

Von diesen sei genannt, eine elektrochemische und eine mikroskopische Methode. Die mikroskopische Methode hat es erlaubt, auch Anhaltspunkte für die Bildung der Poren zu gewinnen. Wesentlich ist dafür die in den Lösungsmitteln gelöste Luft, Feuchtigkeit im Untergrund sowie Feuchtigkeit an den Pigmenten.

Aussprache:

H. Schuhmann, Stuttgart: Isocyanate bilden immer Luftblasen und zeigen wenig Poren. Polystyrolfilme verlieren beim Erwärmen die meisten Poren. Es gibt eine Methode zum Sichtbarmachen von Poren mit Hilfe von getränktem Fließpapier (Elektrolyt, Kochsalzlösung mit Phenolphthalein). *L. Holzapfel, Berlin-Dahlem:* Die Bedeutung der Gasblasenentwicklung ist in Gegenwart von Pigmenten verstärkt, bes. bei Pigmenten mit starkem Gasbindungsvermögen. Man kann dies durch Entgasen vor dem Verbrauch oder durch starkes Verreiben bzw. Verrühren beim Zusammenmischen verhindern. *J. van Laar, Eindhoven/Holland:* Besteht ein Zusammenhang zwischen Härte von Anstrichen und Pilzwachstums geschwindigkeit? Man beachte den Einfluß von Zinkweiß im Vergleich zum Bleititanat und Rutile-TiO₂. Keines von diesen Pigmenten kreidet, aber letzteres gibt härtere Filme. Die beiden letzteren fördern den Pilzwuchs, letzteres verhindert ihn. Oder ist spezifische Giftwirkung des Zinkes der Fall? Sonst aber ist Zink nicht spezifisch giftig.

G. SACHS, Stuttgart: Die Elektrophorese von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln (Ausgeführt im Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart, unter Leitung von Prof. Dr. H. Brintzinger und Dr. R. Haug).

Aus früheren Arbeiten anderer Autoren, die elektrophoretische Untersuchungen an Pigmenten vorgenommen, hat sich ergeben, daß elektrische Vorgänge die Ursache für das Auslocken und das Absetzen sein können.

Die Beobachtungen über die Elektrophorese der Pigmente in Lösungsmitteln haben gezeigt, daß alle Pigmente in Lösungsmitteln eine elektrische Ladung tragen. Die anorganischen Pigmente sind häufig negativ geladen. Bei organischen Pigmenten sind die Substituenten offensichtlich von Einfluß auf ihren Ladungssinn.

Für die elektrischen Ladungen sind bestimmend: 1) Der Einfluß der Lösungsmittel, 2) der „natürliche“ Ladungssinn der Pigmente, 3) Ionen, deren Vorhandensein durch die Herstellung der Pigmente bedingt ist, 4) Netzmittel.

In nicht- oder nur schwach polaren Lösungsmitteln sowie in polaren Lösungsmitteln wurden die grundsätzlich verschiedenen zu beobachtenden Vorgänge sorgfältig studiert. U. a. wurden in nicht- oder nur schwach polaren Lösungsmitteln Hin- und Hertanzen und Brückenbildungen der Pigmentteilchen beobachtet. Hierfür sind wahrscheinlich folgende Ursachen maßgebend: 1) eine Wasserschicht um das Pigmentteilchen, 2) ockulierte und adsorbierte Luft, 3) Staubteilchen und -fäden.

Aussprache:

H. Schuhmann, Stuttgart: Aufladung der Pigmente beim Abreiben. Die Agglomeration hängt von der Breite des Barrens ab. Entstehung von Reibungselektrizität. *J. van Laar, Eindhoven/Holland:* Zur Erscheinung des „Tanzens“ der Pigmentteilchen. Im nichtleitenden Medium verhält das völlig trockene Pigmentteilchen sich wie ein Isolator. Wenn sich eine Wasserschicht darum befindet, kann diese als Leiter, wenn in Berührung mit einer der Elektroden, von dieser aufgeladen und elektrostatisch abgestoßen werden. Die Leitung geht in einer kurzen, endlichen Zeit durch die sehr geringe Leitfähigkeit des Mediums verloren oder wird an die andere Elektrode abgegeben. Das nunmehr ladungslose Teilchen (bzw. entgegengesetzt geladen) wird nun wieder von der ersten Elektrode angezogen, aufgeladen, abgestoßen usw. Im Isolator mit niedriger Dielektrizitätskonstante kann die elektrische Doppelschicht sich nicht entwickeln. Wenn sie da ist, dann in Kondensatorform. Sie kann nicht zu einwandfreien elektrophoretischen Erscheinungen führen. Hat das Medium eine höhere dielektrische Konstante, so ist die Doppelschicht diffus und ein elektr. Feld wird das z. B. negativ geladene Teilchen zur Kathode, die diffuse + Gegenladung zur Anode wandern. Durch die Wasserschicht um das Teilchen im nichtleitenden Medium und Doppelschicht in dieser Schicht wird das Bild noch komplizierter.

