

Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie.

3. Bericht¹⁾ von

RICHARD DIETZEL und KURT TÄUFEL.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.
(Eingeg. 20. Jan. 1926)

Die Forschungsrichtung der neueren Chemie läßt eine charakteristische Zweiteilung erkennen. Auf der einen Seite ist man bestrebt, mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden den Aufbau der Materie und damit ihr Wesen zu erkennen; auf der andern Seite sucht man durch Anwendung biologischer Arbeitsverfahren die in der Natur sich vollziehenden Vorgänge aufzuklären. Mit dieser biologischen Arbeitsrichtung laufen in wesentlichen Punkten die Ziele der Lebensmittelchemie parallel. Sind doch die Vorgänge, die sich bei der Entstehung, Gewinnung, Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel abspielen, wie auch die ernährungsphysiologischen Prozesse fast ausschließlich biologischer Natur. Die Lebensmittelchemie ist somit eng verknüpft mit den Fortschritten auf dem Gebiete der Biochemie. In den folgenden Darlegungen soll, ähnlich wie es schon in den früheren Berichten geschah, an der Hand geeigneter Beispiele die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie betrachtet werden. Dabei müssen auch die in der letzten Zeit erzielten Forschungsergebnisse der Chemie und ihrer Grenzwissenschaften, insbesondere der biologischen Chemie, in ihrer Auswirkung auf die Lebensmittelchemie berücksichtigt werden.

1. Fette und Öle.

Die chemische Untersuchung der Fette und Öle beschränkt sich im wesentlichen auf die Bestimmung der analytischen Kennzahlen, wie z. B. der Jodzahl, Versifungszahl und Reichert-Meißl-Zahl, sowie auf die Ermittlung des Gehaltes an gesättigten, ungesättigten Fettsäuren usw. Eine solche Analyse gibt zwar im allgemeinen über die Zusammensetzung oder Reinheit eines Fettes Aufschluß, sie sagt aber nur wenig über seine Eigenschaften aus. So führt z. B. die sich aus dem analytischen Befund ergebende Gruppeneinteilung nach trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen zu Widersprüchen in bezug auf ihre technologische Eignung in der Firnis-, Lack- und Ölfarbenfabrikation. Die Seetieröle, ausgezeichnet durch ihren Gehalt an stark ungesättigten Glyceriden, stehen, was ihre Trocknungseigenschaften anlangt, weit hinter den leinölartigen Ölen zurück, die wesentlich niedrigere Jodzahlen haben. Eine ähnliche Anomalie beobachtet man auch bei den chinesischen Holzölen, die hinsichtlich ihres Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren den mohnölartigen Ölen ähneln, nach ihren anstrichtechnischen Eigenschaften jedoch an erster Stelle stehen. Die Ursache für dieses im Widerspruch mit der chemischen Untersuchung nach Kennzahlen stehende Verhalten der Fette und Öle hat man, wie A. Eibner ausführlich dargetan hat, in ihrem strukturchemischen Aufbau zu suchen. Gemischtsäurige Triglyceride z. B. schmelzen tiefer als die entsprechenden Gemische einfacher Triglyceride. Von den beiden möglichen Palmitodistearinen schmilzt das symmetrische bei 67,9°, das unsymmetrische bei 63,2°, ein Gemisch ent-

¹⁾ 1. Bericht vgl. Z. ang. Ch. 36, 201 [1923]; 2. Bericht vgl. Z. ang. Ch. 37, 158 [1924].

sprechender Mengen Tristearin und Tripalmitin dagegen bei 71°. Diese Tatsache erklärt, daß z. B. das Leinöl, welches 8—9 % feste, gesättigte Fettsäuren enthält, erst bei —27° erstarrt, während die abgeschiedenen Gesamtfettsäuren, bei denen die gegenseitige molekulare Bindung der Fettsäuren an das Glycerin gelöst ist, schon bei +17 bis +23° fest werden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß zur Gewinnung eines Urteils über die Eigenschaften eines Fettes die Kenntnis der Konstitution der darin enthaltenen Glyceride notwendig ist. Welche große Mannigfaltigkeit hierbei trotz der verhältnismäßig geringen Anzahl der am Aufbau der Fette beteiligten Fettsäuren zu erwarten ist, zeigt das von A. Grün entwickelte sehr anschauliche System der Glyceride. Für die Kombination aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure berechnen sich z. B. 12 isomere Monoglyceride, 39 Diglyceride und 36 Triglyceride.

Diese Erkenntnis zwingt dazu, die Untersuchung der Fette und Öle nicht auf die Ermittlung der analytischen Kennzahlen zu beschränken, sondern darüber hinaus auch die Art und den Aufbau der Glyceride aufzuklären. In dieser Richtung sind in den letzten Jahren eine Reihe wertvoller Arbeiten von C. Amberger, A. Bömer, A. Eibner u. a. ausgeführt worden. Es sei hier hingewiesen auf die Untersuchungen über den Aufbau des Gänsefettes, des Schweinefettes, der Kakaobutter, des Leinöls, der Fischöle, des Cocosfettes, des Ricinusöles und des Olivenöles.

Unsere Kenntnis über die in den Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren sind noch lückenhaft. Es steht außer Zweifel, daß neben den seit langer Zeit ihrer Art und Konstitution nach bekannten Fettsäuren sowie denjenigen, deren Bruttoformel sichergestellt ist, in den Fetten und ganz besonders in den Wachsen noch eine große Zahl anderer Fettsäuren vorhanden ist, deren Isolierung und Identifizierung bisher noch nicht gelang oder noch nicht versucht wurde. Der Fortschritt auf diesem Gebiete ist eng verknüpft mit der Ausbildung und Verfeinerung der analytischen Untersuchungsmethoden.

Die vor etwa 100 Jahren von A. Gussow angelegte und später von F. Varrentrapp ausgearbeitete Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren unter Benützung der verschiedenen Löslichkeit der Bleiseifen ist neuerdings von E. Twitschel modifiziert und vervollkommen worden. Sie liefert, sofern Erucasäure abwesend ist, befriedigende Ergebnisse. Von W. Meigen und A. Neuburger ist auf die Möglichkeit der Trennung dieser beiden Gruppen von Fettsäuren mittels der Thalliumseifen hingewiesen worden. Dieses Verfahren ist dann von D. Holdé, M. Selim und W. Bleyberg wesentlich verfeinert und allgemein anwendbar gemacht worden. Eine weitere sehr brauchbare Trennungsmethode haben A. W. Thomas und Chai-Lan-Yu angegeben; sie benutzen den Löslichkeitsunterschied der Magnesiumseifen in alkoholischer Lösung verschiedener Konzentration.

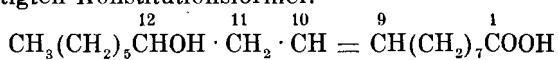
Auch die Verfahren zur Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren sind wesentlich verbessert worden. Hierfür eignet sich in vielen Fällen die von A. Grün und J. Jankó ausgearbeitete sogen. Bromester-Methode. Ihr Prinzip beruht darauf, die Fette bez. die Fettsäuren in die Methyl- oder Äthylester überzuführen, die Ester zu bromieren und

das erhaltene Bromestergemisch unter verminderter Druck zu fraktionieren. Die Trennung ist möglich, weil die Siedepunkte der Ester der gesättigten Fettsäuren weit unter den Siedepunkten der Bromadditionsprodukte der ungesättigten Fettsäureester liegen.

Zum qualitativen Nachweis ungesättigter Fettsäuren sowie zur Trennung ihrer Gemische sind die Methoden der Bromierung und der Isomerisierung (Elaidinierung) herangezogen und in ihrer Durchführung wesentlich verbessert worden. Diese Verfahren eignen sich in vielen Fällen zur Abscheidung einheitlicher Glyceride aus den Fetten und Ölen und können mit Vorteil zur Konstitutionsaufklärung derselben benutzt werden. Die oxydative Aufspaltung ungesättigter Fettsäuren zum Zwecke der Ermittlung ihrer Konstitution, wie sie von K. Hazzura angegeben wurde, ist neuerdings von A. Grün und F. Wittka eingehend untersucht worden. Bei der vorsichtigen Oxydation mittels Permanganat oder Chromsäure entstehen mannigfache Spaltungsprodukte, bei energischerer Einwirkung aber geht die Oxydation über die bloße Aufspaltung hinaus. Man ist infolgedessen im Zweifel, ob die erhaltenen Reaktionsprodukte primärer Natur oder ob sie das Ergebnis einer weitergehenden Oxydation sind. A. Grün und F. Wittka haben nachgewiesen, daß die Aufspaltung einfach ungesättigter Fettsäuren mittels Kaliumpermanganat nach vorheriger Überführung in solche mit dreifacher Bindung praktisch keine Nebenprodukte liefert.

