

pirische Gesetzmäßigkeiten in den Spektren chemischer Elemente berechnen, und seine Berechnungen stimmen in glänzender Weise mit den experimentellen Befunden überein. Er konnte darüber hinausgehend Voraussagen über weitere Gesetzmäßigkeiten machen, die durch die experimentellen Untersuchungen der jüngsten Zeit fast Schlag auf Schlag bestätigt werden.

Stock hat bereits ein paar Bilder von Atommodellen in seinem Vortrage demonstriert. Auch ich möchte diese noch einmal zeigen und ein weiteres dazu, nämlich ein Modell für das Radium-

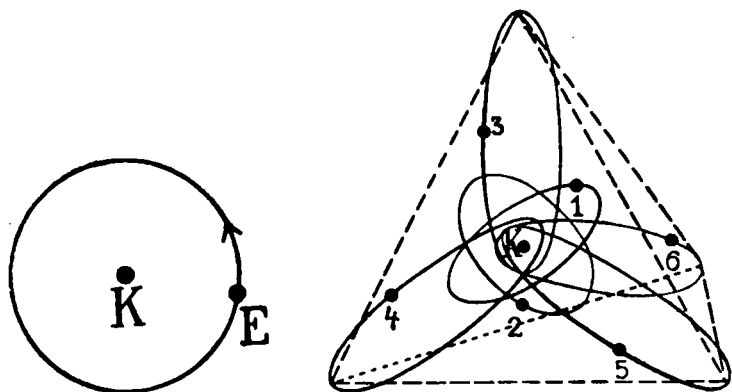


Fig. 6.

atom, also ein Element mit hoher Kernladungszahl (Fig. 6 u. 7). Man sieht das einfachste Atom, den Wasserstoff, mit seinem einen Elektron, das sich um die einfach positive Ladung bewegt. Man sieht daneben das Modell des Kohlenstoffatoms, das schon recht komplizierte Elektronenbahnen aufweist. Schließlich sieht man das Modell des Radiumatoms; hier werden die Verhältnisse so verwickelt, daß sie dem Nichteingeweihten fast unentwirrbar scheinen. Daß es sich dabei aber durchaus nicht etwa um rein theoretische, nur auf dem Papier stehende Berechnungen handelt, beweisen die geradezu erstaunlichen Erfolge, die das Bohrsche Atommodell nicht nur in der Erklärung der optischen Spektren, sondern auf einer ganzen Anzahl anderer Gebiete aufzuweisen hat. Den Chemiker interessiert hier vor allem der Einfluß der Bohrschen Anschauungen zur Erklärung der Gesetzmäßigkeiten und Seltsamkeiten des periodischen Systems, wie

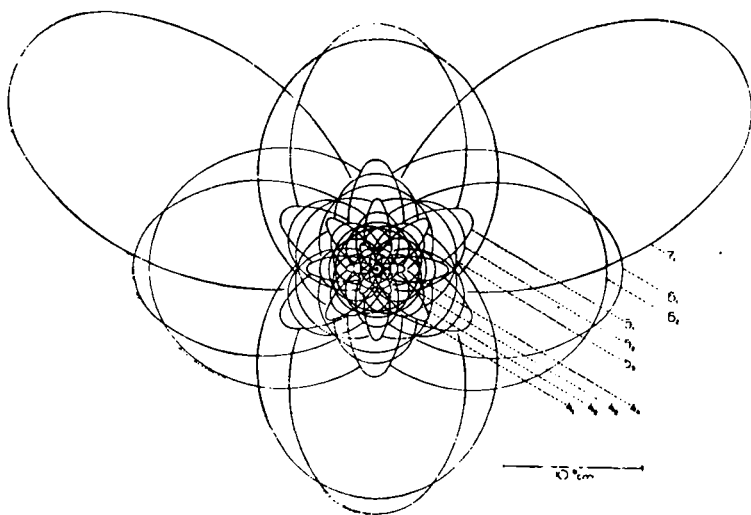


Fig. 7. Radium (88).

die Stellung der seltenen Erden u. a. m. Nur mit wenigen Worten möchte ich hier noch auf einen neuen Erfolg der Bohrschen Berechnungen hinweisen. Bohr konnte die Eigenschaften eines bis dahin unbekannten Elementes Nr. 72 auf Grund seines Modelles voraussagen. Dieses Element war bisher immer unter den „seltenen Erden“ gesucht, aber nicht gefunden worden. Nach Bohr durfte es keine seltene Erde sein, sondern es mußte ein Homologes des Zirkons vorstellen. Auf Grund dieser Bohrschen Voraussagen wurde das unbekannte Element 72 von Coster und v. Hevesy im Bohrschen Institut gesucht, und zwar, weil am naheliegendsten, in Zirkonmineralien. In der Tat wurde es auch sofort gefunden, und der Nachweis erbracht, daß es sich tatsächlich um ein dem Zirkon ähnliches Element handelt, das mit den seltenen Erden nichts zu tun hat. Es erhielt den Namen Hafnium. Kaum ein Jahr nach seiner Entdeckung ist es rein hergestellt, und nichts wird im Wege stehen, es tonnen-

weise zu gewinnen, falls es sich als technisch wertvoll erweist; denn es ist in großen Mengen in Zirkonmineralien vorhanden. Wir sehen hier ein schlagendes Beispiel dafür, wie zu ganz anderem Zwecke angestellte rein theoretische Forschungen letzten Endes auch der Technik und Allgemeinheit wertvollen Gewinn bringen können.

Der Strukturlehre chemischer Verbindungen reiht sich heute die Strukturlehre einzelner Atome an. Zur Lehre von der Lagerung der Atome im Raume kommt die Lehre von der Lagerung und den Bewegungen der Elektronen im Atom. Noch sind wir erst am Anfang dieses vor allem von Bohr erschlossenen Gebietes, aber die bisherigen Erfolge lassen in kurzer Folge neue Ergebnisse erwarten.

In großes Dunkel gehüllt ist heute noch die Strukturlehre des Atomkerns, die Lagerung der positiven und negativen Kernbestandteile innerhalb des Kernes. Hier versagen die gewöhnlichen Gesetze elektrischer Anziehungen und Abstoßungen; denn wenn sie gelten würden, wie könnte dann die auf kleinstem Raume konzentrierte positive Kernladung auch nur einen Augenblick zusammenbleiben, wo sich doch nach dem Coulombschen Gesetze gleichnamige Ladungen abstoßen müßten! Beim Kern verlassen uns auch die üblichen chemischen und physikalischen Hilfsmittel völlig, und nur die radioaktiven Erscheinungen und Methoden können uns vorläufig helfen. Aber Anfänge in der Aufklärung sind auch hier gemacht. Gewisse, von Lise Meitner aufgefundene Gesetzmäßigkeiten über die  $\beta$ -Strahlen radioaktiver Atome zu den von ihnen gleichzeitig emittierten Wellenstrahlen ermutigen zu weiteren Arbeiten. Auch das Studium der Strahlen und Strahlenbeziehungen isotoper radioaktiver Atomarten untereinander können hier vielleicht weiter führen, und auch hierüber sind Arbeiten im Gange. Vor allem werden uns schließlich auch die Rutherford'schen Versuche über die künstliche Atomzertrümmerung mittels  $\alpha$ -Strahlen weitere Einblicke geben in den Bau des Atomkerns, dieses kleinsten und dennoch wichtigsten Bestandteiles des Atoms und damit der gesamten Materie, so daß wir demaleinst wohl hoffen können, „daß wir erkennen, was die Welt im Innersten zusammenhält“.

[A. 44.]

## Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie. (2. Bericht<sup>1</sup>).

Von Dr. RICHARD DIETZEL und Dr. KURT TÄUFEL.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 17.2. 1934.)

Die nach den Kriegsjahren wieder in verstärktem Maße einsetzende rege Forschungstätigkeit auf dem Gesamtgebiet der Chemie läßt es angezeigt erscheinen, die Fortschritte der Naturerkenntnis in ihrer Auswirkung auf die Lebensmittelchemie näher zu betrachten. In den folgenden Darlegungen sollen diejenigen Ergebnisse der Chemie und ihrer Grenzwissenschaften in den Vordergrund gestellt werden, die zur Aufklärung der chemischen Vorgänge bei der Entstehung, Gewinnung, Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel sowie bei ihrem Abbau im Organismus Beiträge liefern.

### 1. Fette und Öle.

Ein Einblick in die Konstitution der in den natürlichen Fetten und Ölen enthaltenen Ester setzt die Isolierung einheitlicher Glyceride voraus. Zur Erreichung dieses Zieles sind im wesentlichen folgende Wege eingeschlagen worden.

Man sucht die ätherschwerlöslichen Glyceride von den ätherleichtlöslichen durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Bei flüssigen Fetten, wo diese Trennung versagt, scheidet man durch stufenweises Abkühlen die dabei kristallisierenden Glyceride von den flüssigbleibenden durch Filtrieren oder Zentrifugieren ab. Unter Umständen kommt man bei Ölen auch dadurch zum Ziele, daß man die flüssigen Glyceride in bestimmten Mengenverhältnissen in Aceton löst und die Lösung auf etwa 0° abkühlt. Hierbei trennt sich diese in zwei Schichten, von denen die obere die stärker, die untere die weniger ungesättigten Glyceride enthält. Wiederholt man nach der Trennung der beiden Schichten dieses Verfahren öfter, so gelangt man schließlich zu Stoffen, die annähernd gleiche Jodzahlen aufweisen. Bei flüssigen Fetten kann noch eine weitere Methode<sup>2</sup>) angewendet

<sup>1</sup>) Vgl. Z. f. ang. Ch. 36, 201 [1923].