W. HEIMSOETH, Leverkusen: Weißpigmente in Silicate-mails.

Ein reizvolles Spezialproblem der Pigmentierung von Filmen im Oberflächenschutz ist die Weißtrübung von Silicate-mails. Da Emailüberzüge bei Rotglut auf die Unterlage aufgeschmolzen werden, müssen die Pigmente neben den üblichen physikalischen Eigenschaften noch chemische Resistenz gegen Angriffe durch die feuerflüssige Schmelze besitzen. Neben den üblichen Pigmentierungsarten kann man in Silicate-mails und -glasuren die Pigmente auch durch Reaktion aus den Komponenten der Schmelze oder durch Rekristallisation entstehen lassen. Daraus ergibt sich eine Vielfalt der Methoden für die Erzeugung und Dispergierung der Pigmente in der glasigen Grundmasse. Neben der Vermahlung des Glases mit geeigneten Verbindungen von höherem, niedrigerem Brechungsexponenten als dem der Glassubstanz sind zu nennen, das Einschmelzen reaktionsträger Verbindungen, die Auswahl von Komponenten, die beim Schmelzen zur Ausscheidung trübender Phasen führen, und das Einschmelzen von Stoffen, welche die Rekristallisation von Pigmenten bei der Verarbeitung verursachen. Reaktionsträger, vorgebildete Pigmente sind vor allem die Oxide von Zinn und Antimon und mit Einschränkung von Zirkon, während für die Bildung von trübenden Kristallen beim Schmelzen oder Rekristallisation der homogenen Schmelze bei der Verarbeitung Fluoride, Zinksulfid, Bleiarsenit, Zirkonoxyd und vor allem Titanverbindungen in Frage kommen. In den letzten 10 Jahren sind durch Entwicklung der Ausscheidungstrübung mit Zirkon – und dann besonders mit Titan-Verbindungen erhebliche Fortschritte in der Deckfähigkeit und Endhelligkeit von Weißemails erzielt worden.

E. KORINTH, Frankfurt a. M.-Höchst: Neuere anorganische Pigmente.

Die im Anorganischen Laboratorium der Farbwerke Höchst durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf Buntpigmente und Rostschutzpigmente.

Buntpigmente wurden durch Reaktion von Oxyden farbschwächer Elementen mit Oxyden farbsterker Elemente im festen Zustand erzeugt. Interessante binäre Verbindungen dieser Art sind Mischkristalle aus ZnO mit MnO oder FeO, die analog zum *Rinmanns-Grün* aufgebaut sind. Als Beispiele ternärer Oxydverbindungen sind die Dreistoffsysteme ZnO, CoO, SiO₂; ZnO, NiO, TiO₂, Al₂O₃, CoO zu nennen.

Das ursprüngliche Ziel dieser Untersuchungen war, ein zementechtes Blaupigment zu schaffen. Dies gelang durch Glühen der sogen. „Grimmischen Mischkristalle“ aus KMnO₄/BaSO₄ bzw. Ba(MnO₄)₂/BaSO₄ in Gegenwart von Kariumnitrat. Das erhaltene Blaupigment ist sehr reinfarbig und stellt einen Mischkristall aus Bariumsulfat mit basischem Bariummanganat dar. Es ist als lichtechtes und zementechtes „Manganblau“ im Handel.

Die Arbeiten über Rostschutz hatten zum Ziele, vom Blei abzukommen oder Blei einzusparen und führten zu der Erkenntnis, daß das seit 1874 bekannte zitronengelbe Fleicyanamide ein hervorragendes aktives und bleisparendes Rostschutzpigment darstellt. Es ist ausgiebig, setzt nicht ab und ist vorzüglich streichbar. Seine große Aktivität erlaubt es, das Pigment mit inerten Pigmenten weitgehend zu verschneiden. Solche Verschnitte sind besonders im Deckanstrich zu empfehlen. Die Rostschutzwirkung des PbCN₂ beruht auf seiner leichten Angreifbarkeit durch Atmosphärieren und Abbausäuren. Aus diesem Grunde ist es andererseits trotz Lichtechnik und leuchtender Farbe als Buntpigment nicht zu empfehlen.

Aussprache:

E. Podschus, Leverkusen: Von den neuen Buntpigmenten hat sich nur das Manganblau in der Praxis eingeführt. Neben guten Echtheits eigenschaften hat es den Mangel relativ geringer Farbkraft. Wie steht es mit der Farbkraft der übrigen erwähnten Buntpigmente, vor allem der lebhaft gelb bis rot gefärbten ZnO-MnO-Mischkristalle im Vergleich zu Cadmium-Farben? *Vortr.:* In der Reinheit der Farbtöne stehen die ZnO-MnO-Farben zwischen Eisenoxyd- und Cadmium-Farben. Die Farbkraft in der Ausmischung ist gering, weshalb sich die neuen Pigmente nicht eingeführt haben.

F. ENDTER, Kalscheuren: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Pigmenten und Helfsstoffen für die Herstellung von Lacken und Druckfarben.

Die Bestimmung der Teilchengröße spielt für die Beurteilung von Pigmenten eine ausschlaggebende Rolle. In den meisten Fällen stellt das Elektronenmikroskop das einzige Mittel für eine direkte Bestimmung dar. Besonderes Augenmerk ist darauf zu richten, daß die Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate so getroffen wird, daß die Präparationsmethode am Objekt keine merklichen Veränderungen verursacht.

Für die Bestimmung der Teilchengröße ist die Definition von „Primärteilchen“, „Sekundärteilchen“ und Agglomeration notwendig.

Das Elektronenmikroskop bietet die Möglichkeit, den Verteilungsgrad der Pigmente nach dem Anreiben in den verschiedensten Trägerstoffen zu bestimmen. Auch für diese Untersuchungen ist die Art der Probenzubereitung von größter Bedeutung.