Im Hinblick auf die Kennzeichnung eines Fettes oder Öles durch die Jodzahl hat man die Verfahren der Halogenisierung eingehend studiert. D. Holde, A. Gorgas und K. Rietz haben die bei der Jodzahlbestimmung der Ölsäure, Erucäsäure, Linolsäure und Elaidinsäure gebildeten Jodadditionsprodukte isoliert und ihre Eigenschaften näher untersucht. Seit G. Ponzio und C. Gastaldi ist bekannt, daß die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren je nach ihrer Lage in der Molekel verschieden leicht halogenisierbar sind. Diese Beobachtung legt den Gedanken nahe, durch Wahl entsprechender Versuchsbedingungen eine differenzierte Halogenanlagerung durchzuführen und auf diese Weise in den bei den natürlichen Fetten vorliegenden Glyceridgemischen einzelne ungesättigte Glyceride zu erkennen. H. P. Kaufmann und seine Mitarbeiter versuchen, diese Differenzierung durch Anlagerung von Rhodan zu erreichen. Aus der Feststellung, daß beispielsweise die rhodanometrische Jodzahl der Linolsäure halb so groß ist wie die jodometrische, geht hervor, daß das Rhodan nur an eine Doppelbindung dieser ungesättigten Fettsäure angelagert wird. Diese selektive Addierung des Rhodans gibt die Möglichkeit der Feststellung einer neuen Kennzahl der Fette und Öle. Auf der andern Seite eröffnet sie die Aussicht, durch Kombination der selektiven rhodanometrischen und der vollständig verlaufenden jodo- oder bromometrischen Jodzahlmethode einen Einblick in die Zusammensetzung von Gemischen aus ungesättigten Fettsäuren und ungesättigten Glyceriden zu gewinnen.

Interessante Versuche, deren Ergebnisse mit den heutigen Anschauungen über die optische Aktivität bisher nicht in Einklang gebracht werden können, hat P. Walden mit der Ricinolsäure ausgeführt. Nach der von Goldsobel aufgestellten und später von A. C. Noorduy sowie von H. Thoms und W. Decker bestätigten Konstitutionsformel:



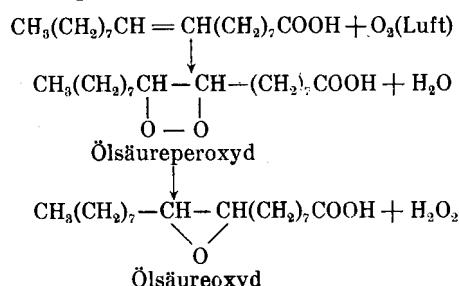
ist das Kohlenstoffatom 12 asymmetrisch, die Ricinolsäure daher optisch aktiv. Beim Erhitzen bis auf 250°, bei der Veresterung der Carboxylgruppe oder der am asymmetri-

schen Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxylgruppe sowie bei der Anlagerung von Hydroxylgruppen und Halogenen an die Doppelbindung bleibt die optische Aktivität erhalten; es treten nur Änderungen in der Größe des Drehungswinkels auf. Bei der Hydrierung der Ricinolsäure entsteht aber wider Erwarten, wie P. Walden zeigte, eine optisch inaktive, nicht racemische Monoxytostearinsäure. Man steht hier vor der Tatsache, daß eine optisch aktive Fettsäure, deren Aktivität gegen Wärme und Substitution unempfindlich ist, bei der Hydrierung optisch inaktiv wird. Es erheben sich die prinzipiell wichtigen Fragen: Ist die optische Aktivität der Ricinolsäure durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedingt oder durch eine besondere Gruppierung der langen Kohlenstoffkette oder durch eine Art Molekulsymmetrie? Ist die optische Aktivität der hier in Betracht kommenden Oxystearinsäure vorgetäuscht?

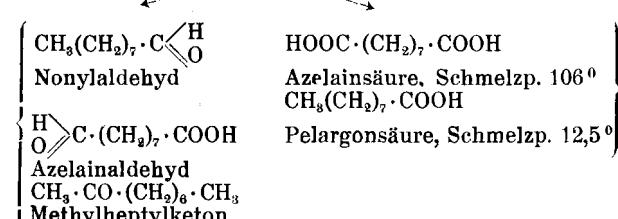
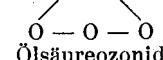
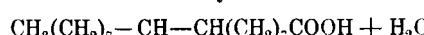
Über die Frage nach den Ursachen und Vorgängen beim Sauer-, Ranzig- und Taligwerden der Fette sind auch in den letzten Jahren wichtige Untersuchungen ausgeführt worden, die unsere Anschauungen wesentlich gefördert haben. Chemisch einheitliche Ursachen kommen aller Wahrscheinlichkeit nach für diese verwickelten Reaktionen nicht in Betracht. Man hat grundsätzlich zwei Arten des Ranzigwerdens der Fette und Öle zu unterscheiden:

1. Das Ranzigwerden bei Fetten und Ölen mit ungesättigten Glyceriden (Ölsäureranzigkeit).
2. Das Ranzigwerden bei Fetten mit gesättigten Glyceriden (Parfüm- oder Ketonranzigkeit).

1. Ölsäureranzigkeit. Das Ranzigwerden der Fette gehört zu den nicht reversiblen Autoxydationen, die wahrscheinlich ohne Mithilfe eines artfremden Sauerstoffüberträgers stattfinden. Dabei tritt ein Molekelerfall ein, an den sich unter Umständen auch ein Wiederaufbau anschließen kann. Bedingung für den Ablauf solcher Zersetzungsvorgänge ist das Vorhandensein von Doppelbindungen, d. h. ein olefinischer Charakter des Ausgangsmaterials, ferner die Gegenwart von Licht, Luft und Feuchtigkeit. Bei den Fetten und Ölen mit ungesättigten Glyceriden sind diese Voraussetzungen erfüllt. Unter Berücksichtigung dieser Erwägungen hat A. Tschirch die Zersetzung der Ölsäure folgendermaßen formuliert:

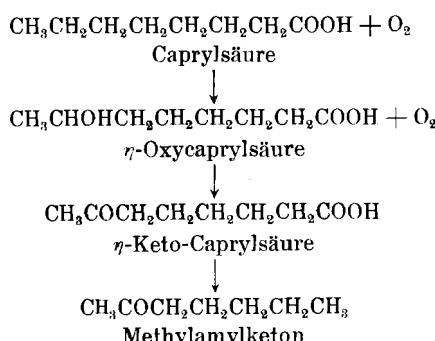


Wo sich Wasserstoffperoxyd bildet, findet sich auch Ozon; dieses führt das Ölsäureoxyd in das Ölsäureozonid über:



Nach diesem Schema werden somit bei der Zersetzung der Ölsäure niedermolekulare Fettsäuren, Aldehyde und Ketone gebildet. Die beiden zuletzt genannten Stoffe zeigen einen charakteristischen Geruch und sind mit Wasserdampf flüchtig. Damit steht im Einklange einerseits der eigenartige Geruch ranziger Fette, anderseits die Beobachtung, daß im Wasserdampfdestillat Aldehyde nachweisbar sind. Auch die Feststellung, daß Salben mit ranzigem Fett die Haut reizen, weist auf die Anwesenheit von Aldehyden hin. Fernerhin tritt beim Ranzigwerden der Fette und Öle vielfach eine Änderung der Viscosität ein. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß nach vorstehender Formulierung bei der Zersetzung der Ölsäure die hochschmelzende Acelainsäure und die niedrig schmelzende Pelargonsäure entstehen. Auch der Umstand, daß bei ranzigen Fetten häufig eine erhöhte Säurezahl beobachtet wird, läßt sich an der Hand des Schemas erklären: Es entstehen aus der Ölsäure niedriger molekulare Carbonsäuren. Schließlich kann die beim Ranzigwerden der Fette oft beobachtete Bleichung zwangsläufig auf die Wirkung des nebenher gebildeten Wasserstoffperoxyds zurückgeführt werden. Die durch experimentelle Beobachtungen an der Ölsäure gestützte Ozonidspaltungstheorie nach A. Schirch, die sinngemäß auf andere ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride übertragen werden kann, gibt demnach eine befriedigende Erklärung für das Zustandekommen der charakteristischen Eigenschaften ranziger Fette und Öle. Sie bestätigt ferner die Erfahrung, daß bei Fetten ohne ungesättigte Glyceride ein Ranzigwerden im Sinne der „Ölsäureranzigkeit“ nicht auftritt.