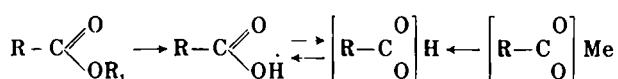
<sup>2</sup>) Die fraktionierte Destillation kann nach den bisherigen Erfahrungen im allgemeinen nicht angewendet werden, da die Glyceride mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen sich nicht mehr unzersetzt destillieren lassen.

werden. Da die durch Härtung in den festen Zustand übergeführten Fette der fraktionierten Kristallisation zugänglich sind, ist eine Isolierung einheitlicher Glyceride möglich, und es lassen sich in qualitativer und quantitativer Beziehung Schlüsse auf die ursprünglichen Glyceride ziehen. Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist die Kenntnis der Zusammensetzung des betreffenden Fettes hinsichtlich seines Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren nach Art und Menge. Auf diese Weise konnte C. Amberger mit seinen Mitarbeitern K. Bromig, J. Bauch und A. Wieseahn durch umfangreiche, in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführte Untersuchungen die Zusammensetzung des Gänse-, Schweine- und Kakaofettes qualitativ und quantitativ ermitteln (vgl. die folgende Tabelle).

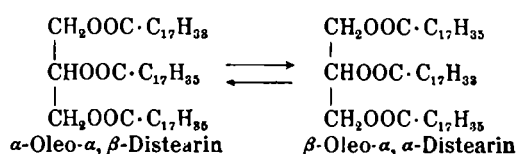
Zusammensetzung des Gänse-, Schweine- und Kakaofettes nach C. Amberger.

Art der Glyceride	Gänsefett %	Schweinefett <sup>3)</sup> %	Kakaofett %
Palmitodistearin . . .	—	3 } nach 2 } A. Bömer	geringe Mengen
Stearodipalmitin . . .	12,5	2	—
Oleodistearin . . . . .	—	2	24,9
Oleodipalmitin . . . . .	1,5	—	—
Palmitodiolein . . . . .	10,0	82	54,7
Oleopalmitostearin . . .	—	11	20,3
Tristearin . . . . .	—	—	geringe Mengen
Tripalmitin . . . . .	—	—	—
Triolein . . . . .	74—76	—	—

L. Heintz machte erstmals bei Tristearin die folgende auffällige Beobachtung. Es hat nach der Kristallisation aus Äther den Schmelzpunkt von 71°. Kühlt man das geschmolzene Glycerid rasch ab, so schmilzt es nach erneutem Erwärmen bei etwa 51–52° und erstarrt dann bei ungefähr 60°; bei weiterem Erhitzen zeigt es wieder den Schmelzpunkt von 71°. Zur Erklärung dieser auch bei anderen Triglyceriden beobachteten Schmelzpunktsanomalien nimmt man die Bildung isomerer Glyceride an. In Anlehnung an die von A. Hantzsch auf Grund optischer Untersuchungen der Carbonsäureester geäußerte Ansicht deutet A. Grün diese Isomerie als Koordinationsisomerie in folgendem Sinne:

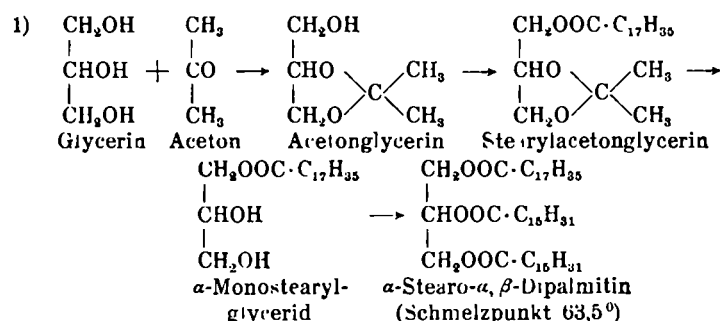


So sehr diese Erklärungsweise bei einfachen (einsäurigen) Triglyceriden auf den ersten Blick einleuchtet, so wird man zur Deutung der Schmelzpunktsanomalien bei gemischten (mehrsäurigen) Triglyceriden in erster Linie Stellungsisomerie (Umesterung) erwarten dürfen, z. B.

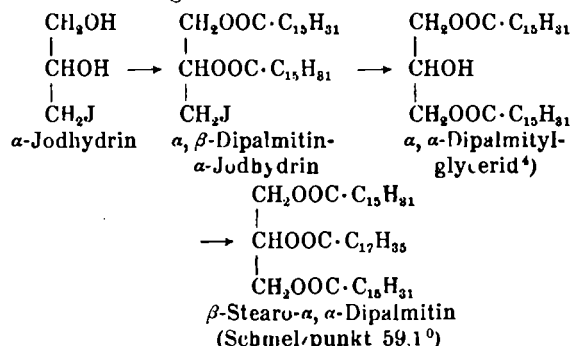


C. Amberger und seinen Mitarbeitern gelang es, aus dem Gänsefett zwei Glyceride von der Zusammensetzung eines Stearodipalmitins (Schmelzpunkte 63° und 57,5°) abzuschneiden; vorher war nur ein Stearodipalmitin vom Schmelzpunkt 57–58° bekannt. Diesen Schmelzpunktunterschied konnte C. Amberger durch Vergleich der aus dem Gänsefett isolierten Glyceride mit synthetisch dargestellten Stearodipalmitinen aufklären. Es lag in dem einen Falle  $\alpha$ -Stearo- $\alpha, \beta$ -Dipalmitin, im andern Falle  $\beta$ -Stearo- $\alpha, \alpha$ -Dipalmitin vor.

Bei der Synthese gemischter Glyceride werden im wesentlichen folgende Methoden angewendet. Man geht entweder von Halogenhydrinen (A. Grün) aus, oder von 2-Phenyl-5-Methylol-Oxazolidin (M. Bergmann), oder von Acetonglycerin bzw. Acylacetonglycerin (E. Fischer). Da nach den Beobachtungen von E. Abderhalden und E. Eichwald bei der Halogenhydrinmethode leicht Umesterungen eintreten, und die Bergmannsche Methode vorläufig nur bei der Synthese von Glyceriden der Essigsäure, Benzoesäure und Nitrobenzoesäure erprobt ist, wurde von C. Amberger zur Identifizierung der beiden isomeren Glyceride des Gänsefettes die Fischersche Acetonglycerinmethode benützt:



2) Die Darstellung des isomeren  $\beta$ -Stearo- $\alpha, \alpha$ -Dipalmitins wurde folgendermaßen durchgeführt:



Da die durch diese beiden Synthesen erhaltenen Glyceride hinsichtlich des Schmelzpunktes mit den aus dem Gänsefett isolierten Stearodipalmitinen übereinstimmen, sind letztere als  $\alpha$ -Stearo- $\alpha, \beta$ -Dipalmitin und  $\beta$ -Stearo- $\alpha, \alpha$ -Dipalmitin gekennzeichnet<sup>5)</sup>. In analoger Weise konnte nachgewiesen werden, daß das in den Fetten schon früher erkannte Palmitodistearin vom Schmelzpunkt 68° ein  $\beta$ -Palmito- $\alpha, \alpha$ -Distearin ist. Durch die systematische Untersuchung der im Schweinefett enthaltenen Glyceride, die von C. Amberger nach den gleichen Gesichtspunkten ausgeführt wurde, konnten im Schweinefett bisher folgende Fettsäureester isoliert werden:

Palmitodistearin als  $\beta$ -Palmito- $\alpha, \alpha$ -Distearin,  
Stearodipalmitin als  $\beta$ -Stearo- $\alpha, \alpha$ -Dipalmitin,  
Oleodistearin als  $\alpha$ -Oleo- $\alpha, \beta$ -Distearin,  
Palmitodiolein als  $\alpha$ -Palmito- $\alpha, \beta$ -Diolein,  
Palmitooleostearin wahrscheinlich als  $\beta$ -Oleo- $\alpha$ -Palmito- $\alpha$ -Stearin.

Die große Zahl der neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Fette und Öle mit dem Ziele, ihre feinere Zusammensetzung zu ermitteln, kann leider im Rahmen dieses Berichtes nicht eingehend gewürdigt werden. Hier seien nur noch die Untersuchungen von H. Wieland und von A. Windaus hervorgehoben, die neben einer weiteren Aufklärung der Konstitution des Cholesterins und verschiedener seiner Abkömmlinge vor allem die Beziehungen dieses Stearins zu mehreren Gallensäuren aufdeckten. Weiterhin wurde eine Reihe bisher als einheitlich angesehener Fettsäuren von A. Heiduschka und von A. Bömer als Gemische erkannt, so z. B. die Heptadecylsäure des Pferdefettes und ebenso die Margarinsäure des Gänsefettes als Stearinsäure-Palmitinsäuregemische. Ferner gelang es A. Grün und T. Wirth, die bisher unsicheren Angaben über das Vorkommen ungesättigter Fettsäuren mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen in den Speisefetten klarzustellen. Sie fanden im Butterfett, wenn auch in sehr geringer Menge, eine Verbindung, die nach ihrem chemischen Verhalten als  $\beta$ -Decylensäure [ $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ ] oder nach der internationalen Nomenklatur als Decen-(1)-Säure-(10) aufgefaßt werden muß. Wenn auch über die Funktion dieser Olefinsäure oder ihrer Abkömmlinge noch kein abschließendes Urteil gefällt werden kann, so steht nach A. Grün außer Zweifel, daß sie den Geruch der Butter irgendwie beeinflußt. Auch bei dem Ranzigwerden der Butter scheint sie eine gewisse Rolle zu spielen, weil endständige Lückenbindungen aller Voraussicht nach reaktionsfähiger sind als die zentralen Äthylenbindungen der gewöhnlichen Olefinsäuren.

