

Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie. (4. Bericht.)

Von Priv.-Doz. Dr. KURT TÄUFEL,

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 10. Oktober 1929.)

Fortsetzung aus Heft 7, S. 149.

2. Kohlehydrate.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, auf die erfolg- und aufschlußreichen Untersuchungen der letzten Jahre über Kohlehydrate näher einzugehen, die man insbesondere amerikanischen, deutschen und englischen Forschern verdankt, und wodurch die Vorstellungen über Aufbau, Verhalten und Synthese wesentlich gefördert worden sind⁵²⁾. Hier interessieren vor allem jene Fragen, die die Lebensmittelchemie unmittelbar berühren. Dabei stehen einmal die analytischen Eigenschaften dieser Stoffe im Vordergrund, wie sie z. B. für die differenzierende Analyse grundlegend sind. Auf der anderen Seite muß der Lebensmittelchemiker an den Vorstellungen über den Kohlehydratstoffwechsel lebhaften Anteil nehmen; werden doch rund zwei Drittel des Energiebedarfes des Organismus dadurch gedeckt.

J. Tillmans⁵³⁾ und seine Mitarbeiter fanden gelegentlich von Untersuchungen über das Säure-Lauge-Bindungsvermögen der verschiedenen Proteintypen im Roggenmehl ein bisher unbekanntes Kohlehydrat. Weizenmehl ist davon frei, bzw. es enthält nur Spuren; im Maismehl, Reismehl, Hafermehl, Gerstenmehl usw. ist es nicht enthalten. Auf Grund der Zusammensetzung sowie des Verhaltens macht es J. Tillmans wahrscheinlich, daß dieses neue Kohlehydrat, über dessen Existenz in der Literatur bisher nur Andeutungen vorliegen, ein Trifruktosan von der Formel $C_{18}H_{30}O_{15}$ darstellt. Es findet sich im Roggenmehl in einer Menge von etwa 1% und läßt sich analytisch in relativ einfacher Reaktion erkennen. Damit ist ein exaktes Verfahren zur Unterscheidung dieser beiden wichtigen Mehlsorten gegeben, das darüber hinaus auch den Nachweis von Verschnitten bis zu einem Zusatz von etwa 10% Roggen zu Weizenmehl gestattet. Der von den Autoren in Aussicht gestellte quantitative Ausbau des Verfahrens wird weitere Möglichkeiten eröffnen (Unterscheidung von Roggen- und Weizen Gebäck), so daß die bisher üblichen, vielfach große Erfahrungen voraussetzenden und mitunter recht unzulänglichen Methoden (insbesondere mikroskopische) mit Vorteil dadurch ersetzt werden können.

In diesem Zusammenhange ist noch eine andere verwandte Frage zu erörtern, bei der ebenfalls die rein analytische Betrachtung vorwärtsgeholfen hat. Es handelt sich um die für die Lebensmittelkontrolle so wichtige Unterscheidung von Obst- und Traubenwein sowie um den Nachweis von Verschnitten dieser beiden Weinsorten. Die bisher gearbeiteten botanisch-mikroskopischen sowie die optischen Methoden⁵⁴⁾ haben die an sie geknüpften Erwartungen nicht erfüllt. Auch die bekannten chemischen Verfahren⁵⁵⁾, die sich vor allem auf Reaktionen des Gerbstoffes gründen, erwiesen sich als unzulänglich, und die

Meinungen darüber gehen auseinander⁵⁶⁾. Die Tatsache, daß zwischen dem aus dem spez. Gewicht abgeleiteten Extraktgehalt und der experimentell bestimmten Summe der Bestandteile des Obstsaftes relativ erhebliche Differenzen bestehen, war J. Werder⁵⁷⁾ Anlaß, nach bisher noch nicht gefaßten Bestandteilen zu suchen. Er ermittelte dabei als charakteristische Komponente den 6-wertigen Alkohol Sorbit. Seine Anwesenheit ist im Saft des Kernobstes sichergestellt, seine Abwesenheit im Traubensaft auf Grund der bisherigen Untersuchungen sehr wahrscheinlich, aber noch weiterer Beweisführung bedürftig⁵⁸⁾. Diesen analytischen Unterschied benutzt J. Werder zum Ausbau einer Unterscheidungsmethode von Obst- und Traubenwein. Nach entsprechender Vorbehandlung des Weines wird der Sorbit in Form seiner Dibenzal-Verbindung abgeschieden.