Von einer Reihe von Pigmenten und Helfsstoffen werden typische Elektronenbilder gezeigt und am Beispiel des Rußes die Auswertung solcher Aufnahmen gekennzeichnet.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“

Am 25. September 1951

H. FINCKE, Köln: Einseitigkeiten neuerer lebensmittelrechtlicher Bestrebungen und ihre geistigen Zusammenhänge.

Vortr. hat bereits 1949 einer zu weit gehenden Anwendung von Zwangsmitteln bei der Beeinflussung der Lebensmittelindustrie in lebensmittelrechtlicher und die Güte der Erzeugnisse betreffender Hinsicht widersprochen. Dennoch macht sich bei manchen Dienststellen ein weiteres Abgleiten in Richtung engerziger lebensmittelpolizeilicher Tätigkeit bemerkbar.

Andererseits bieten wirklich oder angeblich notwendige Forderungen der „Gesundheit“ Grundlagen für behördliche Eingriffe. Doch bleiben schwere Gefährdungen unabgestellt, während sich bezüglich einiger, bei der Lebensmittelherstellung angewandter Verfahren eine ungerechtfertigte Überängstlichkeit zeigt. Behördlichem Machtstreben haben auch einzelne Lebensmittelüberwachungsstellen sich nicht völlig entziehen können.

W. ROTHE, Berlin-Charlottenburg: Wünsche zur deutschen Lebensmittelgesetzgebung.

Wenn man die Entwicklung der Lebensmittelgesetzgebung in Deutschland seit der Schaffung des alten Nahrungsmittelgesetzes von 1879 und durch die Schaffung des neuen Lebensmittelgesetzes von 1927 mit seinen Änderungen, Ergänzungen, Neufassungen und seinen Nebengesetzen und Verordnungen überblickt, so ist sie vom Standpunkt des Lebensmittelchemikers und des Verwaltungsbeamten günstig zu beurteilen.

Es ist aber notwendig, die jetzt geltende Fassung des Lebensmittelgesetzes zu überprüfen und einige Unstimmigkeiten zu beseitigen. Die aus kriegswirtschaftlichen Notwendigkeiten erlassenen Ausnahmeverordnungen sind aufzuheben. Auch die auf Grund des Lebensmittelgesetzes ergangenen Verordnungen weisen eine Anzahl von Mängeln auf, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird. Notwendig sind weiter Verordnungen über Konservierungsmittel, Lebensmittelfarben, gesundheitsschädliche Metalle, Essig, Methylalkohol, Mehbleichung und Vitaminsierung von Lebensmitteln. Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle bedarf einer Neuregelung, wobei auf das Berliner Beispiel hingewiesen wird.

Bei der Anwendung der lebensmittelrechtlichen Vorschriften sollte nicht allzu kleinlich verfahren, sondern gegenüber Lebensmittelherstellern und -händlern insbes. auch erzieherisch gewirkt werden.

Aussprache:

M. Ney, Metz: Nach dem französischen Nahrungsmittelgesetz sind außer SO_4^{2-} und Kaliumnitrat alle Konservierungsmittel untersagt. *B. Rößler, Krefeld:* Man hat den Eindruck, daß man in USA hinsichtlich des Zusatzes von Farbstoff, Konservierungsmitteln — ganz allgemein von Schöngungsmitteln — zu großzügig ist. In dieser Hinsicht scheinen mir die schweizerischen Vorschriften nachhauenswerter. *H. Hennecke, Ingelheim-Rh.:* Minderung der Qualität der Lebensmittel durch Schöngungsmittel. Die Industrie erwartet durch Verordnungen hier Einhalt zu gebieten. Der Fabrikant kann dies im Hinblick auf den ungerechtfertigten Wunsch des Konsumenten von sich aus nicht tun (Konkurrenzbestrebungen). *F. Schmid, Speyer:* Hinweis auf Dissonanz in der Lebensmittelgesetzgebung und Auslegung der amtlichen Kontrolle. *Fincke:* Amtliche Lebensmittelchemiker sind nicht berechtigt, engherzig abgefaßte Verordnungen zu ignorieren und Verstöße als Bagatellachen anzusehen. Der Lebensmittelchemiker kann nur da großzügig sein, wo Verordnungen genügend Spielraum lassen. *W. Jachmann, Bonn:* Ausführungsbestimmungen zum Lebensmittelgesetz oder Normativbestimmungen? *Fincke:* Solange die Versorgung mit Rohstoffen nicht wie etwa vor 1914 ausgeglichen ist, wird die lebensmittelrechtliche Regelung durch starre Ausführungsge setze ausreichen, um so mehr, als die Anwendung von § 20 (3) z. T. als umstritten gilt. Durch Normenbestimmungen und Aufstellung von Standards wird insbes. für die Vielzahl der Lebensmittel, die nicht zu den Grundlebensmitteln zu zählen sind, die Möglichkeit geschaffen für Beurteilungsgrundlagen dieser Lebensmittel durch die Untersuchungsämter. Zudem erhält der Verbraucher einen klareren Überblick über die im Markt befindlichen Warenqualitäten. *K. G. Bergner, Stuttgart:* Lebensmittelgesetz hat zwei grundverschiedene Ziele: 1) gesundheitliche, 2) wirtschaftliche. Hieraus viele Mißverständnisse, die nicht durch Eigenentwicklung beider Richtungen (Gesundheitsgesetzgebung/Normativbestimmungen), sondern nur durch Koordinierung, z. B. in einem Bundesgesundheitsrat zu beheben. *H. Fincke, Köln-Baenthal:* In den Ansichten von Prof. Rothe und den meinigen besteht kein wesentlicher Widerspruch. Notig ist es, daß die amtliche Lebensmittelchemie mit der Industrie Hand in Hand geht, denn die ungleiche Versorgung mit Rohstoffen schafft der Industrie oft Schwierigkeiten.