Über die Frage nach den Ursachen und Vorgängen beim Sauer-, Ranzig- und Talgigwerden der Fette sind bisher nur wenig be-

<sup>4)</sup> Durch Verfeinerung der Halogenhydrinmethode, die E. Fischer dadurch erreichte, daß er die Jodhydrinverbindung in siedender wässrig-alkoholischer Lösung mit Silbernitrit umsetzte, wird die vollständige Umlagerung des  $\alpha, \beta$ -Diacyljodhydrins in das  $\alpha, \alpha$ -Diacylglycerin bewirkt.

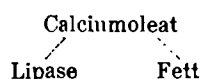
<sup>5)</sup> A. Grün weist darauf hin, daß die Konstitutionsbestimmung der aus den natürlichen Fetten isolierten Glyceride durch Vergleich mit den synthetischen Produkten hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. unsicher ist, da die Verbindungen in verschiedenen Modifikationen auftreten können.

<sup>3)</sup> Das untersuchte Schweinefett war aus Bauchspeck gewonnen.

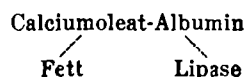
friedigende und oft auseinandergehende Ansichten geäußert worden. Nach den Untersuchungen von W. N. Stokoe kommen bei diesen Veränderungen, die man lange Zeit auf chemisch einheitliche Ursachen zurückführen wollte, aller Wahrscheinlichkeit nach sehr verschiedenartige und verwickelte Reaktionen in Betracht. Stokoe unterscheidet drei Arten von Ranzigkeit: einmal das Auftreten eines dumpfen talgigen Geruches, ferner die sogenannte Parfümrantzigkeit und schließlich das gewöhnliche Ranzigwerden unter Verfärbung. Ersteres führt er auf Oxydationsvorgänge zurück, wobei es sich vielleicht mehr um Zerstörung wohlriechender als um Bildung übelriechender Stoffe handeln dürfte. Für die besonders bei Kokos- und Palmkernöl öfter beobachtete Parfümrantzigkeit nimmt er die Tätigkeit von Mikroorganismen (*Penicillium*- und *Aspergillus*-arten) an, welche die Neubildung der charakteristischen Riechstoffe, nämlich des Methyl-Nonyl-Ketons und anderer homologer Ketone, bewirken sollen (ein Beispiel für die von C. Neuberg entdeckte carboligatische Reaktion). Für das gewöhnliche Ranzigwerden unter Verfärbung des Fettes macht Stokoe verschiedene Mikroben, wie Schimmelpilze, Bakterien oder Hefe verantwortlich. In dieser Annahme stimmt er mit den Anschauungen von J. Jacobson überein.

Die großen Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiete der Biochemie haben unsere Vorstellungen über den Fettstoffwechsel, d. h. Ab- und Aufbau der Fette im Organismus wesentlich gefördert. Die schon früher entwickelten Vorstellungen über die Bildung der höheren Fettsäuren aus Kohlehydraten oder deren Abbauprodukten sind durch C. Neuberg und B. Arinstein experimentell im wesentlichen bestätigt worden. Sie konnten zeigen, daß aus Kohlehydraten bei der Buttersäuregärung mit Reinkulturen in organischer Nährlösung höhermolekulare Fettsäuren entstehen, wie z. B. Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Bei diesen Vorgängen spielt wahrscheinlich die von C. Neuberg und J. Hirsch entdeckte Carboligase eine wesentliche Rolle, ein Ferment, das befähigt ist, Kohlenstoffketten geradlinig zu verknüpfen. Die Entdeckung dieses eigenartigen Fermentes ist auch deshalb von großer Tragweite, weil dadurch die Frage nach der Biosynthese langer Kohlenstoffketten ihrer Lösung nähergerückt ist. Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ist vielleicht auch eine Klärung zu erwarten, warum in den höheren Fettsäuren die Kohlenstoffketten normal und nicht verzweigt sind, und warum die Anzahl der Kohlenstoffatome in allen Fällen eine gerade ist. Möglicherweise findet dann auch die eigentümliche Regelmäßigkeit im Bau der ungesättigten Fettsäuren eine Aufklärung, wie z. B. der Ölsäure, Ricinolsäure, Petroselinäure, Linolsäure und Elaiostearinsäure, auf die besonders A. Grün hinweist.

Neben diesen biochemischen Untersuchungen von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern, die die Frage lösen sollen, wie die Bestandteile der Fette, das Glycerin einerseits und die Fettsäuren andererseits, im Organismus entstehen, sucht R. Willstätter dem Wesen des Auf- und Abbaues der Fette im Organismus näherzukommen. Als Träger und Katalysatoren stehen im Mittelpunkt dieser Reaktion die lipatischen Fermente, deren Kenntnis Voraussetzung für die Aufklärung dieser Vorgänge ist. Es erhebt sich damit die Frage nach der Reindarstellung der Enzyme. Durch Verfeinerung und Differenzierung der Methoden der Adsorption und Elution gelang es R. Willstätter mit E. Waldschmidt-Leitz und F. Memmen, aus dem Pankreas eine von Eiweißstoffen und Kohlehydraten völlig freie Lipase zu erhalten und die Konzentration ihrer Lösung auf das Dreihundertfache der Konzentration im trockenen, entfetteten Organ zu steigern. Die Lipase zeigt saure Eigenschaften. Sie ist in Wasser und Glycerin leicht löslich und in letzterem Lösungsmittel haltbar. Ihre Betätigung setzt die Einstellung eines gewissen Adsorptionszustandes voraus, dessen Verbesserung und dessen Störung den enzymatischen Wirkungsgrad maßgebend beeinflussen. Die zahlreichen Erscheinungen der Lipaseaktivierung erklärt R. Willstätter durch die Annahme, daß die Aktivierung auf der Erzeugung von Kolloidteilchen beruht, die zugleich auf Enzym und Substrat adsorbierend wirken (komplexe Adsorbate), z. B.



Der Zusammentritt mehrerer Aktivatoren, der nach R. Willstätter durch chemische oder durch Adsorptionskräfte zustande kommt, führt zu einem Kolloid, das für die Beziehung zwischen Enzym und Substrat ein noch günstigeres Adsorptionsvermögen besitzt (gekoppelte Adsorbentien), z. B.



Ähnlich wie diese Aktivierung in vitro wird wahrscheinlich auch die Aktivierung der Lipase im Darm durch Proteine und Gallenstoffe vor sich gehen.

Die gehärteten Fette spielen bei der Herstellung von Kunstspeisefetten eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde ist die Lebensmittelchemie eng mit den Fortschritten auf dem Gebiete der Technologie der Fetthärtung verknüpft. Das Verfahren ist erprobt, über ein wesentliches Moment jedoch, die Wirkungsweise und richtige Wahl des Katalysators, gehen die Meinungen noch immer auseinander. Die vielumstrittene Frage, ob bei der Härtung Sauerstoff nötig ist, wird neuerdings auf Grund exakter Versuche von W. Norman verneint.

Über den Verlauf und Mechanismus des Härtungsprozesses hat man sich verschiedene Ansichten gebildet. E. F. Armstrong nimmt an, daß nicht, wie man früher glaubte, eine primäre Bindung des Wasserstoffs an den Katalysator erfolgt, sondern daß vielmehr die ungesättigte Verbindung von der Katalysatoroberfläche in lockerem Komplex gebunden wird. Zugunsten dieser Auffassung sprechen auch die Untersuchungen von J. Langmuir, E. B. Maxted, Raleigh, Hardy u. a. Diese Komplextheorie wird von K. W. Rosenmund und F. Zetzsche dahin erweitert, daß sich der Katalysator mit allen Komponenten der Reaktion zu einem labilen Komplex vereinigt, in welchem durch besondere Kräfteanordnung der nachträgliche Zerfall in der Richtung von Neubildung erfolgt. Durch diese Theorien läßt sich auch die andere wichtige Frage, nämlich die der „Vergiftung“ des Katalysators erklären. Sie beruht vielleicht, wenn man von mechanischen Umhüllungen absieht, die sicher auch die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzen, auf der Bildung von ganz oder teilweise inaktiven Komplexen, ähnlich wie bei enzymatischen Reaktionen der Wirkungsgrad durch die Entstehung inaktiver Adsorbate beeinträchtigt werden kann.