2. Parfüm- oder Ketonranzigkeit. Diese Art des Ranzigwerdens beobachtet man vor allem bei Cocos- und Palmkernöl. Wie in diesen Berichten bereits früher ausgeführt wurde, nimmt W. N. Stockoe an, daß bei diesen Vorgängen unter Mitwirkung von Mikroorganismen (Penicillium- und Aspergillusarten) charakteristische Riechstoffe, nämlich Methylnonylketon und andere homologe Ketone gebildet werden. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus hat H. E. Fierz-David unter Anlehnung an die „Dakinische Reaktion“ ausgedehnte Untersuchungen angestellt. Die Dakinische Synthese, mittels deren auf einfache Weise Ketone dargestellt werden können, besteht in der Oxydation von Fettsäuren mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak. Dabei liefert jede Fettsäure ein charakteristisches Keton; es entsteht z. B. aus Caprylsäure Methylamylketon, aus Caprinsäure Methylheptylketon, aus Laurinsäure Methylnonylketon, aus Myristinsäure Methylundecylketon. Es gelang so H. E. Fierz-David, aus fast allen untersuchten Fettsäuren das jeweilige Keton mit Ausnahme von Aceton und Methyläthylketon, die wahrscheinlich vollständig zerstört werden, einwandfrei nachzuweisen. Der Abbau der Palmitin- und Stearinäure ergab keine sicheren Ergebnisse. Der Verlauf der Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren:



H. E. Fierz-David hat nun nachgewiesen, daß durch gewisse Schimmelpilze, wie Penicillium glaucum und Aspergillus niger, die Fette hydrolytisch gespalten und aus den in Freiheit gesetzten Fettsäuren unter Assimilierung der Stickstoffsubstanzen die gleichen Ketone wie bei der Dakinischen Reaktion gebildet werden. Nach dieser Betrachtungsweise sind beim Parfümranzigwerden der Fette der Cocosgruppe zu erwarten: Methylamylketon, Methylheptylketon, Methylnonylketon und Methylundecylketon, da die wesentlichen Bestandteile dieser Fette Caprylsäure (etwa 9%), Caprinsäure (etwa 10%), Laurinsäure (etwa 45%) und Myristinsäure (etwa 20%) sind. Dies steht mit der Erfahrung im Einklang; A. Haller und Lassieur haben nachgewiesen, daß die aus parfümranzigem Cocosfett mit überhitztem Wasserdampf abdestillierten Riechstoffe aus den oben genannten Ketonen bestehen.

Ein weiteres lebensmittelchemisch interessantes Beispiel, an dem diese Theorie geprüft werden konnte, sind die drei fettreichen Käsesorten Roquefort, Gorgonzola und Stilton, für die im Laufe ihres Werdeganges die Bedingungen des Dakinischen Abbaues gegeben sind. Es gelang H. E. Fierz-David, durch Wasserdampfdestillation daraus Riechstoffe abzublasen, die sich als Methylamyl- und Methylheptylketon erwiesen. Diese Tatsache lehrt, daß der Geruch dieser Käsearten nicht, wie man vielfach angenommen hat, auf die Bildung von Estern, sondern auf diejenige der durch den Dakinischen Abbau der Fettsäuren entstandenen Ketone zurückzuführen ist.

Seit Chevreuls Zeiten hat man sich immer wieder mit der theoretisch und praktisch gleich wichtigen Frage nach den Vorgängen beschäftigt, die zum Ranzigwerden der Fette und Öle führen. Es ist bisher noch nicht gelungen, die widerstreitenden Anschauungen zu einer allgemein anerkannten Theorie zu vereinigen. Die in den vorstehenden Ausführungen entwickelten neuen Gesichtspunkte stellen einen wesentlichen Fortschritt dar. Aus der äußerst verwickelten Reaktionsfolge können auf diese Weise zwei Teilvergänge befriedigend erklärt werden, die sich beim Ranzigwerden der Fette und Öle im allgemeinen nebeneinander abspielen, wobei je nach der Art des Fettes und der obwaltenden Umstände entweder die zur Ölsäure- oder zur Parfümranzigkeit führenden Prozesse vorwiegen.

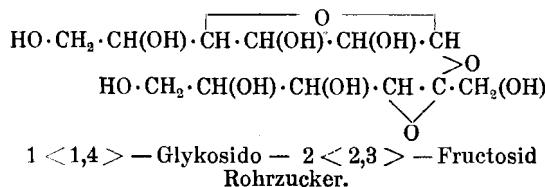
2. Kohlehydrate.

Rund zwei Drittel des Energiebedarfs des Organismus werden bei der Ernährung von den Kohlehydraten gedeckt. Sie stellen somit, wie schon im letzten Bericht ausgeführt wurde, die eigentlichen Betriebsstoffe des tierischen und menschlichen Organismus dar, so daß der Umsatz der Kohlehydrate zu den bedeutungsvollsten Vorgängen im Haushalt der Natur gehört.

Durch die klassischen Arbeiten E. Fischer schien der strukturelle Aufbau der Kohlehydrate weitgehend aufgeklärt. Nach dieser Auffassung sind die komplexen Polysaccharide ähnlich wie die Eiweißstoffe hochmolekulare Gebilde, deren Bausteine in langen Ketten angeordnet sind. Die neueren Forschungen, die etwa bis zum Jahre 1913 zurückreichen, haben jedoch gezeigt, daß diese Vorstellungen in vielfacher Hinsicht mit den experimentellen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen sind. Wenn auch noch nicht abschließend geurteilt werden kann, so steht man, wie H. Pringsheim letzthin eingehend ausgeführt hat, gegenwärtig auf dem Standpunkt, daß die Polysaccharide Polymerisations- oder Assoziationsprodukte relativ niedrig molekularer, aus

wenigen Zuckerresten bestehender Grund- oder Elementarkörper von labiler Struktur sind. Da diese beim Abbau verschiedenartige Umwandlungen erleiden, ist es in vielen Fällen nicht möglich, aus den Abbauprodukten auf die Konstitution der Ausgangsstoffe zu schließen. Diese Labilität steht im Einklang mit den biologischen Bedürfnissen des Ab- und Aufbaues im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus. Sie scheint auch in enger Wechselwirkung zu den Vorgängen zu stehen, die den Übergang der Polysaccharide aus dem hochassoziierten Zustand der Kolloide in den molekulardispersen vermitteln.

Notwendige Voraussetzungen für diese Vorstellungen, die das Ergebnis der bedeutungsvollen Arbeiten von M. Bergmann, E. O. Herzog, K. Hess, E. Heuser, I. C. Irvine, P. Karrer, A. R. Ling, A. Pictet, H. Pringsheim u. a. sind, ist die Kenntnis der Konstitution der als Konstituenten der Polysaccharide im wesentlichen in Betracht kommenden Hexosen und der aus diesen aufbaubaren Grundzuckereinheiten. Es sind bisher vier Typen von Disacchariden näher diskutiert worden: der Trehalose- und der Maltosetyp (einmalige Anhydrisierung) sowie der Amylose- und der Anhydrosetyp (zweimalige Anhydrisierung). Für die Saccharose kommt folgende Konstitutionsformel in Betracht:

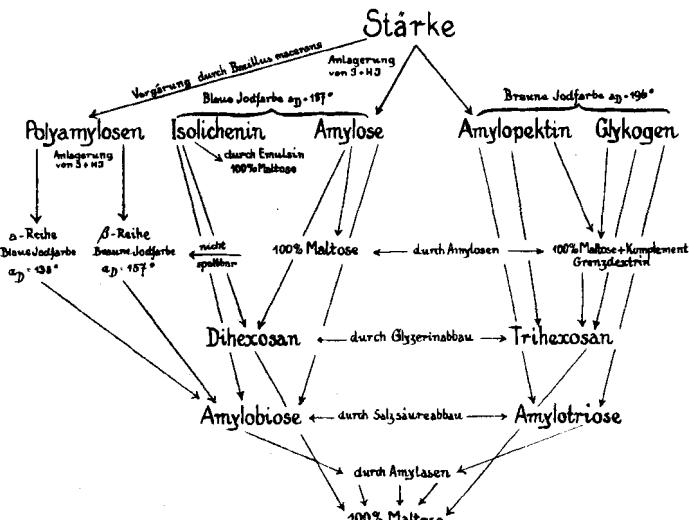


Die für die Ernährung des Menschen wichtige Stärke besteht, wie seinerzeit schon von Maquenne und Roux angenommen worden ist, aus zwei chemisch und physikalisch unterscheidbaren Stoffen, der Hüllsubstanz Amylopektin und der Inhaltsubstanz Amylose. M. Samec und seine Mitarbeiter haben nachgewiesen, daß sich die Amylopektine verschiedener Herkunft durch das Aussehen ihrer wässrigen Lösungen, durch den Phosphorgehalt, die elektrische Leitfähigkeit, die Viscosität, die Wasserstoffionenkonzentration und die für 1 Grammatom Phosphor gebundene Alkalimenge unterscheiden. Die Amylopektine aus unterirdischen Speicherorganen einerseits und die Samen-Amylopektine anderseits zeigen untereinander weitgehende Analogien. Der konstitutionelle Unterschied zwischen der Inhalts- und Hüllsubstanz der Stärke zeigt sich sowohl beim acetolytischen Abbau als auch bei ihrer Verzuckerung durch Amylasen. Der acetolytische Abbau des Amylopektins führt zu einem Trisaccharid, derjenige der Amylose zu einem Disaccharid. Beim fermentativen Abbau wird die Amylose quantitativ zu Maltose aufgespalten, während die Vergärung des Amylopektins bei Bildung von 65 % Maltose gehemmt wird. Der verbleibende Rest („Grenzdextrin“) erwies sich als ein Trisaccharid, das Trihexosan, welches durch das Komplement der Amylasen, z. B. bei Verwendung eines nicht dialysierten Malzauszuges, ebenfalls in Maltose umgewandelt wird. Dieser weitergehende Abbau des Amylopektins durch Amylasen bei gleichzeitiger Gegenwart des Komplements kann in gewisser Hinsicht in Parallele gestellt werden mit chemischen Reaktionen, die bei Anwendung von Katalysator-gemischen einen vollständigeren Verlauf nehmen als bei Anwendung eines einheitlichen Katalysators. H. Pringsheim stellte ferner fest, daß die beiden Stärkebestandteile in voneinander unabhängigem Zustande, wenn auch nicht mit demselben Elektrolytgehalt, in der Natur