K. PFEILSTICKER, Stuttgart: Einige Anwendungen der Spektralanalyse in der Lebensmittelchemie.

Die besonderen Vorteile dieser Methode kommen auch zur Geltung bei der Analyse von biologischem und klinischem Material und in der Lebensmittelchemie. Hierzu hat auch das Chemische Untersuchungsamt Stuttgart einen Beitrag geliefert. Zu nennen sind der Abreißbogen mit Hochfrequenzündung, der Niederspannungsfunk, die Anwendung einer „Zusatzlösung“, die nach dem Trocknen die Analysesubstanz fest mit der Hilfselektrode verbindet, eine allgemeine einfache Methode der Anreicherung von vielen biologischen Spurenelementen und die Untergrundkorrektur mit dem Auswurfergerät nach Kaiser.

Der Schwerpunkt der Analysen wird sich in Zukunft vermutlich von der Bestimmung der Metallgifte auf die Erfassung der lebenswichtigen Spurenelemente verlagern.

R. WERNER, Düsseldorf: Zur Frage der Entkeimung von Lebensmitteln durch oligodynamische Silberwirkung.

Die Entkeimung von Trinkwasser, Limonaden, Fruchtsäften, Essig, Bier, Wein u. a. kann oligodynamisch, d. h. durch Zusatz kleinsten Mengen ionisierten Silbers bewirkt werden.

Neben dem Katadyn-Kontaktverfahren ist das ebenfalls von Krause angegebene Elektrokatadynverfahren besonders verbreitet. Während des letzten Krieges wurden komplexe Silbersalze unter der Bezeichnung „Micropur“ erstmalig zur Entkeimung von Wasser angewandt.

Vortr. berichtet über chemische und bakteriologische Untersuchungen, die vor dem 2. Weltkrieg im Hygienischen Institut der T.H. Dresden unter Leitung von Prof. Süppler ausgeführt wurden. Destilliertes Wasser, Leitungswasser mit und ohne Härtebildner bzw. mit und ohne organ. Substanz, wurde nach dem Katadyn-Kontaktverfahren mit Silber beladen, das nach Haber mikroklimatisch bestimmt wurde. Parallel dazu liefen in abgestuften Zeiträumen Entkeimungsversuche, bei denen als Testkeime *Bact. coli* bzw. als Sporenbildner *Bac. mesentericus* verwandt wurden. Eindrucksvolle Ergebnisse lieferte die Untersuchung von Elektrokatadyn-Eis. Silberverteilung, Salzgehalt und bakterizider Effekt innerhalb verschiedener Zonen eines katadynisierten Eisblocks ließen die Vorteile und Grenzen oligodynamisch wirkender Entkeimungsverfahren erkennen.

Aussprache:

V. Hamann, München: Zur Konservierung von Limonade usw. mittels Katadynverfahren wird die Stellungnahme der gärungsfreien Früchteverwertung mitgeteilt. Diese verlangt in Anbetracht der Ausfällung von Inhaltsstoffen durch Ag^{+} -Ionen eine Deklarierung der Konservierung mit Silberionen. *H. Viermann, München:* berichtet von Untersuchungen über Mikropur in Spelzeis, die nur unwesentliche Wirkungen auf den Collidgehalt zeigten. Es ist vorgesehen, den Mikropur-Zusatz in Spelzeis oder Halbfabrikaten in der neuen Spelzeisverordnung zu untersagen. *K. Wöger, Köln:* Oligodynamische Verfahren sind bei Fruchtsäften nicht nur durch Blockierung der aktiven Silberionen durch die vorhandenen Kolloide begrenzt wirksam, sondern es besteht leicht die Gefahr nachträglicher Trübung der Säfte durch Ausfällung der Kolloide. *E. Burow, Steinhausen: 1933/34* mit dem Elektro-Katadynverfahren ausgeführte Versuche, dem Bunkerkreis von Fischdampfern bakterizide Eigenschaften zu verleihen, scheiterten, da eine sichtbare Wirkung erst bei wirtschaftlich untragbaren Konzentrationen eintrat und die angeladenen Fische durch eigenartige Konzentrationen entzündet und die angelebten Fische durch eigenartige Metallspeicherähnliche Verfärbung unansehnlich wurden.