Überblickt man die außerordentlich umfangreiche Literatur der jüngsten Zeit auf dem Gebiete der Fette und Öle, so ergibt sich, daß hier die moderne Forschung mit allen neuzeitlichen Hilfsmitteln tätig ist. Alle Zweige der Chemie und ihrer Grenzwissenschaften, die analytische, physikalische, organische und technologische Chemie, die Kolloid- und Biochemie tragen mit ihren charakteristischen Untersuchungsverfahren zur Vertiefung unserer noch mangelhaften Kenntnisse über die Fette und Öle bei. Auf diese Weise ist ein Gebiet, das noch vor kaum 20 Jahren fast ausschließlich nur in analytischer Richtung zum Zwecke der Überwachung des Verkehrs mit Speisefetten und -ölen bearbeitet wurde, von der wissenschaftlichen Forschung auf breiter Grundlage in Angriff genommen worden.

## 2. Kohlehydrate.

Bei einer Besteigung des Faulhornes sammelten bekanntlich J. Wislicenus und A. Fick sorgfältig die Ausscheidungen ihres Körpers und berechneten aus deren Stickstoffgehalt, daß die Eiweißzersetzung nicht ausgereicht hatte, um die beim Bergsteigen aufgewendete Arbeit zu leisten. Seit diesem berühmt gewordenen Versuch weiß man, daß in erster Linie die Kohlehydrate die Quelle der Muskelkraft sind, so daß der Umsatz der Kohlehydrate zu den bedeutungsvollsten Vorgängen im Haushalt der Natur gehört.

Die systematische Erforschung der Kohlehydrate, deren Aufbau und Wesen die Chemiker seit mehr als einem Jahrhundert zu erkennen versuchten, hat in der letzten Zeit wesentliche Fortschritte gezeitigt. Die experimentelle Behandlung dieser Stoffe stieß vor allem deshalb auf große Schwierigkeiten, weil sie vielfach im kolloiden Zustand auftreten. Dazu kommt, daß wegen ihres so eigenartigen Aufbaues die Arbeitsmethoden, die sich für die Konstitutionsaufklärung anderer komplizierter Verbindungen der organischen Chemie so fruchtbar erwiesen haben, bei ihrer Erforschung zumeist versagen. Die erfolgversprechende Weiterentwicklung dieses Gebietes setzte deshalb neue Arbeitsweisen voraus. Diese wurden im Laufe der Zeit von E. Fischer, Th. Purdie, J. C. Irvine, H. Pringsheim, P. Karrer, M. Bergmann, E. Heuser, W. N. Haworth, G. C. Leitch, A. R. Ling u. a. sowohl zum Zwecke der Synthese als auch der Konstitutionsaufklärung geschaffen.

Es ist schon länger bekannt, daß als Konstituenten der Polysaccharide im wesentlichen Hexosen, und zwar vor allem Glucose, Fructose, Galaktose und Mannose in Betracht kommen. Die Eigenart besteht nur in der besonderen, außerordentlich mannigfaltigen Art der Verknüpfung dieser Bausteine. Um davon eine richtige Vorstellung zu gewinnen, sind nach H. Pringsheim folgende Punkte aufzuklären:

1. Die Hydroxylgruppen, die die Kuppelung der Konstituenten bedingen. Polysaccharidtypen.
2. Die Stellung der inneren Oxydringe im Zucker.

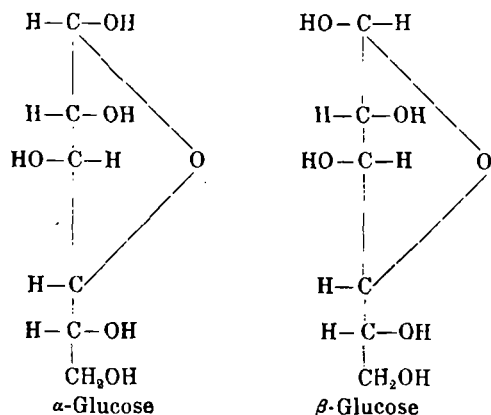
## 3. Die stereochemische Form der Konstituenten.

4. Bei den Polysacchariden zweiter Ordnung<sup>6)</sup> der Polymerisationsgrad der Grundzuckereinheiten.

Die Verkettung der Monosaccharide zu Polysacchariden erster Ordnung erfolgt unter Anhydrierung. Bei Disacchariden unterscheidet man nach dem jetzigen Stand der Forschung im wesentlichen vier Typen:

Trehalose- und Maltosetyp (einmalige Anhydrierung),  
Amylose- und Anhydrostyp (zweimalige Anhydrierung).

Was die Stellung des inneren Oxydringes anlangt, so kann darüber noch nicht abschließend geurteilt werden. So viel scheint aber bereits festzustehen, daß neben dem früher bei Zuckerarten und Glucosiden allgemein angenommenen  $\gamma$ -Oxydriug noch andere Ringgruppierungen, z. B. die Äthylenoxydbindung, eine wichtige Rolle spielen. Auch über die stereochemische Form der Konstituenten sind wir noch mangelhaft unterrichtet. Ihre Bestimmung gründet sich auf das optische Verhalten der Polysaccharide und ihrer Spaltprodukte (Drehungsrichtung, Drehungsgrad usw.). Nach der Auffassung von A. Pictet ergeben sich z. B. für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose mit einiger Wahrscheinlichkeit folgende Formelbilder:



Was den Aufbau der Polysaccharide zweiter Ordnung anlangt, so wird jetzt allgemein angenommen, daß Nebenvalenzbindungen<sup>7)</sup> den Zusammenhang zwischen den einzelnen durch Hauptvalenzen vereinigten Zuckerresten vermitteln. Über die Natur der Zuckerreste, der sogenannten Grundzuckereinheiten, jedoch gehen die Meinungen noch vielfach auseinander. Dies zeigt sich ganz besonders bei der Stärke, dem beststudierten Vertreter der Polysaccharide zweiter Ordnung. A. Pictet hält die Grundzuckereinheit derselben für  $\beta$ -Glucosan (Anhydroglucose), P. Karrer für Diamylose (Anhydromaltose), H. Pringsheim und J. C. Irvine für Triamylose (Anhydrotrisaccharid), in der zwei Hexosreste von dritten in verschiedener Weise gebunden sind. Die Auffassung von H. Pringsheim steht mit den Anschauungen von M. Samet im Einklang, der nachweisen konnte, daß die Stärke hinsichtlich ihrer Konstitution nicht einheitlich aufgebaut ist, sondern aus zwei chemisch und physikalisch unterscheidbaren Stoffen besteht, einer Hüllsubstanz, dem Amylopectin, und einem inneren Anteil, der Amylose von L. Maquenne. Hinsichtlich der Konstitution dieser Amylose äußern A. R. Ling und D. R. Nanji in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Anschauung, daß als Grundzuckereinheit dafür besser die  $\alpha$ -Hexaamylose als die Tetra- oder Diamylose als Grundzuckereinheit anzunehmen ist. Sie schlagen für diese  $\alpha$ -Hexaamylose eine Ringformel vor, die im Prinzip den Anschauungen von H. Pringsheim und P. Karrer Rechnung trägt. Als Grundzuckereinheit für das Amylopectin nehmen sie auf Grund ihrer Versuchsergebnisse eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexaamylose an, die durch Ringbildung aus Maltose und Isomaltose entsteht. Sie gelangen zu dieser Auffassung, da unter den Abbauprodukten der Stärke bei Einwirkung von Maltodiasen Isomaltose nachgewiesen werden konnte. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß durch diese Feststellung die Existenz der von

<sup>6)</sup> Nach H. Pringsheim sind unter Polysacchariden erster Ordnung die mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln als kristallinisch erkennbaren Di-, Tri- usw. Saccharide zu verstehen, z. B. Rohrzucker, Maltose und Raffinose. Polysaccharide zweiter Ordnung sind die Naturprodukte mit kolloidalen Eigenschaften, die das Polymerisat eines einfachen Grundkörpers darstellen, d. h. diejenigen, die man früher als äußerst hochmolekular ansprach.

<sup>7)</sup> In unserem vorjährigen Bericht (diese Zeitschrift 36, 201 [1923]) schrieben wir H. Pringsheim die Anschauung zu, daß die Grundzuckereinheiten der Stärke durch Hauptvalenzen verknüpft seien. Herr Professor Pringsheim hatte die Freundlichkeit, uns auf diesen Irrtum aufmerksam zu machen, der durch obige Darlegungen klargestellt wird.

C. J. Lintner bereits vor 20 Jahren entdeckten, von andern Forschern aber immer wieder bestrittenen Isomaltose sichergestellt ist.

Auf Grund der bisher bekanntgewordenen Untersuchungen vollzieht sich der Vorgang des Stärkeabbaues, dessen einzelne Phasen noch nicht mit Sicherheit erkannt sind, nach H. Pringsheim etwa folgendermaßen: Zunächst erfolgt unter der Einwirkung schwacher Säuren oder eines wenig aktiven Fermentes, wie z. B. des Auszuges aus ungekeimter Gerste, eine Löslichkeitsmachung der Stärke, indem eine teilweise Depolymerisation eintritt. Durch diesen Vorgang wird die Blaufärbung durch Jod nicht beeinflusst. Bei stärkerer Einwirkung von Säure oder Ferment, z. B. Malzauszug, findet unter fortschreitender Depolymerisation zugleich eine Molekularverschiebung statt, wobei reduzierend wirkende Aldehydgruppen freigelegt werden. Es bilden sich die hinsichtlich ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärten Dextrine, die neben einem Rückgang der Intensität der Jodfärbung eine Steigerung der Reduktionswirkung verursachen. Der weitere Verlauf des Abbaues führt zur Bildung von sogenannten Maltodextrinen oder zur Maltose. Durch den gleichzeitigen Verlauf dieser Vorgänge der Depolymerisation und Molekularverschiebung wird erklärlich, warum beim Abbau der Stärke immer Gemische von Stoffen verschiedenen Polymerisationsgrades und verschiedener Reduktionskraft auftreten.