vorkommen. Die Amylose findet sich in Form der Flechtenstärke als sogenanntes Isolichenin und Begleitstoff des Lichenins, der Flechtencellulose, im isländischen Moos; das Amylopektin findet sich sowohl im Tier- als auch im Pflanzenreich als Leberstärke, allgemein als Glykogen bezeichnet.

Der diastatische Abbau der Stärke liefert unter Hinzunahme eines Restkörpers (Trihexosan) Maltose. Dieses Trihexosan, das nach Erreichung einer 80 % igen Verzuckerung der Stärke durch Amylase hinterbleibt (Grenzabbau), kann nach H. Pringsheim durch das in der Hefe vorhandene Komplement der Amylase ebenfalls zu Maltose abgebaut werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Stärke zu 100 % in isolierbare Maltose zu überführen. Zur Erklärung der Umwandlung des Trihexosans in Maltose, die für die früheren strukturchemischen Vorstellungen ein unüberwindliches Hindernis waren, nimmt H. Pringsheim Stärkelementarkörper an, in denen labile Zucker durch die gegenseitige Bindung stabilisiert sind. Wird das Molekülgefüge durch einen chemischen oder fermentativen Eingriff gelockert, so zerfällt es, wobei aus den reaktionsfähigen Bruchstücken neue Gebilde entstehen, die je nach der Art der Versuchsbedingungen verschieden sind.

Ohne auf diese äußerst verwickelten Vorgänge, die sich beim Abbau der Stärke abspielen und über die H. Pringsheim in seiner ausgezeichneten zusammenfassenden Arbeit „Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke“ ausführlich berichtet hat, näher einzugehen, sei an dieser Stelle nur die von ihm angegebene schematische Übersicht nachstehend angeführt.



Es scheint festzustehen, daß der menschliche Organismus nicht über ein Ferment verfügt, das die Cellulose angreift. Sie ist infolgedessen unverdaulich und verwehrt außerdem den Verdauungssäften den Zutritt zur Stärke und zu den Eiweißstoffen der pflanzlichen Lebensmittel. Für die tierische Ernährung, insbesondere für die Schlachttiere, aber kommt die Cellulose als Nährstoff recht wohl in Betracht, und damit steht sie in Beziehung zur Lebensmittelchemie. Analog den anderen Polysacchariden höherer Ordnung unterscheidet sich die Cellulose von den eigentlichen Zuckerarten durch die Unfähigkeit, sich molekulardispers zu lösen. Diese weitgehende physikalische Verschiedenheit von Stoffen, die der gleichen chemischen Stoffklasse angehören, spricht, wie K. Hess eingehend dargelegt hat, dafür, daß Gruppenverschiebungen im Verbande eines oder mehrerer Glykosemolekülen stattgefunden haben. Es erhebt sich auch hier die Frage nach dem

Elementarkörper der Cellulose und nach der Art ihrer Vereinigung zur Cellulosemolekel. Es würde den Rahmen dieses Berichtes überschreiten, näher auf die neuen Ergebnisse der Celluloseforschung einzugehen, die in den interessanten und wertvollen Untersuchungen von K. Hess, E. Heuser, P. Karerer, A. Pictet, H. Pringsheim u. a. vorliegen. Es sei nur auf das von K. Hess für den Aufbau der Cellulosemolekel aus Glykose entwickelte, nach prinzipiellen Aufbaustufen geordnete Schema hingewiesen:

Glykose → zu Pentaglykosidylglykose → zu Cellulose vereinigt nach dem od. einem ähnlichen vereinigt nach dem strukturchemisch Prinzip der Absättigungsdefinierbaren Ge gung durch Reste bilde (Cellulose) affinitäten.

Der Abbau der Cellulose erfolgt sowohl unter dem Einfluß mechanischer Zertrümmerung als auch durch chemische Mittel. Es ist experimentell sichergestellt, daß hierbei Glykose und Cellobiose in einem gewissen Verhältnis entstehen, welches von K. Hess als der Ausdruck für eine bestimmte Anordnung von Cellobiose- und Glykoserenen in der Cellulosemolekel aufgefaßt wird.

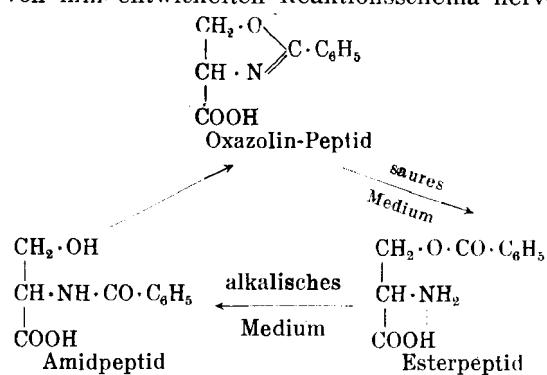
In nahem Zusammenhang mit den Polysacchariden stehen die sogenannten *Pektinstoffe*, die in gewissen Pflanzen in wechselnden Mengen vorkommen und vorzugsweise die Cellulose begleiten. Es handelt sich dabei um eine ganze Stoffklasse, von der durch die Arbeiten von F. Ehrlich und Th. von Fellenberg einige Vertreter erkannt und isoliert worden sind. Wenn auch das Wesen dieser Stoffe noch nicht näher bekannt ist, so finden sie trotzdem seit einigen Jahren im großen ausgedehnte praktische Verwendung. Man setzt pektinhaltige Präparate, die man nach besonderen Patentverfahren z. B. aus Obstresten gewinnt, den Obstzubereitungen (Gelees, Marmeladen usw.) zur Erhöhung der Gelierzähigkeit zu. Bei der ungleichmäßigen Zusammensetzung dieser Handelsprodukte ist die Frage ihrer Normierung von großem Interesse, eine Aufgabe, die bei der Ungeklärtheit der unter dem Begriff Pektin zusammengefaßten Stoffe erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

3. Eiweißstoffe.

Durch die Arbeiten E. Fischer's und seiner Schüler ist uns der Aufbau und das Wesen der Eiweißstoffe näher gebracht worden. Sie gipfeln in der Anschauung, daß die einfachen Bausteine der Proteinstoffe, die Aminosäuren, in der Weise zusammengefügt sind, daß jeweils die Carboxylgruppe der einen mit der Amino-Gruppe der anderen Aminosäure unter Austritt von Wasser reagiert. Eine wesentliche Stütze findet die „Polypeptidtheorie“ von E. Fischer einerseits darin, daß beim Abbau natürlicher Proteine, insbesondere auch beim fermentativen Abbau, derartige Peptide auftreten. Anderseits konnte der Nachweis erbracht werden, daß die synthetischen Polypeptide von Verdauungsfermenten wieder zu Aminosäuren hydrolysiert werden. Die Tatsache, daß sich theoretisch aus einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von Aminosäuren eine große Mannigfaltigkeit von Peptiden aufbauen läßt, kann zwangsläufig die Anschauung der Biologen erklären, daß jedes Individuum sein charakteristisches Protein besitzt. Aus 20 Aminosäuren z. B. können, selbst wenn man nur die α -Aminogruppen und die benachbarten Carboxyle für die Peptidbindung benutzt, insgesamt $2,4 \cdot 10^{18}$ isomere Polypeptide entstehen. E. Fischer hielt die Peptidbindung für das wesentlichste Moment der Verkettung der Aminosäuren, wenn er auch gelegentlich auf die Möglichkeit des Bestehens anderer Bindungen hinwies.