F. KIERMEYER, München: Lebensmittel als Ionenaustauscher.

Vergleicht man die Stoffe miteinander, denen ionenaustauschende Wirkung zugeschrieben wurde, so finden sich deren Eigenschaften auch bei den meisten Lebensmitteln kolloidalen Beschaffenheit wieder. Um dies experimentell zu belegen, wurde bei Mehleitigen und bei caseinhaltigen Lebensmitteln versucht, eine ionenaustauschende Wirkung nachzuweisen. Der Nachweis ist bei caseinhaltigen Lebensmitteln eindeutig möglich, bei Mehlsuspensionen nur indirekt zu führen, da sich polare und apolare Adsorptionen überlagern. Gleichzeitig werden durch den Ionenaustausch in Freiheit gesetzte Säuren, z. B. Propionsäure aus Calciumpropionat, sekundär erneut gebunden. Erst durch hohe Substratkonzentration und Verschiebung der Adsorptionsgrößen durch organische Extraktionsmittel konnte das Infreiheitsetzen der Propionsäure als Calciumpropionat im Mehleitigen bzw. in Brot nachgewiesen werden. Innerhalb eines schmalen Bereiches von 1 bis 25 mval besteht zwischen ausgetauschtem und nicht-ausgetauschtem Calciumsalz das Gesetz der Freundlichschen Adsorptionsisotherme. Dieser Ionenaustausch wird durch zahlreiche Faktoren beeinflußt, was für die Anwendung der Konservierungsmittel-Salze zahlreiche Folgerungen hat.

R. GRAU, Kulmbach: Einige Beobachtungen auf dem Gebiet der Fleischchemie.

An Untersuchungen an Dosenhinken konnte in der fettfreien Muskulatur ein deutlich wahrnehmbarer Einfluß des pH -Wertes auf die Abhängigkeit des Salzgeschmackes vom Kochsalzgehalt festgestellt werden. Bei gleichem Kochsalzgehalt steigt mit sinkendem pH der Salzgeschmack. Auch andere, weniger bekannte oder unbekannte Faktoren scheinen eine Rolle zu spielen. — Bei der *in vitro* Pepsin-Verdauung von Fleisch-Fett-Mischungen kann auch eine durch Fett gehemmte Verdauung eintreten. Die Hemmung beruht hauptsächlich auf Bildung einer stabilen Fett-Eiweiß-Emulsion, die von den polaren Gruppen des Fettes und aktiven Gruppen des Proteins gebildet wird. Vorbehandlung des Fleisches mit Äther wirkt denaturierend, die Verdaulichkeit sinkt. Anschließende Vermischung äther-behandelter Fleische mit Fett zeigt keine Hemmung der Verdauung mehr. Dies deutet auf Inaktivierung oder Extrahierung der für die stabile Fett-Eiweiß-Emulsion mitverantwortlichen aktiven Gruppen des Fleischeiweißes. Die für den ersten enzymatischen Abbau notwendigen Eiweißbindungen bleiben bei der Äther-Behandlung intakt, der weitere Abbau hingegen wird gehemmt. Bereits mäßige Vortrocknung des Fleisches führt zur Verringerung der Verdaulichkeit. — Natriumglutamat ist befähigt, den Geschmackswert von Gewürzen zu steigern. Unterschwellige Gewürzkonzentrationen werden durch Glutamat in den Geschmacksbereich gehoben, dabei wirken Mengen von nur 0,2% Glutamat optimal. Die Einwirkung ist jedoch für jedes Gewürz verschieden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schwellenwert und Gehalt an ätherischem Öl besteht nicht. Der Salzgeschmack wird durch Glutamat, dieses wieder durch Kochsalz verstärkt. Ein Zusatz von 0,2% Glutamat vermag $\frac{1}{3}$ der sonst üblichen Kochsalzzugabe zu ersetzen.

Aussprache:

H. Hennecke, Ingelheim: Beim Salzgeschmack muß u. a. auch die Konstitution der betr. Säuren beachtet werden. So ist der Salzgeschmack bei gleichem Salzgehalt und gleichgehaltenem pH -Wert bei Verwendung von Essig-, Milch-, Citronen- und Weinsäure verschieden. Während die Essigsäure am saureren schmeckt (bei gleicher Konzentration) aber doch den höchsten pH -Wert dieser verglichenen Säuren aufweist, ist der Salzgeschmack bei gleichem Salzgehalt im System Essigsäure-Kochsalz geringer als bei Anwendung der anderen genannten Genußsäuren. Es scheint also die Konstitution der Säuren mindest ebenso einflußreich in dieser Beziehung zu sein, wie der pH -Wert allein in dieser Hinsicht betrachtet wurde. Da jedoch im System Fleisch es sich vormehrlich um die durch Glykogenabbau herrührende Milchsäure handelt mag, sind lediglich in dieser Hinsicht die noch ungeklärten Fragen der sog. „Fleischreifung“, die auch den Verlauf des pH -Wertes beeinflussen und noch nicht bekannte Säuerungsfaktoren einschließen, in einer umfassenden Betrachtung mit einzubringen. *H. Cauer, Hohenberg:* *E. Kanz, München:* hat gefunden, daß geringe Salzkonzentrationen wie sie der Geschmacksstufe I des Vortr. entsprechen, je nach der Wetterlage verschieden intensiv geschmeckt, in extremen Fällen sogar als süß empfunden werden. *H. Gudjons, Raumheim/Main:* Ich bezieufe, daß die physiologische Wahrnehmung eines Geschmacks einfach der Verschiebung des pH -Wertes folgt. Beispiele: Marmeladeproben können trotz stärker saurer pH -Wertes (elektrometr.) weniger sauer gefunden werden, als Vergleichsproben mit höherem pH -Wert. *H. Diller, Nürnberg:* Worauf beruht die Wirkung des Glutamins? Wirken andere Dicarboxyamino-Verbindungen ähnlich? Vortr.: Beziehungen zwischen pH und Salzgeschmack sind auch von anderen Autoren mitgeteilt. Sicher ist nicht das pH allein maßgebend, aber es gehört zu den den Salzgeschmack beeinflussenden Faktoren. Bereits früher habe ich bei Rinderpökelfleisch festgestellt, daß bei gleichem Kochsalzgehalt gekochtes salziger schmeckt als ungekochtes. — Da-Na-Glutamat-Wirkung wird durch Sensibilisierung der Geschmacksnerven erklärt. Ob andere Aminosäuren ähnliche Eigenschaften besitzen, ist mir unbekannt.