Ähnliche Anschauungen wie über die Konstitution der Stärke sind auch über das Glykogen, den Kohlehydratreservestoff des Tieres, und über das Inulin, einen Reservestoff, der in zahlreichen Pflanzen die Stärke ersetzt, geäußert worden. Nach den neueren Untersuchungen, die wir vor allem H. Pringsheim, P. Karrer, R. O. Herzog, E. Bourquelot u. a. verdanken, besteht die Inulinmolekel aus neun Fructoseresten. P. Karrer nimmt neun durch Nebenvalenzen verknüpfte Anhydrofructosemolekeln, H. Pringsheim drei Anhydrotrifuctosemolekeln an. Das Glykogen dagegen wird von P. Karrer in Analogie zur Stärke als ein polymeres Maltoseanhydrid aufgefaßt, H. Pringsheim betont auf Grund der bei der Vergärung durch den *Bacillus macerans* auftretenden Abbauprodukte seinen engen Zusammenhang mit dem elektrolytfreien Amylopectin.

Während beim Abbau der Stärke als Zwischenprodukt Maltose auftritt, führt der Abbau der Cellulose, wie er sich z. B. auch im Organismus der Pflanzenfresser vollzieht, über ein anderes Disaccharid, die Cellobiose. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß die Cellulose, dieses wichtige und sehr verbreitete Polysaccharid, aus Cellobiosekomplexen aufgebaut ist. Darauf deutet auch das Röntgendiagramm der Cellulose mit ziemlicher Sicherheit hin.

Es würde hier zu weit führen, noch näher auf die interessanten Untersuchungen über Polysaccharide einzugehen; die besprochenen Beispiele dürften genügen, das Ziel der weiteren Forschung und den hierfür einzuschlagenden Weg erkennen zu lassen. Aus den Fortschritten auf diesem Gebiete, die vorerst nur theoretisches Interesse haben, wird auch die Lebensmittelchemie im engeren Sinne Nutzen ziehen. Sie werden zu der Erkenntnis beitragen, wie die Grundzuckereinheiten am Aufbau der Polysaccharide beteiligt sind, wie der Abbau im Organismus erfolgt und welche physiologische Bedeutung den einzelnen Abbauprodukten zukommt. Dies erscheint um so wichtiger, weil die Kohlehydrate bei der Ernährung eine überragende Stellung einnehmen.

## 3. Enzyme.

Der Abbau der Kohlehydrate, Fette und Eiweißstoffe im Organismus ist im wesentlichen enzymatischer Natur. Auch bei der Gewinnung, Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel spielen fermentative Vorgänge eine große Rolle. Die wichtigste Frage der Enzymforschung, nämlich die nach der Natur der Fermente, ist in den letzten Jahren erfolgreich in Angriff genommen worden. Sie kann nach den Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern vorläufig dahin beantwortet werden, daß die Träger enzymatischer Reaktionen Stoffindividuen sind, deren chemische Natur allerdings noch nicht bekannt ist. Um darüber Aufschluß zu erlangen, ist in erster Linie die Reindarstellung der Fermente notwendig, eine Aufgabe, die zum großen Teil der präparativen organischen Chemie zufällt.

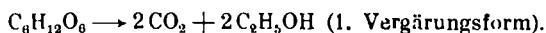
Wie schon früher an dem Beispiel der Lipase angedeutet, vertritt R. Willstätter die Anschauung, daß die Enzymmolekel aus einem kolloiden Träger und einer chemisch wirkenden aktiven Gruppe besteht. Deshalb kommen zur Isolierung der Fermente die auf der Anwendung von Adsorptionsvorgängen beruhenden Arbeitsverfahren in Betracht, die insgesamt den Vorteil der Entwicklungsfähigkeit und Vielfältigkeit haben sowie eine auswählende Gestaltung ermöglichen, ohne in den molekularen Bau des Enzyms einzugreifen. Auf diese Weise konnte z. B. R. Willstätter mittels besonders her-

gestellter Tonerde die Hefesaccharase frei von Proteinstoffen und Kohlehydraten erhalten und ihre Konzentration auf das 1650–1700-fache des Gehaltes in der Hefe selbst steigern. Diese Ergebnisse bedeuten eine Vorbereitung zur Herstellung der reinen Enzyme.

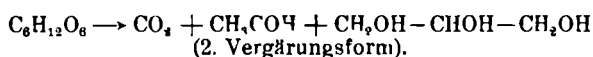
Auch die physikalische und die Kolloidchemie haben beachtenswerte Beiträge zur Erforschung der Enzyme geliefert. So laufen die Untersuchungen von H. v. Euler, L. Michaelis, L. Sörensen, L. Menten, H. Lüers u. a. vor allem darauf hinaus, an Stelle der früheren, mehr willkürlichen Begriffsbestimmung eine exakte physikalisch-chemische Charakterisierung der von den Enzymen katalysierten Vorgänge zu schaffen. Dies setzt die Verwendung wohldefinierter und wirkungskräftiger Präparate voraus und zeigt, wie notwendig die feste chemische Grundlage für die Enzymforschung ist. Mit den Anschauungen von R. Willstätter von der Stoffnatur der Fermente decken sich auch die Feststellungen von H. v. Euler, daß innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches zwischen der Stoffmenge der Enzyme und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit Proportionalität besteht. Es liegt somit kein Anlaß zu der Annahme vor, daß sich die Enzyme materiell oder energetisch von anderen organischen Stoffen wesentlich unterscheiden.

Die kolloidchemische Betrachtung der Enzyme, wie sie M. Baylies, E. Abderhalden, A. Fodor u. a. durchführen, wird durch Erklärung ihres Lösungszustandes und der damit zusammenhängenden Fragen das Gesamtbild über das Wesen der Enzyme vervollständigen. Wegen der Kolloidnatur des Fermentkomplexes und der Veränderlichkeit des kolloiden Zustandes sind die enzymatischen Vorgänge von verschiedenen Faktoren abhängig, so z. B. besonders von der Wasserstoffionkonzentration.

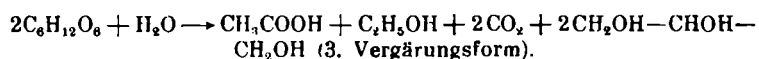
Die allgemein erkenntnistmäßige Seite der Enzymforschung ist von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern durch das Studium der alkoholischen Gärung des Zuckers wesentlich verbreitert und vertieft worden. Der normale Ablauf dieses Vorganges, der bereits in unserem ersten Bericht<sup>\*)</sup> ausführlich beschrieben wurde, führt über Brenztraubensäure im wesentlichen zu Alkohol und Kohlendioxyd:



Neben diesem Hauptvorgang der geistigen Gärung, der bei der natürlichen, schwach sauren Reaktion eintritt, sind von C. Neuberg vier weitere Vergärungsformen aufgedeckt worden, die zur Bildung von Glycerin oder von niedrigeren oder höheren Fettsäuren Anlaß geben. In erster Phase vollziehen sich alle diese Vergärungsformen gleichartig und führen zu Brenztraubensäure. Die Untersuchung des Gärungsverlaufes bei alkalischer Reaktion zeigt, daß eine „Abartung“ erfolgt, indem die Brenztraubensäure „dismutiert“ wird. Bei Gegenwart von Stoffen, die den gleichzeitig auftretenden Acetaldehyd „abfangen“ (Sulfite, Dimethylhydroresorcin,  $\beta$ -Naphthylamin usw.), so daß dieser nicht zu Äthylalkohol reduziert werden kann, setzt die reduktive Gegenwartsleistung an der Brenztraubensäure ein und bildet daraus Glycerin:



Fehlt bei dieser zweiten Vergärungsform das spezifische „Abfangmittel“ für den Acetaldehyd, so wird dieser durch das in der Hefe vorhandene Ferment Aldehyd-Mutase zu Essigsäure und Äthylalkohol dismutiert; daneben bildet sich Glycerin:



Bei Anwendung des „Abfangverfahrens“ konnten von C. Neuberg die im Mittelpunkt der biochemischen Zuckerspaltung stehenden Zwischenprodukte Acetaldehyd und Brenztraubensäure auch bei der Vergärung durch verschiedene Bakterien und Sproßpilze nachgewiesen werden. Die Spaltung der Hexosen durch solche Kleinlebewesen vollzieht sich in vielen Fällen nach Art der dritten Vergärungsform. Während dabei der Acetaldehyd zu Essigsäure und Alkohol dismutiert wird, entwickelt sich elementarer Wasserstoff, da er keinen Acceptor vorfindet (Wasserstoffgärung). Denn an der Brenztraubensäure spielt sich eine Aldolkondensation ab, und das entstandene Produkt geht unter Decarboxylierung und Umlagerung in Buttersäure über (Buttersäuregärung):



Nach diesen Darlegungen erscheint die Gärung als ein Vorgang der Spaltung. Mit den Molekularverkleinerungen sind jedoch auch aufbauende Reaktionen eng verknüpft. C. Neuberg und J. Hirsch gelang es, in der Carboligase ein solches Ferment mit kernsynthetischer Wirkungsweise aufzufinden. Es schließt zwei Aldehyde zu

einem Ketonalkohol zusammen. Diese Tatsache ist um so bemerkenswerter, als dieser der Zuckerspaltung sozusagen entgegengesetzte Vorgang wieder zu Brenztraubensäurederivaten führt. Setzt man bei der Gärung andere Aldehyde zu, so ziehen diese aus der Reihe der Zuckerzerfallsprodukte immer den Acetaldehyd heraus und bilden damit ein Acyloin (5. Vergärungsmöglichkeit).