Auf Grund der neueren Anschauungen über das chemische und physikalische Verhalten der Eiweißstoffe kommt man jedoch zu der Anschauung, daß die Polypeptidhypothese nicht mehr ausreicht. Wendet man nämlich das Prinzip der Kondensation der Eiweißstoffe im Sinne der Polypeptidtheorie konsequent an, so würden für Molekulargrößen von etwa 4000, wie sie für Proteine in Betracht kommen, Ketten von phantastischer Länge entstehen, deren Existenz unwahrscheinlich ist. Auf der anderen Seite fand N. Troensegaard bei Molekulargewichtsbestimmungen an einigen Eiweißstoffen nach den alten Vorstellungen unerklärlich niedrige Molekulargewichte, was R. O. Herzog und R. Brill am Seidenfibroin bestätigen konnten. Auf Grund dieser Tatsachen fassen R. O. Herzog, K. Hess und E. Stiasny unter Anlehnung an die Ergebnisse der Polysaccharidchemie die Proteine als komplexe Gebilde auf, die sich aus einfachen Elementarkörpern aufbauen. Wegen der Verschiedenheit der in Betracht kommenden Aminosäuren muß man annehmen, daß eine Summe heterogener Anhydroamino-säuren in der Eiweißmolekel vorhanden sind. Die Elementarkörper senden die von äußeren Bedingungen abhängigen Kräfte aus, die die Assoziation bedingen. Diese Neigung zur Komplexbildung steht im Einklang mit den Beobachtungen von P. Pfeiffer über die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide.

Was die Natur dieser Elementarkörper anlangt, so gehen die Meinungen auseinander. E. Abderhalden und andere konnten in einigen Fällen Diketopiperazine isolieren. N. Troensegaard macht die Annahme, daß komplizierte unbeständige Systeme von der Art der Pyrrol-, Pyridin- und Imidazolringe vorliegen. Eine eindeutige Bestätigung haben diese Hypothesen bisher noch nicht gefunden. Denn einerseits sind unter den Abbauprodukten der Proteine größere Mengen von Pyrrolen nicht nachweisbar und anderseits die auf Diketopiperazine angestellten Reaktionen nicht eindeutig. Die Verschiedenheit der Anschauungen zeigt, daß mit einer Labilität der Elementarkörper zu rechnen ist. In dieser Richtung studierte M. Bergmann die gegenseitige Einwirkung von Amino-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen an einem „Eiweißmodell“, dem am Stickstoff substituierten Benzoylserin. Dieses konnte er durch Wahl entsprechender Versuchsbedingungen in Isomere umwandeln, wie aus folgendem von ihm entwickelten Reaktionsschema hervorgeht:



Abgesehen von der Überführung des Amidpeptids in das Oxazolinpeptid gehen die Umwandlungen außerordentlich leicht vonstatten. Das Modell trägt der Veränderlichkeit echter Eiweißstoffe Rechnung. Es wird verständlich, daß eine Aufklärung der strukturellen Feinheiten der komplizierten Proteine außerordentliche Schwierigkeiten bereiten muß, da die Verhältnisse schon bei dem vereinfachten Peptidmodell so verwickelt sind. Da jeder chemische Eingriff zunächst die empfindlichen Bindungen der Proteinmolekel in Mitleidenschaft zieht und mit der Labilität der Elementarkörper zu rechnen ist,

wird erklärlich, daß aus der Art der Abbauprodukte keine Schlüsse auf die feinere Struktur des Ausgangsstoffes gezogen werden können. Unter diesen Gesichtspunkten dürfte der von R. O. Herzog benutzten röntgenographischen Methode, die keine Änderung der Molekel nach sich zieht, für die Zukunft erhebliche Bedeutung zu kommen.

Entsprechend dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt der Proteine von 16% ermittelt man bekanntlich den Eiweißgehalt der Nahrung durch Bestimmung des Stickstoffs und Multiplikation dieses Wertes mit dem empirischen Faktor von etwa 6,25. Auf diese Weise erhält man in Annäherung den Bruttogehalt der Nahrung an Protein in Prozenten. Diese Methode sagt jedoch nichts über die Art der vorhandenen Eiweißstoffe aus. Man darf sich nun bei einem Nahrungsmittel nicht auf die Ermittlung des Eiweißgehaltes schlechthin beschränken, sondern man muß auch die spezifische Art des Proteinstoffes berücksichtigen. Aus den Untersuchungen von T. B. Osborne, L. B. Menden, M. Rubner u. a. ist bekannt, daß das Nahrungseiweiß von verschiedener biologischer Wertigkeit ist. Lysin, Cystin, Tyrosin, Tryptophan, vielleicht auch das Leucin und noch andere Aminosäuren sind bei der Ernährung unentbehrlich, während eine ganze Reihe anderer Aminosäuren sich gegenseitig ersetzen können. Fehlen die unentbehrlichen Aminosäuren im Nahrungseiweiß, so treten funktionelle Störungen auf. In der Richtung der Differenzierung der Eiweißstoffe nach ihrer spezifischen Art liegt eine ausführliche Arbeit von J. Tillmans und A. Alt vor, die insbesondere ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung angibt.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen läßt sich bei den drei großen Gruppen der eigentlichen Nährstoffe hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues eine grundlegende Zweiteilung erkennen. Auf der einen Seite stehen die Fette, auf der anderen die Kohlehydrate und die Eiweißstoffe. Bei den Fetten entspricht die Molekulargröße dem strukturellen Bau, wie er sich durch Esterbildung aus 1 Mol Glycerin und 3 Mol Fettsäure ergibt. Bei den Eiweißstoffen und den hochmolekularen Kohlehydraten hingegen reichen die gegenwärtigen Vorstellungen über die Konstitution nicht aus. Wollte man ein ähnliches Kondensationsprinzip wie bei den Fetten konsequent anwenden, so würden sich bei den hier in Betracht kommenden außerordentlich hohen Molekulargewichten Ketten- oder Ringsysteme von ungeheurer Größe ergeben, deren Existenz höchst unwahrscheinlich ist.

4. Vitamine.

Aus der großen Fülle von Veröffentlichungen über die Vitamine, die in ihren Ergebnissen mitunter recht widersprechend sind, geht immer wieder hervor, daß die Untersuchungen und Anschauungen über diese Stoffe noch sehr im Flusse sind. Es lassen sich schlichternd keine exakten Angaben über den Vitamingehalt der pflanzlichen und tierischen Produkte machen, da derselbe je nach den Wachstumsbedingungen, der Düngung, dem Alter, der Aufbewahrung und der Art und Zeit der Verabreichung innerhalb weiter Grenzen schwankt. So soll z. B. der Saft der Zitronen aus dem Mittelmeergebiet antiskorbutische Eigenschaften haben, nicht aber derjenige von Limonen aus Westindien. Auch scheint die Übertragung des Tierexperiments, das schon bei den einzelnen Versuchstieren verschiedene Ergebnisse liefern kann, auf den Menschen nur unter Vorbehalt zulässig zu sein.

Es würde einen wesentlichen Fortschritt bedeuten, wenn es gelänge, an die Stelle des zeitraubenden, umständlichen und kostspieligen Tierversuches mit einfachen

Mitteln ausführbare chemische Reaktionen auf die verschiedenen Vitamine zu setzen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend hat N. Bezzsonoff eine Methode zum Nachweis von Vitamin C (antiskorbutischer Faktor) angegeben. Er weist dieses unter Benützung eines im wesentlichen aus Natriumwolframat, Phosphormolybdänsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure bestehenden Reagenzes nach, wobei eine charakteristische Blaufärbung entstehen soll. Von E. Loewy werden die von N. Bezzsonoff erhaltenen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt.

In der Literatur liegen eine Reihe von Behauptungen vor, daß das Brot aus niedrig ausgemahlenem, also kleiearmen Mehl ungesunder sei, weil ihm die Vitamine fehlen. Auf Grund der Untersuchungen von M. Rubner zeigt sich aber, daß das Brot, gleichviel ob kleiehaltig oder nicht, überhaupt keine nennenswerten Mengen von Vitaminen enthält. Zur Deckung des Bedarfs an Vitamin A müßte nach ihm ein Erwachsener täglich 800 g Brot essen. Von dem Vitamin B ist in keinem Brot soviel vorhanden, daß junge Tiere dabei wachsen könnten; der erwachsene Mensch brauchte täglich über 1 kg Brot, um sein Körpergewicht zu erhalten.

Seit einer Reihe von Jahren ist bekannt, daß durch die Belichtung von Lebensmitteln mit kurzwelligem Licht ihre Vitaminwirkung auf der einen Seite gesteigert, auf der andern Seite aber auch verringert werden kann. Das Studium dieses Gegenstandes nimmt in der neueren Literatur einen breiten Raum ein, ohne daß man bisher infolge der außerordentlich widersprechenden Ergebnisse zu eindeutigen Schlußfolgerungen gelangt.