G. SCHWARZ, Hohenheim: Erhitzungsnachweise bei den verschiedenen Pasteurisierungs-Verfahren der Milch.

Zum chemischen Nachweis einer ordnungsmäßigen Pasteurisierung der Milch bedient man sich bestimmter Enzymreaktionen. Ergebnisse, die hierbei mit verschiedenen Methoden unter Zugrundelegung des Nachweises der Wirksamkeit der Peroxydase oder der Phosphatase erhalten werden, können nur dann miteinander verglichen werden, wenn dieselbe Milch verwendet wird, die unter bestimmten, reproduzierbaren und der Molkereipraxis entsprechenden Bedingungen erhitzt wird.

Die zum Nachweis der Hocherhitzung herangezogenen Reagenzien besitzen verschiedene Empfindlichkeitsschwellen, worauf näher eingegangen wird. Die Beeinflussung der Peroxydase-Reaktion durch die Acidität der Milch bei der Pasteurisierung und die Wiederkehr derselben, die sich messend verfolgen läßt, werden besprochen.

Es wird ferner auf die verschiedenen Phosphatase-Tests zum Nachweis der schonenden Erhitzung der Milch hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit für den Erhitzungsnachweis dieser Pasteurisierungsarten eingegangen. Desgleichen werden die Faktoren erörtert, die diesen Reaktionsverlauf beeinflussen.

Aussprache:

M. Schulz, Kiel: Die an sich störende Regeneration der Peroxydasereaktion kann abgesehen von dem Stehenlassen der Probe bis zur Spontanreaktion durch einen geringen Zusatz von Ascorbinsäure (0,7 mg je 100 cm³ Milch) beseitigt werden. Zur Anfrage, ob der Erhitzungsnachweis auch in Speiseeis durchgeführt werden kann, wird mitgeteilt, daß die Phosphataseprobe bei Berücksichtigung der evtl. vorhandenen Bakterienphosphatase auch für alle Milcherzeugnisse wie Rahm, Speiseeis, Butter, Käse als Erhitzungsnachweis brauchbar ist.

Das Isovitamin C wird neuerdings als Oxydationsschutzstoff für Vitamin C angeführt. Nach Entwicklung einer verbesserten Synthese für Isoascorbinsäure wurde dies geprüft. Beide Ascorbinsäuren verhalten sich bei der reinen Autoxydation, bei der schwermetall-katalysierten und der enzymatischen Oxydation gleich. Auch in natürlichen Systemen zeigen sie bei der Oxydation keine Unterschiede. Isovitamin C ist somit als Oxydationsschutzstoff für Vitamin C wirkungslos.

W. DIEMAIR, Frankfurt/M.: *Bemerkungen zur Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege.*

Bei Vollmilch ist darauf zu achten, daß das Milchfett in einer indifferenten Gasatmosphäre (N_2, CO_2) aufgearbeitet wird, weil Vitamin D außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff ist. Ferner ist für den Erfolg entscheidend die gleichmäßige Beschickung des Adsorptionsröhrens mit frisch geglühtem Aluminiumoxyd³³⁾. Versagen der Methode ist vorwiegend durch eine ungenaue Schichttrennung bedingt.

Bei homogenisierter Milch ist die Abtrennung des Fettes durch Zentrifugieren nicht möglich. Es bewährt sich eine Verreibung der Milch mit Sand und Gips zu einer pulvigen Masse, die im Soxhlet-Apparat mit Petroläther extrahiert werden kann. An Stelle von Petroläther bewährt sich besser Methanol. Hier sind 32 Einzelextraktionen erforderlich. Schonende Verseifung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge ist gleichfalls möglich, wobei mindestens zweimal verseift werden muß. Schließlich ist die Fällung des Fettes und der Eiweißstoffe mit Essigsäure und Bleiacetat und das Trocknen des Niederschlags mit Gips und Sand möglich und die anschließende Extraktion mit Petroläther oder Methanol.

Trockenbuttermilch ist sehr schwer aufzuarbeiten und die Chromatographie wird durch die schwierige Abtrennung lästiger Begleitstoffe stark gestört, so daß schlecht reproduzierbare Vitamin D-Werte erhalten werden. In Vitamin A-haltigen Vitamin D-Konzentraten kann das Vitamin selbst bei Anwesenheit von 93000 I.E. Vitamin A neben 56000 I.E. Vitamin D in 1 g gut bestimmt werden, wenn die Bedingungen der Adsorption und Elution genau eingehalten werden. In länger gelagerten Kindernährmitteln bereitet die Bestimmung Schwierigkeiten, wenn diese aus einem Weizenmehl bestehen, dessen Fett einen sehr intensiv gelb gefärbten, unverseifbaren Rückstand liefert. Es gelingt hier die Abtrennung von Vitamin nicht immer vollständig. Die Schwierigkeiten liegen bei der Entwicklung des Chromatogramms.