Das Ergebnis der Neubergschen Untersuchungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß sich die Brenztraubensäure auf der einen Seite als Muttersubstanz bestimmter Abbauprodukte erweist, nämlich des Acetaldehyds, Äthylalkohols, Kohlendioxyds und der Essigsäure (1.–4. Vergärungsform), auf der andern Seite als Ausgangspunkt neuer, kohlenstoffreicherer Ketonalkohole (5. Vergärungsmöglichkeit). Damit ist die Brenztraubensäure ein bedeutsames Bindeglied zwischen Abbau- und kernsynthetischen Vorgängen.

#### 4. Eiweißstoffe.

Die besondere Bedeutung der Eiweißstoffe, der dritten großen Gruppe der eigentlichen Nährstoffe, ist die, daß sie nur bis zu einem bestimmten, der Abnutzungsquote entsprechenden Betrag durch andere Nährstoffe vertretbar sind. E. Fischer und seine Schule erkannten die chemische Natur der Proteinstoffe. Hierauf beschäftigten sich auch in zunehmendem Maße die andern Zweige der Chemie mit diesem Stoffgebiet. Gegenwärtig scheinen vor allem die Fragen nach ihrem physikalisch- und kolloidchemischen Verhalten im Mittelpunkt des Interesses zu stehen. Man hat erkannt, daß das Studium nach dieser Richtung geeignet und notwendig ist, die Vorstellungen über das Wesen der Proteinstoffe zu ergänzen und zu vertiefen. W. W. Lepeschkin liefert wertvolle Beiträge über die Koagulation der Eiweißstoffe durch Hitze, Salze, Alkohole usw. A. Fodor hebt die Bedeutung des isoelektrischen Punktes hervor und stellt fest, daß die Gesetzmäßigkeit über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit eines Stoffes von seiner Korngröße auch bei den Proteinstoffen zu Recht besteht. E. Abderhalden sucht durch chemischen und fermentativen Abbau weiteren Einblick in die Konstitution der Eiweißstoffe zu erlangen, während P. Pfeiffer die Frage der Adsorption von Salzen an Proteinstoffe aufzuklären sucht. Er kommt zu der Ansicht, daß sie ebenso wie die Aminosäuren durch Partialvalenzen Neutralsalze zu binden vermögen. Es entstehen dabei definierte chemische Komplexe, die zu mannigfachen Betrachtungen auf physiologisch-chemischem Gebiete anregen. So erscheint es nach P. Pfeiffer möglich, daß die Hauptsatzung der Knochen und Zähne eine chemische Verbindung von Kollagen mit Calciumphosphat- und -carbonat oder eine Doppelverbindung dieser Stoffe darstellt.

In einer erst zum Teil veröffentlichten Arbeit haben H. Lüers und F. Ottenssooser weitere Untersuchungen über die Trübungen angestellt, die im pasteurisierten Biere nachträglich auftreten und dieses minderwertig machen. Durch Anwendung der bei solchen Untersuchungen den chemischen Arbeitsweisen oft überlegenen biologischen Methoden der Präzipitation und Anaphylaxie konnten sie die Anwesenheit von Gerste- und Hefeeiweiß in den Pasteurisierten sicherstellen. Außerdem gelang es ihnen, durch die Spezifität der Präzipitation den Beweis zu erbringen, daß die beiden Hefeeiweißarten Cerevisin und Zymocasein trotz ihrer nahen biologischen Verwandtschaft von verschiedener chemischer Bauart sind. Die rechnerische Auswertung dieser vorläufigen Versuche am Ovalbuminpräzipitat ergab, daß die Abhängigkeit der Präzipitatenmenge von der Antigenkonzentration mit dem Massenwirkungsgesetz oder der Arrheniusformel nicht in Einklang zu bringen ist. Diese Formel besagt, daß Antigen und Immunsorium in unvollständiger Reaktion Präzipitat geben und überschüssiges Antigen einen Teil des Präzipitats bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand wieder auflöst. Wenn auch das Wesen der Pasteurisierten Trübungen des Bieres durch diese Untersuchungen noch nicht genügend aufgeklärt ist, so lassen sich daraus immerhin gewisse Anhaltspunkte gewinnen, wie dieser besonders für die Haltbarmachung des Bieres unerwünschte Zustand verhindert werden kann.

#### 5. Vitamine.

Die Lehre von den Vitaminen beginnt das Stadium der Hypothese zu verlassen. Durch umfassende Tierversuche sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet erweitert worden. So liegen immerhin schon bestimmte Erfahrungen über das Verhalten der bisher bekanntgewordenen drei Vitaminarten vor, denen T. B. Heaton neuerdings noch eine vierte, das sogenannte Wachstumsvitamin, an die Seite stellt. Die eigentliche Chemie der Vitamine steht jedoch noch ganz in ihren Anfängen. Auch die Vorstellungen über die Avitaminosen, d. h. die Krankheitserscheinungen, die bei Mangel an Vitaminen auftreten, haben bestimmtere Gestalt angenommen. Diese Ergebnisse mußten im wesentlichen aus umständlichen und zeitraubenden Tierversuchen abgeleitet werden, weil die bisher versuchten chemischen

<sup>\*)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 204 [1923].



Methoden zur Isolierung und Reindarstellung dieser Stoffe noch nicht zum Ziele führen. Nur bei der fraktionierten Fällung von aktivem, d. h. vitaminhaltigen Material hat man gewisse Erfolge erzielen können. Es erscheint sicher, daß diese von E. Abderhalden als „Nahrungsstoffe mit besonderer Wirkung“ bezeichneten Stoffe, die A. Seidell bis zu einem gewissen Grade mit den Fermenten vergleicht, mit keinem der bekannten Nahrungsbestandteile identisch sind. Kaum ein anderer Zweig der physiologischen Chemie steht gegenwärtig so im Mittelpunkt des Interesses wie das Gebiet der Vitamine. Aus der großen Fülle von Veröffentlichungen geht aber immer wieder hervor, daß die Untersuchungen und Anschauungen noch zu sehr im Flusse sind, um ein einigermaßen sicheres Urteil über das Wesen dieser Stoffe zu erlauben. Trotzdem wird der Lebensmittelchemiker bei der Begutachtung und Beurteilung der Lebensmittel bereits jetzt die Ergebnisse dieser Forschung berücksichtigen müssen.

#### 6. Würzstoffe.

Im Gegensatz zu den Vitaminen sind die für die Ernährung des Menschen notwendigen Würzstoffe bisher recht stiefmütterlich behandelt worden. Dies dürfte vor allem daran liegen, daß Untersuchungen dieser Art vielfach auf das dem Chemiker meist fernliegende Gebiet der Geschmacksphysiologie und -psychologie führen. Erst die durch den Weltkrieg bedingten, zum Teil anormalen Ernährungsverhältnisse lenkten die Aufmerksamkeit der Chemiker und Ärzte auf die Bedeutung dieser Stoffe und gaben damit den Anstoß zu intensiver Beschäftigung mit solchen Fragen.

Die Untersuchungen von Th. Paul über die chemischen Grundlagen des Süßens von Lebensmitteln mit natürlichen und künstlichen Süßstoffen, die bereits früher für die Praxis wichtige Ergebnisse gezeitigt hatten, sind fortgesetzt worden und lieferten neue Beiträge über das Verhalten von Saccharin (o-Benzoesäuresulfimid) und Dulcin (p-Phenetolcarbamid) in chemischer, physiologisch-chemischer und geschmackspsychologischer Hinsicht. So fanden auf Grund ausgedehnter Experimentaluntersuchungen K. Täufel und B. Klemm in Anlehnung an Berechnungen von F. Auerbach mathematische Beziehungen zwischen dem Süßungsgrad und der Konzentration der Süßstofflösungen. Dadurch ist es möglich, das physiologisch-chemische Verhalten dieser beiden Süßstoffe sowohl in einheitlicher als auch gemischter wässriger Lösung zu überblicken. Die bei diesen Versuchen mit Erfolg angewandte, der Psychophysik entnommene Methodik, das sogenannte Konstanzverfahren, eröffnet die Aussicht, auch andere, auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physiologie liegende Fragen zu lösen, wie z. B. die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen dem chemischen Bau und der physiologischen Wirkung der Geruchs- und Geschmacksstoffe. Solche Beziehungen sind bereits von W. Sternberg und G. Cohn an der Hand eines großen statistischen Materials aufgefunden worden. Nach ihrer Ansicht sind gewisse Atomgruppierungen, sogenannte sapophore Gruppen, die Träger des Geschmacks. Was die süße Geschmacksempfindung im besonderen anlangt, so halten E. Oertly und R. G. Myers in Anlehnung an die Wittsche Farbentheorie die gleichzeitige Anwesenheit sogenannter glukophorer und auxogluker Gruppen für notwendig. Nach H. Staudinger sowie nach E. Ott ist der Geschmack des Pfeffers ebenfalls an die Anwesenheit bestimmter charakteristischer Atomgruppierungen gebunden.