5. Backfähigkeit des Mehles.

Unter „Backfähigkeit“ versteht man die Gesamtheit der Eigenschaften eines Mehles, die es zur Herstellung eines den Anforderungen entsprechenden guten Gebäckes geeignet machen. Sie kommt in dem Volumen des fertigen Gebäckes zum Ausdruck und wird in der Praxis durch dessen Messung bestimmt. Die sicherste Grundlage für die Beurteilung liefert der praktische Backversuch. Da diese rein empirische Methode nichts über das Wesen der Backfähigkeit aussagt und außerdem sehr umständlich ist, hat sich die Wissenschaft seit langem bemüht, einerseits Klarheit über die Faktoren zu erlangen, die die Backfähigkeit bedingen, andererseits rasch ausführbare analytisch-chemische Untersuchungsverfahren zu ihrer Messung auszuarbeiten. Diese Faktoren kann man nach unserer heutigen Anschauung in zwei Gruppen einteilen. Auf der einen Seite ist die Tatsache als gesichert anzusehen, daß für das Wesen der Backfähigkeit die kolloidchemischen Eigenschaften der Kleberproteine Gliadin und Glutenin und die ihr Quellungsvermögen beeinflussenden Momente von entscheidender Wichtigkeit sind. Hierfür kommen im wesentlichen in Betracht: Wassergehalt, Säuregrad (H-Konzentration), Mineralstoffgehalt und Enzymtätigkeit. Auf der anderen Seite sind zu berücksichtigen die kolloidchemische Beschaffenheit der Stärke und damit auch die ihr Verhalten beim Backen beeinflussenden Faktoren. Es sei in dieser Beziehung hingewiesen auf den Reifezustand der Stärke, auf ihren Mineralstoffgehalt und den Gehalt an löslichen Kohlehydraten oder auf das Vermögen des Mehles, lösliche Kohlehydrate zu bilden (Gehalt an diastatischen Fermenten).

Die bisher angewandten analytischen Untersuchungsverfahren stellen einseitig entweder die eine oder die andere Gruppe der in ihrer Gesamtheit die Backfähigkeit ausmachenden Faktoren in den Vordergrund. So berücksichtigt z. B. die sogenannte Kleberprobe im

wesentlichen nur die kolloidchemische Beschaffenheit der Kleberproteine. Die von H. Lüers und Wo. Ostwald erstmals angewandte Methode der Bestimmung der Viscosität verdünnter Teiglösungen bewegt sich in der gleichen Richtung. Wenn nun auch K. Moss auf Grund seiner Untersuchungen den Viscositätsmessungen keine unmittelbare Bedeutung für die Beurteilung der Backfähigkeit zuerkennt, so hat sich immerhin durch die neueren Arbeiten von Fr. Sharp, R. A. Gortner u. a. eine konstante Beziehung zwischen dem Volumen des Backwerkes einerseits sowie dem Gluteningehalt und der Viscosität des dabei verwendeten, von den Aschebestandteilen befreiten Mehles anderseits ergeben. Weiterhin ist nach Th. Merl und K. Schmoll das Vorhandensein einer auffallend großen Anzahl von kleinen Stärkekörnern im Mehl (Kleinstärkekörner 7—14 μ Durchmesser) ein Anzeichen für das ungenügende Ausgereiftsein der Mahlfrucht. Solche Mehle zeigen oft schlechte Backfähigkeit. Es bleibt die Frage offen, ob die Kleinstärkekörner im Mehl selbst eine geringe Backfähigkeit verursachen oder ob bei ungenügend ausgereifter Frucht die die Backfähigkeit bedingenden Faktoren wenig entwickelt sind.

Von Bedeutung ist, wie schon bemerkt, der Mineralstoffgehalt des Mehles, der infolge von hydrolytischen Vorgängen dem Teig eine bestimmte Wasserstoffion-Konzentration verleiht. Es ist eine alte Erfahrungstatsache in der Müllerei, daß die Ansprüche der Verbraucher auf feinste und weiße, d. h. kleie- und mineralstoffarme Mehle, sich nicht mit dem Verlangen nach guter Backfähigkeit in Einklang bringen lassen. Solche Mehle geben Teige, deren Wasserstoffion-Konzentration zu niedrig ist. Sie liegt wesentlich unter dem Wert des Wasserstoffexponenten $p_H = 5$, der nach den Untersuchungen von H. Jessen-Hansen das Optimum für die Backfähigkeit darstellt. Die niedrig ausgemahlenen Mehle müssen daher zur Erreichung eines guten Gebäckes aufgebessert werden. Dies erfolgt seit einer Reihe von Jahren nach dem sogenannten Humphries-Verfahren. Das Prinzip dieser Methode, über die K. Moss in der heute üblichen Ausführung in der Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen vor kurzem näher berichtet hat, geht aus dem nachstehend angegebenen schematischen Querschnitt²⁾ eines Behandlungsapparates nach Humphries hervor.

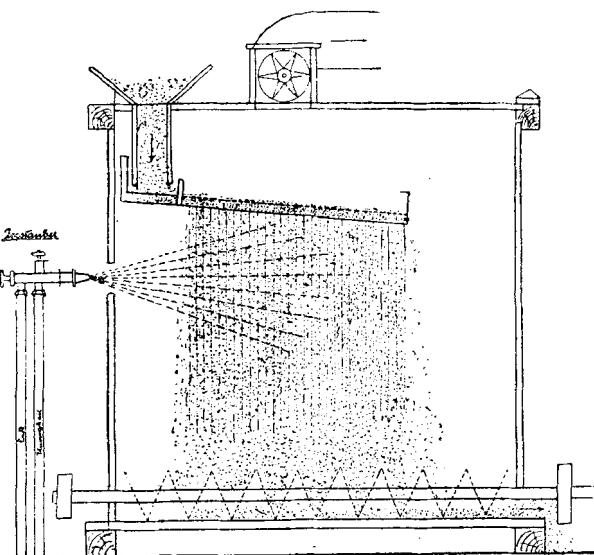
Durch eine mit Preßluft beschickte Düse wird die aus einem Vorratsgefäß unter ihrem eignen Druck zur Düse fließende verdünnte Mineralsalzlösung bestimmter Zusammensetzung in Nebelform zerstäubt. Der entstandene Flüssigkeitsnebel wird von dem im Behandlungsapparat durch ein Rüttelsieb erzeugten Mehlschleier aufgenommen.

Die Mineralstoffe setzte man früher in Form wässriger Kleieauszüge zu. Neuerdings stellt man Salzgemische her, die in ihrer Zusammensetzung den Kleieauszügen gleichen. Solche Präparate werden je nach ihrer Art unter den Namen Elco I, Elco II, Porit u. a. in den Handel gebracht. Die Auswahl und Menge des Zusatzes richtet sich nach der besonderen Beschaffenheit des Mehles, die ihrerseits durch einen praktischen Backversuch ermittelt wird.

Die günstige Aufnahme, die das Humphries-Verfahren in der Praxis gefunden hat, ergibt sich daraus, daß

²⁾ Der Druckstock dieses in der Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen (2, 101 [1925]) abgedruckten Bildes wurde uns in liebenswürdiger Weise von Priv.-Doz. Dr. K. Moss überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

danach in Mühlen gearbeitet wird, deren Gesamtleistung an einem Tage über 90 000 dz Weizen beträgt.



6. Physikalisch-Chemisches.

Ebenso wie auf anderen Gebieten der Chemie finden auch in der Lebensmittelchemie in neuerer Zeit die Methoden der physikalischen Chemie immer mehr Anwendung, wobei dieselben unter entsprechender Modifizierung den besonderen Verhältnissen angepaßt werden. Ohne an dieser Stelle ausführlich auf Einzelheiten einzugehen, seien einige charakteristische Beispiele herausgegriffen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß auffällig dünne Milch entweder von kranken Tieren stammt oder durch Wässerung bzw. Entrahmung verfälscht worden ist. Gewässerte Milch zeigt abnorme Werte der Gefrierpunkterniedrigung. Man hat infolgedessen schon seit mehreren Jahrzehnten bei der Beurteilung der Milch nach dem Vorgang von E. Beckmann mit gutem Erfolg die Bestimmung des Gefrierpunktes herangezogen. Handelt es sich aber um entrahmte Milch oder um solche von kranken Tieren, so geben die Werte der Gefrierpunkterniedrigung keinen Aufschluß. In diesen Fällen benutzt man mit Vorteil die Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Ergänzung der anderen Methoden zur Erkennung der Verfälschungen. Auch zur Entscheidung der Frage, ob eine sauer gewordene Milch durch Zusatz von Natriumcarbonat nachträglich neutralisiert worden ist, um auf diese Weise frische Milch vorzutäuschen, sind mit gutem Erfolg physikalisch-chemische Methoden herangezogen worden. Die direkte Bestimmung der Alkalität der Milch gibt keine eindeutige Auskunft, da sie bei Milch verschiedener Herkunft innerhalb weiter Grenzen schwankt. Um einen tieferen Einblick in die Säureeigenschaften so komplizierter Systeme zu gewinnen, wie sie in der Milch und anderen Lebensmitteln vorliegen, ist es notwendig, zunächst die Neutralisationskurven der Säuren zu studieren; denn das charakteristische Verhalten eines beliebig komplizierten Systems in bezug auf die Wasserstoffion-Konzentration wird durch seine Titrationskurve veranschaulicht, die man erhält, wenn man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Ordinate den Wasserstoffexponenten $p_H = -\log [H^+]$, als Abszisse die zu 1 l Lösung zugegebene Menge einer starken Lauge in Äquivalenten aufträgt. J. Tillmans und P. Hirsch haben aus der Neutralisationskurve der Milchsäure den jeweiligen Gehalt einer Lösung an freier Säure ermittelt, indem sie unter Benutzung eines geeigneten Indicators bis zu einer ganz bestimmten Wasserstoffion-Konzentration