Die chemische Vitamin D-Bestimmung bietet eine gute Handhabe bei der Untersuchung von biologischem Material nur dann, wenn unter strenger Einhaltung der Versuchsbedingungen gearbeitet wird.

W. SPECHT, Weißenthurm bei Koblenz: *Zur Extraktion von Hopfenbitterstoffen durch Ultraschall.*

Art und Menge der Lösung von Hopfenbitterstoffen sind von der Acidität der Flüssigkeit, aber auch vom Vorhandensein von Alkali- und Erdalkalisalzen abhängig. Zu den Ultraschallextraktionen wurden Brauwasser (2–3° D.H.), Würzen und Nachgüsse verwandt (pH : 5–6). Hin- sichtlich der Bitterstoff- und Gerbstoffsäure ist es nicht gleichgültig, in welcher Flüssigkeitsart die Ultraschallextraktion des Hopfens vorgenommen wird. Die Abgabe von Bitterstoffen und Gerbstoff aus Hopfen durch Ultraschall ist zudem von der Konzentration der Ansätze, der Temperatur, der Leistung des Ultraschallgebers und der Beschallungsdauer abhängig. Bei konstantem Konzentrationsverhältnis steigt die Bitterstoffabsaute in den Extraktionslösungen mit zunehmender Beschallungsdauer an und nähert sich einem Schwellenwert, der einer Sättigungsgrenze für Hopfenbitterstoff entspricht (im Hopfentreber entsprechender Bitterstoffabfall), während der an sich geringe Gerbstoffgehalt der Lösung laufend abnimmt. In Kontrollversuchen (unter gleichen Extraktionsbedingungen ohne Ultraschall) liegen demgegenüber die Bitterstoffgehalte unterhalb der Ultraschallextraktionswerte, während die Gerbstoffe nahezu quantitativ (85–95 %) herausgelöst werden. Bei konstanter Beschallungsdauer fallen mit steigender Konzentration der Ansätze die Bitterstoff- und Gerbstoffgehalte der Extraktionslösungen ab, wobei der Gerbstoffabfall im Gegensatz zum Absinken des Bitterstoffgehalts steil erfolgt. Ähnlich dem Gerbstoff verhalten sich die N-haltigen Verbindungen des Hopfens. Die wäßrige Phase nahm max. 53,8 % der im Hopfen vorhandenen Bitterstoffe auf. Mit zunehmender Viscosität der Flüssigkeiten stieg der Bitterstoffwert in den Extraktionsansätzen auf max. 87,9 % der vorgelegten Bitterstoffe. (Kontrolle der Restharze in den Hopfentrebern). Durch Einwirkung von Ultrasehallwellen gelingt sonach eine selektive Abtrennung der Bitterstoffe vom Gerbstoff, wobei beachtenswerterweise im Vergleich zu bekannten Extraktionsverfahren eine um etwa 40 % höhere Entbitterung des Hopfens stattfindet. Günstige Redoxpotentialverhältnisse während der Ultraschallextraktion verhindern unerwünschte Verharzungen der autoxydablen Bittersäuren (Hartharzbildung). In großtechnischen Brauereiversuchen ließ sich bestätigen, daß durch Ultraschallextraktion eine Mehrausnutzung der Hopfenbitterstoffe bis zu 40 % gegenüber dem Hopfenkochverfahren bei gleichbleibender Bierqualität und -stabilität zu erzielen ist.

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

Am 25. September 1951

H. DERSIN, München: *Ein Jahr Rechtsprechung des Deutschen Patentamts.*

Es wird über die Entscheidungen der Beschwerdeinstanz des Deutschen Patentamtes berichtet, die zu der Frage der Prüfung von Patentanmeldungen unter dem 1. Überleitungsgesetz, insbesondere der Prüfung

³³⁾ Vgl. W. Diemair und G. Manderscheid, Z. anal. Chemie 129, 154, 253 [1949].

auf Erfindungshöhe, Einheitlichkeit und des Einspruchsverfahrens eingangen sind. Ferner werden Entscheidungen besprochen, die zu Gesetz Nr. 8 der Hohen Interalliierten Kommission, zu der Frage der Erfindernennung, zur Wiedereinsetzung in den vorigen Stand und zu Fragen der Patentfähigkeit überhaupt erfolgt sind, wie zur Behandlung des lebenden menschlichen Körpers, Ausscheidung von Erfindungssteilen nach der Bekanntmachung der Anmeldung, zu dem Problem „Anweisung an den menschlichen Geist oder technische Lehre“ und Verfahren und Verwendung in einer Anmeldung.

A. von KREISLER, Köln: *Für und wider den Schutz von chemischen Stoffen, Arznei-, Nahrungs- und Genußmitteln.*

H. VOGT, Darmstadt: *Stoffschutz für chemisch hergestellte Substanzen.*

Die Gewährung von Patenten für einen vorteilhaft anwendbaren neuen chemischen Stoff entspricht der Forderung, dem Erfinder den ihm zukommenden Lohn zu verschaffen. Die bisherige Praxis, nur Patente auf Herstellungsverfahren zu erteilen, ist eine Verlegenheitslösung. Die Gründe, die man hatte, im Patentgesetz eine Ausnahmebestimmung aufzunehmen, wonach chemisch hergestellte Stoffe nicht als solche patentiert werden können, erscheinen heute unlogisch und veraltet. Man sollte dem Beispiel Amerikas und Englands auch in Deutschland folgen und Stoffschutz gewähren.