Es steht außer Zweifel, daß die Vorliebe für Fleischspeisen zum guten Teil auf die im Fleisch bereits vorhandenen oder durch seine Zubereitung gebildeten Würzstoffe zurückzuführen ist. Ähnlich wie das Fleisch hat sich auch die Bierhefe, früher ein fast wertloses Nebenprodukt, als Träger hervorragender Geschmacksstoffe erwiesen. Die aus Hefe unter Zusatz von anderen Riech- und Geschmacksstoffen hergestellten Präparate (Hefeextrakt, Suppen- und Speisewürze) können sehr vorteilhaft in der gleichen Weise wie Fleischextrakt Verwendung finden.

Zahlreiche Beispiele aus der Lebensmittelchemie zeigen, daß da, wo Wissenschaft und Praxis Hand in Hand arbeiten, eine gegenseitige Förderung und Befruchtung stattfindet. Es sei in dieser Beziehung auf das sogenannte Humphries-Verfahren hingewiesen, bei dem aus ungleichem Getreide ein Mehl guter Backfähigkeit erzielt werden kann. Je nach den Reifeverhältnissen des Getreidekorns treten die kleberbildenden Proteine Gliadin und Glutenin in einem verschieden hoch kondensierten Zustand im Mehl auf. Dank der Arbeiten der letzten Jahre wissen wir, daß die Backfähigkeit des Mehles neben anderen Faktoren vor allem von der Quellbarkeit dieser Proteinstoffe beeinflusst wird, die ihrerseits wieder vom Säuregrad und vom Gehalt an Elektrolyten abhängt. Damit ist ein Mittel an die Hand gegeben, die Quellbarkeit der Kleberproteine durch Veränderung der beiden Faktoren innerhalb gewisser Grenzen zu

beeinflussen und auf diese Weise die Backfähigkeit zu verbessern. Das Humphries-Verfahren macht sich diese Erkenntnis zunutze, indem während des Mahlvorganges dem Mehle Salzlösungen in feinverteilter Form zugespritzt werden.

Bei der Herstellung von Backwaren verwendet man als Triebmittel neben Sauerteig und Hefe bekanntlich auch sogenannte Backpulver, deren teiglockernde Wirkung auf der Bildung von gasförmigen Stoffen, besonders Kohlendioxyd beruht. Bevorzugt wird seit altersher das sogenannte Hirschhornsalz, ein Gemenge von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbammat, das ungefähr der Formel  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{COONH}_4$  entspricht. Über die Rolle, die das bei der Backtemperatur abgespaltene Ammoniakgas spielt, gingen die Meinungen vielfach auseinander. Neuerdings konnte durch eine von Th. Paul veranlaßte Untersuchung von M. Landauer und F. Krüger festgestellt werden, daß fast ausschließlich das Kohlendioxyd teiglockernd wirkt, während dem Ammoniakgas unter den Bedingungen des Backprozesses sogar eine hemmende Wirkung zukommt. Vergleichende Backversuche mit Hirschhornsalz, Ammoniumcarbammat und Ammoniumbicarbonat zeigten, daß letzteres in backtechnischer Hinsicht als Backpulver am besten geeignet ist. Hierzu kommt, daß dieses Präparat beim Aufbewahren verhältnismäßig beständig ist und außerdem wegen seines geringeren Gehaltes an Ammoniak in wirtschaftlicher Hinsicht eine Ersparnis an Stickstoff ermöglicht.

Vor etwa 50 Jahren gab der berühmte Ernährungsphysiologe Carl von Voit seiner Verwunderung Ausdruck, daß der Mensch über das, was zu seiner Nahrung gehört, nur sehr mangelhaft unterrichtet ist. Im Interesse der Naturerkenntnis und der Befriedigung der notwendigsten Lebensbedürfnisse forderte er zu ausgedehnten Studien in dieser Richtung auf. Die Entwicklung der Lebensmittelchemie zeigt, daß seine Mahnung auf fruchtbaren Boden gefallen ist.

#### Literatur-Nachweis.

- E. Abderhalden u. E. Eichwald, Darst. opt.-akt. Fette. III. Synthese d. 4 möglichen opt.-akt. Butyrine. Umkehrung d. Dreikohlenstoff-Systems i. d. opt. Antipoden. Ber. 48, 1847 [1915].
- C. Amberger u. K. Bromig, Beitr. z. Synthese d. Fette (Glyceride). Bioch. Z. 130, 252 [1922].
- C. Amberger u. K. Bromig, Die Glyceride d. Gänsefettes. Z. f. Unters. d. Nahrungsm. 42, 193 [1921].
- C. Amberger u. A. Wiese, Die Glyceride d. Schweinefettes. Z. f. Unters. d. Nahrungsm. 46, 276 [1923].
- E. F. Armstrong, Vortr. i. d. ch. Sektion d. British Assoc., Mat. Grasses 14, 8277.
- A. Bömer u. Merten, Beitr. z. Kenntnis d. Glyceride d. Fette u. Öle. X. Die Glyceride d. Gänsefettes. Z. f. Unters. d. Nahrungsm. 43, 101 [1922].
- G. Cohn, Geschmack u. Konst. b. organ. Verbb. Verlag F. Enke. Stuttgart 1915.
- H. v. Euler, Ergebnisse u. Ziele d. allg. Enzymchemie. Zusammenfassender Vortr. Ber. 55, 3583 [1922].
- C. Funk, Die Vitamine. II. Aufl. Verlag J. F. Bergmann. München 1922.
- A. Grün, Die Gleichgewichtsformeln d. Carbonsäuren u. ihre Bedeutung f. d. Fettchemie. Öl- u. Fettind. 1919, 225, 252.
- A. Grün, Die Fettchemie u. Fettind. i. d. Jahren 1919-1922. Ch.-Ztg. 47, 859 [1923].
- A. Grün u. T. Wirth, *9*-Decylensäure, eine bisher unbekannte Säure a. d. Butter. Ber. 55, 2197 [1922].
- T. B. Heaton, Über das Vitamin D. Bioch. J. 16, 800 [1922].
- A. Heiduschka u. A. Steinruck, Beitr. z. Chemie d. Fettes v. Caballus equus. J. f. prakt. Ch. 102, 241 [1921].
- B. Klemm, Die chem. Grundlagen d. Süßens v. Lebensmitteln m. Saccharin u. Dulcin. Inaug.-Diss. München 1924.
- F. Krüger, Unters. über Hirschhornsalz u. d. therm. Dissoziation d. Ammoniumbicarbonates mit bes. Berücksichtigung d. Verw. dieser Salze als Triebmittel beim Backen. Inaug.-Diss. München 1923.
- W. W. Lepeschkin, Koll.-Z. 31, 342 [1922]. 32, 42, 44, 100 [1923].
- A. R. Ling u. D. R. Nanji, Studies on Starch. Part First. The Nature of polym. Amylose and of Amylopectin. Transact. Chem. Soc. 123, 2666 [1923].
- C. Neuberg, V. d. Chemie d. Gärungs-Erscheinungen. Zusammenfassender Vortr. Ber. 55, 3624 [1922].
- W. Normann, Zur katalyt. Wasserstoffanlagerung: Einfluß d. Sauerstoffs a. d. Katalysator. Ber. 55, 2193 [1922].
- E. Oertly u. R. G. Myers, Eine neue Theorie d. Beziehungen d. Konst. z. d. Geschmack. Über d. einfachen Beziehungen d. Konst. d. aliph. Verbb. zu ihrem süßen Geschmack. J. Americ. chem. Soc. 41, 855.
- E. Ott, F. Eichler u. O. Lüdemann, Natürl. u. künstl. Pfefferstoffe. Ber. 55, 2653 [1922]. 57, 214 [1924].
- F. Ottensooser, Beiträge z. Praecipitin-Reaktion. Inaug.-Diss. München 1924.

- Th. Paul, Physikal. Chemie d. Lebensmittel: V. Der Süßungsgrad d. Süßstoffe. Z. f. Elektroch. 27, 539 [1921].
- P. Pfeiffer, Neutralsalz-Verbb. d. Aminosäuren u. Polypeptide. Z. f. ang. Ch. 36, 137 [1923].
- H. Pringsheim, Die Polysaccharide. Verlag J. Springer, Berlin 1923.
- K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, Über Katalysator-Beeinflussung u. spezif. wirkende Katalysatoren. Ber. 54, 425, 638 [1921].
- H. Staudinger, H. Schneider u. F. Müller, Über den Zusammenhang zwischen Konst. u. Pfeffergeschmack. Ber. 56, 699, 711 [1923].
- W. N. Stokoe, Unters. über d. Ranzigkeit v. Butter u. Margarinefetten. J. Soc. Chem. Ind. 40 T, 75 [1921].
- H. Wieland u. Adickes, Unters. über d. Gallensäuren. Der Abbau d. Isodesoxybiliansäure. Z. f. physiol. Ch. 120, 232 [1922].
- R. Willstätter, Über Isolierung v. Enzymen. Zusammenfassender Vortr. Ber. 55, 3601 [1922].
- A. Windaus, Über verwandtschaftl. Beziehungen zwischen Cholesterin u. Gallensäuren. Z. f. ang. Ch. 36, 369 [1923].