tration titrierten. Diese Betrachtungsweise ist dann von J. T i l l m a n s und W. L u c k e n b a c h sinngemäß auf die Milch übertragen worden. Sie zeigt ebenfalls eine charakteristische Neutralisationskurve, aus der unter Anwendung des Prinzips der „Stufentitration“ nachgewiesen werden kann, ob eine sauer gewordene Milch nachträglich neutralisiert worden ist.

Auch auf anderen Gebieten der angewandten Chemie hat man durch Interpretation der Neutralisationskurven lebensmittelchemisch wichtiger Stoffsysteme Erfolge erzielt. So liegen z. B. eine Reihe von Untersuchungen von W. W i n d i s c h und seinen Mitarbeitern über die Messung der Wasserstoffion-Konzentration der Bierwürze und des Bieres vor. Die Diskussion dieser Ergebnisse ist geeignet, der Praxis wertvolle Anhaltspunkte für die Arbeitsweise zu geben. In ähnlicher Richtung hat neuerdings V. B e r m a n n die Änderung der Wasserstoffion-Konzentration studiert, die sich bei der Hefegewinnung mit Melasse einstellt. Er findet in der Größe ihrer Pufferungskapazität ein eindeutiges Kriterium für ihre Eignung zur Hefegewinnung.

Die Wasserstoffion-Konzentration des Käses ist ein Faktor, der auf den Verlauf der Käsebereitung großen Einfluß hat. Die von W. v a n D a m angegebene Messung mittels der Wasserstoffelektrode ist umständlich und zeitraubend. Wie S. K u n d s e n gezeigt hat, läßt sich zur Ermittlung des Säuregrades des Käses mit Vorteil die Messung mit der Chinhydron-Elektrode verwenden, die wegen ihrer einfachen und raschen Ausführung zur Lösung ähnlicher Aufgaben auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie Bedeutung erlangen dürfte.

Wegen der großen Bedeutung, die die Weinsäure als eine der verbreitetsten Pflanzensäuren für die Lebensmittelchemie hat, ist die Kenntnis ihrer beiden Dissoziationskonstanten nötig. Die bisher noch nicht mit genügender Genauigkeit bekannte zweite Dissoziationskonstante hat T. h. P a u l neuerdings aus der Zuckerinversion des Mononatrium- und Monokaliumtartrates sowie aus der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze in guter Übereinstimmung zu $K_2 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Auf diese Weise wird es möglich, die bei der Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk und mit Dikaliumtartrat sich abspielenden Vorgänge besser aufzuklären als bisher.

Auch die Ultraviolett-Spektroskopie, die sich sowohl bei der Ermittlung der chemischen Konstitution eines Stoffes wie bei der Untersuchung seines Lösungszustandes als eine Forschungsmethode von großer Fruchtbarkeit bewährt hat, ist zur Aufklärung lebensmittelchemischer Fragen gut geeignet. So konnte R. D i e t z e l mittels dieser Methode die Frage weitgehend aufklären, welche Anhydride sich in den wässrigen Lösungen der Handelsmilchsäure vorfinden, eine Frage, die bei der praktischen Verwendung von Milchsäure in der Lebensmittelindustrie von Bedeutung ist. Mittels desselben Verfahrens lieferte K. T ä u f e l weitere Beiträge zur Entscheidung der alten Streitfrage nach dem Verhalten des Saccharins beim Erhitzen der mit diesem Süßstoff gesüßten Lebensmittel.

Im Hinblick auf die für die Ernährung wichtigen W ü r z s t o f f e ist der Lebensmittelchemiker an den Fragen über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution der Stoffe und ihrem Geschmack lebhaft interessiert. Das große Gebiet ist noch sehr wenig erforscht. Dies gilt sowohl für die saure Geschmacksempfindung, wie bereits in unserem zweiten Bericht zusammenfassend ausgeführt wurde, als auch für den verhältnismäßig gut studierten süßen Geschmack. Wie Th. P a u l eingehend dargetan hat, schmecken nur solche Stoffe sauer, die in wässriger Lösung Wasserstoffion ab-

spalten. Wenn es gelingen würde, auch eine der süßen Geschmacksempfindung zugrunde liegende allgemeine Ursache aufzufinden, so wäre ein wesentlicher Fortschritt erzielt. Es dürfte sich somit als zweckmäßig erweisen, zunächst nach physikalisch-chemischen Eigenschaften zu suchen, die ähnlich wie bei der sauren Geschmacksempfindung für die Erregung des süßen Geschmackes allgemeine Bedeutung besitzen, und dann erst diese physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit den Geschmack der süß schmeckenden Stoffe in ihrer Beziehung zum chemischen Aufbau zu studieren, wobei mehr als bisher neben der qualitativen auch die quantitative Seite des Problems, d. h. die Stärke des Geschmackes eines Stoffes in Abhängigkeit von seinem chemischen Aufbau, berücksichtigt werden muß. Notwendige Voraussetzung für eine solche Betrachtungsweise ist die nähere Kenntnis der physiologischen Vorgänge der süßen Geschmacksempfindung.

Literaturnachweis.

- E. A b d e r h a l d e n, Das Eiweiß als eine Zusammensetzung assoziierter, Anhydride enthaltender Elementarkomplexe. *Die Naturwissenschaften* **12**, 716 [1924].
- C. A m b e r g e r und J. B a u c h, Die Glyceride des Kakaoefettes. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **48**, 371 [1924].
- C. A m b e r g e r und K. B r o m i g, Die Glyceride des Gänsefettes. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **42**, 193 [1921].
- C. A m b e r g e r und A. W i e s e h a n n, Die Glyceride des Schweinefettes. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **46**, 276 [1923].
- M. B e r g m a n n, Über neuere Proteinchemie. *Die Naturwissenschaften* **12**, 1155 [1924].
- V. B e r m a n n, Über die Bedeutung der Pufferung in den Gärindustrien. *Wochenschr. f. Brauerei* **42**, 267 [1925].
- N. B e z s s o n o f f, Über eine Farbreaktion, die sowohl antikorbutische Extrakte wie Hydrochinon zeigen. *C. r.* **173**, 466 [1921].
- F. B o l m, Bemerkungen zur Gefrierpunktsbestimmung in der Milch. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **48**, 243 [1924].
- A. B ö n e r und J. B a u m a n n, Die Glyceride des Cocosfettes. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **40**, 97 [1920].
- R. B r i l l, Über Seidenfibroin I. *Ann.* **434**, 204 [1923].
- R. D i e t z e l und R. K r u g, Über das chemische Gleichgewicht zwischen der Milchsäure und ihren Anhydriden in wässriger Lösung. *B.* **58**, 1307 [1925].
- R. D i e t z e l und K. T ä u f e l, Die Ultraviolettspektroskopie und ihre Bedeutung für die Lebensmittelchemie. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **49**, 65 [1925].
- F. E h r l i c h, Die Pektinstoffe, ihre Konstitution und Bedeutung. *Ch.-Ztg.* **41**, 197 [1917].
- A. E i b n e r, Zur Notwendigkeit der Schaffung technischer Einheitsmethoden der Untersuchung fetter Öle neben den analytischen. *Chemische Umschau a. d. Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze* **29**, 269 [1922]; Die Isomerie bei fetten Ölen und ihre technische Bedeutung. *Ebenda* **29**, 309 [1922].
- A. E i b n e r und E. M ü n z i n g, Zur Kenntnis der Ölfilme oder Oxyne I. *Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze* **32**, 154, 166 [1925].
- A. E i b n e r und E. S e m m e l b a u e r, Zur Kenntnis der Fischöle. Quantitative Analyse und anstrichtechnische Eigenschaften eines Sardinentrans. *Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze* **31**, 189, 201 [1924].
- A. E i b n e r und K. S c h m i d i n g e r, Erste quantitative Analyse eines Leinöls. *Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze* **30**, 293 [1923].
- A. E i s e n s t e i n, Temperaturbeständige Öle und Fette, sowie einiges über Erstarren und Schmelzen. *Öl- u. Fettind.* **1**, 499, 527, 548, 573 [1919].
- Th. v. F e l l e n b e r g, Über die Konstitution der Pektinkörper. *Bioch. Z.* **85**, 118 [1918].
- H. E. F i e r z - D a v i d, Die Ranzigkeit der Fette. *Z. ang. Ch.* **38**, 6 [1925].
- A. G r o n o v e r, Beiträge zur Milchuntersuchung. *Z. Unters. d. Nahrungsm.* **45**, 18 [1923].