Als prekärster Fall für den Stoffschutz wird die Frage der Patentierung von Arzneimitteln besprochen. Die deutsche Industrie vermochte es, ihre Herstellungspatente für Heilmittel so wirksam zu gestalten, daß in der Überzahl der Fälle während der Patentlaufdauer ein Ersatzpräparat nicht in den Handel kam. Nachteilige Folgen dieser Ausnutzung der Arzneimittelmonopole sind nicht aufgetreten. Im Gegenteil: industrielle und öffentliche Stellen traten häufig für Beschränkung der Zahl der Arzneimittel, speziell für die Monopolisierung eines neu eingeführten Mittels für den ersten Hersteller ein. Beispiel Freia-Vertrag großer deutscher pharmazeutischer Fabriken; Politik des dänischen Gesundheitsministeriums bei Zulassung neuer Arzneimittel.

W. BEIL, Frankfurt/M.-Höchst: *Stoffschutz für chemische Erfindungen.*

Dem Wunsch, im Deutschen Patentgesetz für chemische Erfindungen den Stoffschutz zuzulassen, steht nicht nur das Bedenken entgegen, daß außer Deutschland auch eine ganze Anzahl anderer Länder, insbesondere für Arzneimittel, bisher nur den Verfahrensschutz kennt (vgl. Chemie-Ing.-Technik 23, 27 [1951]). Die Einführung des Stoffschutzes würde auch im deutschen Patentsystem eine Reihe einschneidender Veränderungen bedingen.

Es ist z. B. fraglich, ob der bisher den Verfahrensschutz ergänzende Schutz des unmittelbaren Verfahrensergebnisses (§ 6 Satz 2 PG) beibehalten werden kann. Für neue Herstellungsverfahren müßte eine erleichterte Zwangslizenz unter dem Stoffspruch zugelassen werden. Die Äquivalenzlehre, d. h. die Ausdehnung des Patentschutzes auf die Homologen des geschützten Stoffes, wird auf Stoffsprüche nicht anwendbar sein.

Selbst wenn man derartige Änderungen einführt, bleibt es fraglich, ob die Zulassung des Stoffschutzes eine fühlbare Erleichterung der Patententnahme und Verbesserung des Patentschutzes bedeuten kann. Für den neuen Stoff muß ebenso wie beim Verfahrenspatent ein technischer Effekt nachgewiesen werden. Dem Inhaber eines Stoffspruchs kann durch ein jüngeres Patent die Verwendung des Stoffes für neue Verwendungsgebiete gesperrt werden, genau wie beim Verfahrenspatent.

Besonderer Vorsicht bedarf eine Befürwortung des Stoffschutzes für Arzneimittel. Die Auffindung der pharmazeutischen Verwendbarkeit eines geschützten Stoffes muß im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege stets zu einer Zwangslizenz am Stoffpatent führen können. Pharmazeutische Mischungen mit ausschließlich therapeutischem Effekt sollten unter allen Umständen vom Stoffschutz ausgeschlossen bleiben.

In vielen Fällen ist ein Stoffschutz deshalb uninteressant, weil es praktisch unmöglich ist, mehr als ein bestimmtes Herstellungsverfahren zu finden (Azofarbstoffe, Kondensations- und Polymerisationskunststoffe). Außerdem gibt es viele, auch technisch wichtige und patentierte Verfahren, bei denen Stoffsprüche mangels Neuheit des Stoffes gar nicht aufgestellt werden können, so daß alle Zweifelsfragen aus dem Gebiet des Verfahrensschutzes (Analogieverfahren, Herstellungs- und Verwendungsansprüche) durch eine Zulassung des Stoffschutzes keineswegs erledigt sind.

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

Am 25. September 1951

H. STAUDINGER, Freiburg: *Die Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe.*

Es wird auf die Besonderheiten und Schwierigkeiten einer genauen Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Stoffe hingewiesen.

Aussprache:

W. Gruber, Burghausen: Wie kann im Polyvinylalkohol festgestellt werden, ob die OH-Gruppen in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen? Vortr.: Durch Oxydation. Bei der Oxydation von 1,2-Polymeren entsteht Bernsteinsäure. W. Gruber: Besteht die Möglichkeit, die Stellung der OH-Gruppen bei der Polymerisation zu beeinflussen? Vortr.: Dieses Problem ist noch nicht gelöst. R. Gäh, Ludwigshafen: Ist das Festhalten von Lösungsmitteln in Hochmolekularen rein mechanisch aufzufassen? Vortr.: Bei der Inclusion von Cyclohexan und Tetrachlor Kohlenstoff in Cellulose werden die Moleküle dieser Lösungsmittel nicht durch Nebenvalenzen gebunden, sondern rein mechanisch eingeklemmt, denn diese Lösungsmittelmoleküle haben zu den Glucose-Resten keine Affinität. Wasser, Methylalkohol, Glykol läßt sich nicht includieren, da die Moleküle dieser Stoffe infolge ihrer Nebenvalenzen zwischen den Cellulose-Ketten wandern und so schließlich herausstreten können. Die Inclusionserscheinungen sind also ganz andersartig