[A. 34.]

## Über die Explosion in Bodio.

Von E. BERL.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 7/2 1924)

Schaarschmidt<sup>1)</sup> gibt Erklärungsversuche über die Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio. Bei dem Explosionsfall in Bodio, von dem in nachfolgendem die Rede sein soll, wird von ihm angenommen, daß Benzine mit Gehalten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Mischung mit Stickstoffperoxyd Selbstzersetzung zeigen, wobei diese Selbstzersetzung schon bei Temperaturen wenig über 0° explosionsartig erfolgen soll. Trotzdem diese starke Temperaturbeeinflussung nach der Auffassung von Schaarschmidt statthat, kommt er bei der Beurteilung der Handlungsweise der Fabrikleitung zum Ergebnis, daß einmal die lange Lagerung des Gemisches bei höheren Temperaturen vom Zeitpunkt der Vermischung bis zur „Aufarbeitung“ ein Gefahrenmoment nicht geschaffen habe, und daß der von der Fabrikleitung eingeschlagene Weg der „Aufarbeitung“, durch den jeweils nur „kleine Mengen“ des Gemisches (in Anteilen von gewiß nicht unter hundert Kilo) durch Destillation (bei 50–60°) getrennt wurden, durchaus zweckmäßig gewesen sei. Nach Schaarschmidt soll durch Zerlegung des Gemisches von Peroxyd und angegriffenem Benzin mit Wasser eine Zerstörung der gebildeten gefährlichen Körper, der Nitrosate, nicht erfolgen, da diese Nitrosate in Wasser unlöslich seien und in Berührung damit ihre Neigung zur Selbstzersetzung nicht verlieren. Auch nach Zersetzung des Stickstoffperoxyds wäre eine Mischung von Benzin und Nitrosat entstanden, deren Neigung zur Selbstzersetzung nicht abgeschwächt worden sei. Auch ein Abfließen des Gemisches in den Tassin hätte angeblich zur Entzündung der Masse führen können.

Die in vorstehendem in Kürze zusammengefaßten Ausführungen von Schaarschmidt können bei näherer Betrachtung in keiner Beziehung aufrecht erhalten werden. Es besteht darüber kein Zweifel, daß das Gemisch von Benzin und Stickstoffperoxyd ein überaus brisanter und dazu noch außerordentlich wärmeunbeständiger Sprengstoff ist. Die Auffassung von Schaarschmidt, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin die Ursache der Auslösung der Explosionszersetzung dieses Explosivstoffes sein müßten, ist durch die tatsächlichen Verhältnisse nicht gestützt. Das Benzin soll in Bodio vor seiner Verwendung als Kälteüberträger auf seine Reinheit, d. h. auf die Abwesenheit ungesättigter Körper hin, untersucht worden sein.

Um jedoch über den Einfluß des Gehaltes von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Benzin hinsichtlich des Verhaltens beim Mischen mit Peroxyd einen bestimmten, zahlenmäßigen Anhaltspunkt zu bekommen, wurden Mischungen von Peroxyd mit durch Schwefelsäure und Lauge gereinigtem Benzin untersucht, welchem steigende Mengen von Amylen zugesetzt worden waren. Die im nachfolgenden angegebene Versuchsreihe I unterscheidet sich von den Schaarschmidtschen Versuchen dadurch, daß die Bedingungen der eigenen Versuche angepaßt sind den im Betriebe in Bodio stattgehabten Verhältnissen. Während in den nachfolgenden Versuchen ein verhältnismäßig großer Überschuß von Peroxyd angewendet wurde, entsprechend der Zusammensetzung des detonierten Gemisches, beziehen sich die Schaarschmidtschen Versuche auf Bedingungen, bei denen nur immer wenig Peroxyd im Verhältnis zum organischen Stoff zur Anwendung kam.

1) Z. f. ang. Ch. 36, 533 u. 565 [1923].

### Versuchsreihe I.

Mischungswärme von 3 Teilen Peroxyd mit 1 Teil Benzin-Amylen:

Nr. des Versuchs	Benzin-Amylen-Gemisch. Amylengehalt in %	Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten	Höchst erreichte Temperatur beim Vermischen	Temperaturänderung
		in Grad C	in Grad C	in Grad C
1	reines Benzin	+ 0,8	– 2,1	– 2,9
2	2% Amylen	+ 0,8	– 1,4	– 2,2
3	4% „	+ 0,8	± 0,0	– 0,8
4	10% „	+ 0,8	+ 5,5	+ 4,7
5	20% „	+ 0,8	+ 7,0	+ 6,2
6	10% Amylen, darauf mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und NaOH gereinigt	+ 0,8	– 2,0	– 2,8

Aus der vorstehenden Versuchsreihe ist zu entnehmen, daß auch bei abnorm hohen Gehalten des Benzins an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (bis zu 20% Amylen) die Mischungswärme verhältnismäßig gering ist, und daß ein absichtlich mit erheblichen Mengen an Amylen verunreinigtes Reinbenzin nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natronlauge, wie dies zu erwarten stand, seinen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen einbüßt und auf das Verhalten des Reinbenzins zurückgebracht wird (Versuch 6). Die Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihe stehen im Einklang mit den tatsächlichen Verhältnissen beim Bodiofall. Die Vermischung des Benzins mit dem Stickstoffperoxyd hat auch dort keinerlei anormale Temperatursteigerung gezeigt, und es ist beim Überschreiten des Temperaturgrades von 0° nicht, wie man auf Grund der Schaarschmidtschen Versuche erwarten müßte, sofort eine explosionsartige Zerlegung erfolgt. Das Gemisch hatte beim Überpumpen in den Lager- und Wiegebehälter gewiß bald die Tagestemperatur erlangt und blieb trotzdem noch 6 Tage erhalten, bevor es durch Selbstzersetzung detonierte. Wenn überhaupt ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei dem Vorgang eine Rolle spielten, so konnte auf Grund der vorstehenden eigenen Untersuchungen der Einfluß derselben nur ein geringer sein. In jedem Falle aber kann man nicht verstehen, wie Schaarschmidt die Destillation, also das Erhitzen erheblicher Mengen des überaus sprengkräftigen Benzin-Peroxyd-Gemisches auf mindestens 50–60° als zweckmäßige Maßnahme der Fabriksleitung verteidigen kann, wenn schon Temperaturen oberhalb 0° nach seinen eigenen Angaben die explosionsartige Zerlegung des Gemisches bedingen. Es geht doch ganz gewiß nicht an, bei der Beurteilung eines solchen Falles einmal anzunehmen, daß schon verhältnismäßig niedrige Temperaturen Ursache einer intensiven Selbstzersetzung seien und gleichzeitig Maßnahmen zu verteidigen, welche dieser angeblich wichtigen Feststellung geradezu widerlaufen. Die Erhitzung des Gemisches ist aber in jedem Falle bei seiner unten neuerdings nachgewiesenen Temperaturempfindlichkeit ein Menschen und Güter überaus gefährdender Vorgang gewesen, der von Fachleuten weder empfohlen noch ausgeführt worden wäre.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen über die Temperaturempfindlichkeit solcher mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen mehr oder minder versetzter Gemische von Benzin und Peroxyd, sind die nachfolgend beschriebenen Explosionsversuche ausgeführt worden. Hierbei wurden, gleich wie in der früheren Mitteilung<sup>2)</sup> beschrieben, Benzin-Peroxyd-Gemische, die aber diesmal steigende Mengen von Amylen enthielten, im Glasrohr eingeschlossen. Diese in einem eisernen Schutzrohr befindlichen Glasrohre wurden von 20° angefangen, durch Baderhitzung auf höhere Temperaturen gebracht, wobei im Durchschnitt für je 5 Minuten eine Temperatursteigerung von 6° erfolgte. Beim Erreichen von Temperaturen von 70–73° detonierte mit einer Ausnahme das Gemisch regelmäßig. Diese Explosionsversuche geben einen allgemeinen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der Mischungen. Ihre Reproduktionsfähigkeit ist nicht besonders groß. In einem Falle wurde schon beim Einschmelzen einer Probe von reinem Benzin mit Peroxyd in ein Glasrohr eine Explosion beobachtet, ohne daß ein vorhergegangenes Erwärmen stattgefunden hätte. In einem zweiten Fall ergab sich eine Lebensdauer des Gemisches von 120 Minuten bei 70°. Nichtsdestoweniger läßt sich aus der nachfolgenden Tabelle II entnehmen, daß die Zumischung von größeren Mengen Amylen (bis zu 20%) die Lebensdauer des Gemisches bei 70° nicht wesentlich beeinflusst. Ohne und mit Beimengung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist das Benzin-Peroxyd-Gemisch ein Sprengstoff, dessen Verpuffungs- bzw. Explosionspunkt anormal niedrig ist. Beträgt doch die Verpuffungstemperatur der praktisch angewen-

2) Vgl. Z. f. ang. Ch. 35, 87 [1922].