überführung in das Oxyd, Fällung als Oxypikrat, Überführung in das Oxyhydrochlorid und SO₂-Reduktion als farblose



Flüssigkeit, Kp 149—151°, 18 mm (Methojodid, farblose Kristalle, Fp 162—162,5°) erhalten wird. I und Di-(2-bromäthyl)anilin geben in 50 proz. Ausbeute Hexahydro-1,4-diphenyl-1,4-azarsin (III), farblose Kristalle, Fp 96—97,5°. Durch Einwirkung von Methyljodid oder Äthylbromid entstehen monoquaternäre Arsoniumsalze. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 886). —Ma. (50)

Die Hoesch-Reaktion mit Trifluormethyleyanid und Trichlormethylcyanid führte *W. B. Whalley* durch. Resorcin, 2- und 4-Äthylresorcin, Phloroglucinmono- und -trimethyläther, 4-Oxyveratrol und 6-Methoxy-3-methyleumaron geben mit Trifluormethyleyanid die entspr. ω-Trifluormethylketone. Trichlormethylcyanid bildet mit einer beschränkten Zahl von Phenolen, z. B. mit Oxy- und Methoxycumaronen, sowie mit Phloroglucinmonomethyläther ebenfalls die entspr. Trichloracetophenone. Letztere werden leicht zu ihren Säuren hydrolysiert; ferner können sie durch Einwirkung von Methanol und etwas Alkali in deren Methylester (Umwandlung der Trichloracetyl- in die Carboxymethoxy-Gruppe) übergeführt werden. Vereinzelt sind auch die Äthylester auf diese Weise erhalten. Die Trifluormethylketone geben mit Alkohol stets nur die entspr. Säuren. Durch Clemmensen-Reduktion lassen sich die ω-Trichloracetophenone leicht in die Äthylphenol-Derivate umwandeln. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 665). —Ma. (48)

Selektive Oxydationen mit Mennige führten *L. Vargha* und *M. Rémenyi* durch. Mennige kann in Gegenwart 25 proz. Essigsäure an Stelle von Bleitetraacetat oder Perjodsäure zur selektiven Oxydation von Glykolen, α-Oxysäuren und gewissen Amino-Verbindungen verwendet werden, wobei sogar Substanzen, die wasserunlöslich oder gegen Säuren empfindlich sind, oxydiert werden können. Z. B. gab Diäthyltartrat in 54 proz. Ausbeute Äthylglyoxalat und 1,3-2,4-Diäthylidensorbit 50% L-Xylose. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1068). —Ma. (49)