- A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Verlag J. Springer, Berlin 1925.
- A. Grün und J. Janko, Zur Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten Säuren. Öl- u. Fettind. 41, 553, 572 [1921].
- A. Grün und F. Wittka, Über die oxydative Aufspaltung ungesättigter Säuren. Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze 32, 257 [1925].
- R. O. Herzog und W. Janke, Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. B. 53, 2162 [1920].
- W. Herzog, Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Sulfostoffcharakter und Konstitution chemischer Verbindungen. Österreich. Ch. Ztg. 38, 143 [1925].
- K. Heß, Über die Konstitution der Cellulose I. Z. Elektroch. 26, 232 [1920].
- K. Heß, W. Weltzien und E. Meßmer, Über Cellulose. Ann. 435, 1 [1924].
- P. Hirsch, Neue Möglichkeiten der Acidimetrie, besonders zur Anwendung auf Eiweißkörper und deren Spaltprodukte. Bioch. Z. 147, 433 [1924].
- D. Holde und A. Gorgas, Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper. B. 58, 1071 [1925]; 59, 113 [1926].
- D. Holde und M. Selim, Zur Kenntnis der Thalliumsalze höherer aliphatischer Fettsäuren. B. 58, 523 [1924].
- D. Holde, M. Selim und W. Bleyberg, Über die Trennung von festen, gesättigten und flüssigen Fettsäuren. Öl- u. Fettind. 44, 277, 298 [1924].
- D. Holde und K. Rietz, Zur Kenntnis der Elaidinsäure und ihres Anhydrides. B. 57, 103 [1924].
- H. P. Kaufmann, Das freie Rhodan und seine Anwendung in der Maßanalyse. Eine neue Kennzahl der Fette. Archiv d. Pharmazie 263, 675 [1925].
- S. Knudsen, Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Käses mittels der Chinhydronelektrode. Z. Unters. d. Nahrungsm. 50, 300 [1925].
- E. Loewy, Erfahrungen mit dem Bezssonoffschen Reagenz auf Vitamin C. Münchner Md. Wochenschr. 72, 1780 [1925].
- H. Lüers und Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. Koll.-Ztschr. 25, 26, 82, 177, 230 [1919]; 26, 66 [1920]; 27, 34 [1921].
- H. Lüers und M. Schwarz, Über die Beziehung der Viscosität zur Backfähigkeit der Mehle. Z. Unters. d. Nahrungsm. 49, 75 [1925].
- W. Meigen und A. Neuberger, Über die Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren. Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze 29, 337 [1922].
- Th. Merl und K. Schmirl, Beiträge zur Chemie des Weizens. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 1, 113 [1924].
- A. Mittasch, Bemerkungen zur Katalyse. B. 59, 13 [1926].
- K. Möß, Mehlfett und Kleber. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 1, 37 [1924]. — Technisches über das Humphries-Verfahren. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 2, 103 [1925].
- Th. Paul, Physikalische Chemie der Lebensmittel: VI. Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung. Z. Elektroch. 28, 435 [1922].
- Th. Paul, Die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren. insbesondere der Weinsäure. Z. physikal. Ch. 110, 417 [1924].
- P. Peiffer, Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide. Z. ang. Ch. 36, 137 [1923].
- H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl., Verlag Jul. Springer, Berlin 1928.
- H. Pringsheim, Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke. B. 57, 1581 [1924].
- H. Pringsheim, Über die Chemie komplexer Naturstoffe. Die Naturwissenschaften 13, 1084 [1925].
- H. J. Pritzker, Zur Kryoskopie und Refraktometrie der Milch. Z. Unters. d. Nahrungsm. 34, 69 [1917].
- M. Rubner, Unser Brotgetreide in physiologischer und volkswirtschaftlicher Hinsicht. Die Naturwissenschaften 13, 645 [1925].
- W. Samec, Studien über Pflanzenkolloide XV. Kolloid-chem. Beihete 19, 203 [1924].
- K. Schmirl, Das Problem „Backfähigkeit“ in Praxis und Wissenschaft. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 2, 98 [1925].
- E. Stiasny, Über einige Probleme der gerbereichemischen Forschung. Collegium 1920, 255.
- R. Strohecker, Die Bedeutung der spezifischen Leitfähigkeit für die Beurteilung der Milch. Z. Unters. d. Nahrungsm. 49, 342 [1925].
- K. Täufel, Studien über die Beziehungen zwischen dem chemischen Aufbau und dem Geschmack süß schmeckender Stoffe. Bioch. Ztschr. 165, 96 [1925].
- K. Täufel und J. Nation, Über die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids (Saccharin). Z. ang. Ch. 39, 224 [1926].
- A. W. Thomas und Chai-Lan Yu, The determination of the mixture of arachid and lignoceric acids in peanut oil by means of magnesium soaps. J. of. Americ. Chem. Soc. 45, 113, 129 [1923].
- J. Tillmans und A. Alt, Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung. Bioch. Ztschr. 164, 135 [1925].
- J. Tillmans und W. Luckenbach, Ein neues Verfahren zum Nachweis neutralisierter Milch. Z. Unters. d. Nahrungsm. 50, 103 [1925].
- W. Tomow, Die Elaidinreaktion und ihre Anwendung bei der Isolierung gemischter Glyceride im Olivenöl. Diss. (Techn. Hochschule) München, 1914.
- N. Troensegaard, Nachweis von Pyrrolkörpern in den Proteinstoffen. Z. physiol. Ch. 112, 86 [1920].
- N. Troensegaard, Untersuchungen über die Zusammensetzung der Proteinstoffe. Z. physiol. Ch. 127, 137 [1923].
- A. Tschirch und A. Barber, Über das Ranzigwerden der Fette. Schweizer. Apotheker-Ztg. 62, Nr. 20, 21 [1924].
- E. Twitschel, Die Fällung fester Fettsäuren mit Blei-acetat in alkoholischer Lösung. J. Ind. and. Eng. Chem. 13, 806 [1921].
- P. Walden, Über das Verhalten der Ricinolsäurederivate bei höheren Temperaturen und bei der Hydrierung. Z. ang. Ch. 38, 811 [1925].
- W. Windisch und P. Kolbach, Die Wasserstoffionenkonzentration in der Brauerei. Wochenschr. f. Brauerei 38, 275 [1921].
- [A. 10.]

Beiträge zur Synthese der Wachse.

Von AD. GRÜN, ERNST ULRICH und FRANZ KRCZIL*).
Aus den Laboratorien I und IV der Firma Georg Schicht A.-G.
in Aussig a. d. E.
(Eingeg. 28. Dez. 1925.)

Die Synthese der Wachse oder richtiger der Bestandteile von Wachsen, die ja großenteils Gemische aus Verbindungen verschiedener Klassen sind, ist verhältnismäßig wenig entwickelt. Es wurden zwar schon Vertreter einer jeden Verbindungsklasse dargestellt: hochmolekulare Alkohole, Säuren, Ester und Kohlenwasserstoffe, aber in Ermangelung systematischer Bearbeitung des Gebietes gibt es noch sehr viel Lücken. Insbesondere fehlt es aber bisher an Methoden, die sich auch zur Ausführung im größeren Stil eignen und die gewerbliche Erzeugung technisch wichtiger Wachsarten ermöglichen oder wenigstens die von Substanzgemischen gleicher Beschaffenheit und Verwendbarkeit. Unsere einschlägigen

*). Das Verfahren zur technischen Darstellung der sekundären Wachalkohole, sowie deren Überführung in Paraffine und Olefine wurde in Gemeinschaft mit Dr. Ulbrich in den Jahren 1913—14 an Beispielen von Verbindungen der C₃₅-Reihe ausgearbeitet; Dr. Krczil hat diese Methoden später — 1922 — auf die niederen Homologen übertragen, die Verbindungen genauer charakterisiert und eine größere Zahl Wachester synthetisiert. Verschiedene Kontrollversuche und die Umlagerungen der Olefine in die allo-isomeren Formen hat Hr. W. Czerny ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine ausgezeichnete Mithilfe danken möchte.