Bei der von J. Werder angegebenen Vorschrift treten infolge unvollständiger Reaktion Verluste an Sorbit auf, die sich durch zweckentsprechende Ausgestaltung der Arbeitsmethodik auf ein Minimum herabdrücken lassen, wie insbesondere von B. Bleyer und W. Diemair⁵⁹⁾ gezeigt wurde. Eben diese Forscher sowie C. von der Heide und K. Hennig⁶⁰⁾ weisen aber auf die Notwendigkeit einer Identifizierung des ausgefallenen Niederschlages hin, da sonst sehr leicht Täuschungen durch den im Wein bisweilen vorhandenen Mannit veranlaßt werden können. Die gereinigte Fällung zeigt im Falle des Dibenzalsorbit einen Schmelzpunkt von 162° (unkorr.), während Tribenzalmannit einen solchen von 213–217° (unkorr.) aufweist. Zur weiteren Beweisführung ziehen B. Bleyer und W. Diemair auch die Überführung des Sorbits in das Triformacetal heran; letzteres scheidet sich in Form gut ausgeprägter Nadeln aus, die sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren lassen (Schmelzpunkt 206°). Bei Einhaltung der verbesserten Versuchsvorschriften waren Mengen bis herab zu etwa 12,5 mg Sorbit in 100 cm³ Wein eindeutig nachweisbar. Legt man zugrunde, daß im Obstwein pro Liter 2,5 bis 13,0 g Sorbit vorhanden sind, dann ist ein mit 5% Obstwein versetzter Traubenwein als Verschnitt noch feststellbar. Wenn der aus den bisherigen Erfahrungen abgeleitete Satz „Traubenwein enthält keinen Sorbit“ durch weitere Untersuchungen sichergestellt werden kann und diese Untersuchungsmethodik sich auch quantitativ ausgestalten läßt, dann dürfte damit die praktisch so grundlegende analytische Unterscheidung von Obst- und Traubenwein endgültig aufgeklärt sein.

Der von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern nahezu restlos aufgeklärte enzymatische Abbau der Glykose bei der alkoholischen Gärung hat Anlaß gegeben, in Parallele dazu das Verhalten dieses physiologisch so wichtigen Zuckers gegen chemische Mittel, insbesondere Oxydationsmittel, zu studieren, um durch

⁵²⁾ Vgl. J. Leibowitz, Ztschr. angew. Chem. 39, 1143, 1240 [1926]. K. H. Meyer, ebenda 41, 935 [1928]. H. Staudinger, ebenda 42, 37, 67 [1929].

⁵³⁾ J. Tillmans, H. Holl und L. Jariwala, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 26 [1928].

⁵⁴⁾ Vgl. A. Widmer und O. E. Kalberer, ebenda 53, 193 [1927]. O. E. Kalberer, ebenda 53, 208 [1927].

⁵⁵⁾ P. Medinger und F. Michel, Chem.-Ztg. 42, 230 [1918]. Schaffer und Schuppli, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 10, 204 [1919]; 11, 11 [1920]; 14, 15 [1923]. Th. Röttgen, Chem.-Ztg. 50, 858 [1926].

⁵⁶⁾ M. Rüdiger und W. Diemair, Chem.-Ztg. 51, 597 [1927].

⁵⁷⁾ Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19, 294 [1928]; 20, 7 [1929].

⁵⁸⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. d. Eidgenöss. Gesundheitsamtes 13, 40 [1922].

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. 53, 621, 641 [1929].

⁶⁰⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 441 [1929]; Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 240 [1929].

die Gegenüberstellung einen tieferen Einblick in die verwinkelten Verhältnisse zu gewinnen. Von solchen Erwägungen ausgehend, befaßten sich B. Bleyer und W. Braun⁶¹⁾ mit dem oxydativen Abbau der Glykose in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Chloramin (p-Toluolsulfochloramid-Natrium). Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist dahin zusammenzufassen, daß sich eine ähnliche Reaktionsfolge vollzieht wie beim fermentativen Abbau der Glykose.

Ein weiterer Weg, die Abbaumöglichkeiten des Traubenzuckers zu erkennen, ist das Studium seiner Alkali-Empfindlichkeit. Mit diesen Fragen haben sich insbesondere F. Fischler und seine Mitarbeiter⁶²⁾ beschäftigt. Wegleitend war dabei gleichzeitig das Bestreben, die chemisch festgestellten Tatsachen in der Richtung der Vorstellungen über den Zuckerstoffwechsel auszuwerten⁶³⁾. Auf Grund der Versuche ist zu folgern, daß der Traubenzucker unter Alkali-Einwirkung⁶⁴⁾ in Dreikohlenstoff-Ketten aufgespalten wird (Methylglyoxal, Glycerinaldehyd bzw. Dioxyaceton). Diese Spaltungsprodukte charakterisieren durch ihre Eigenschaften das Verhalten der Glykose in alkalischer Lösung. Methylglyoxal ist außerordentlich empfindlich gegen Hydroxylionen unter Verlust seiner Reduktionswirkung. In der stark alkalischen Fehlingschen Lösung erfolgt deshalb keine Abscheidung von Cuprooxyd, während in der schwächer alkalischen Ostschen Lösung die Reduktionswirkung des Methylglyoxals erhalten bleibt. Das Dioxyaceton seinerseits ist weniger alkaliempfindlich, seine Reduktionswirkung aber sehr stark ausgeprägt: Aus Fehlingscher Lösung wird schon in der Kälte Cuprooxyd sehr rasch niedergeschlagen. Dioxyaceton und Methylglyoxal wirken im physiologischen Experiment auf den intermediären Zuckerstoffwechsel ein. Während Dioxyaceton ebenso rasch und sicher hypoglykämische Wirkungen beseitigt wie Glykose, ist Methylglyoxal ein schweres Krampfgift. Es wird als wahrscheinlich hingestellt, daß die unter Insulinwirkung eintretende vermehrte Bildung desselben und seine weitere Umwandlung die Ursache der Insulinkrämpfe sind.

Eine unmittelbar analytische Bedeutung gewinnt diese Erkenntnis, wenn man bedenkt, daß die üblichen Methoden der quantitativen Zuckerbestimmung in mehr oder minder stark alkalischer Lösung arbeiten. Der nicht stöchiometrische Verlauf derselben, der einerseits die strenge Einhaltung vorgeschriebener Versuchsbedingungen fordert und andererseits zur Ausarbeitung empirischer Zuckerbestimmungstabellen gezwungen hat, ist Beweis dafür, daß der Weg der Reaktionen je nach den Umständen verschieden sein kann. Hierfür bietet die Tatsache der von der Hydroxylion-Konzentration abhängigen primären Aufspaltung des Traubenzuckers in Dreikohlenstoff-Ketten eine zwanglose Erklärung. Das Auftreten von Triosen, deren Reduktionskraft größer und deren Beständigkeit geringer ist als diejenige des Zuckers, führt zu Nebenreaktionen, wodurch der eindeutig stöchiometrische Verlauf gestört wird⁶⁵⁾. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, dann finden auch die

in der Literatur der Zuckerbestimmungen bisweilen auftretenden Widersprüche ihre Aufklärung. Während nach R. Willstätter und G. Schudel⁶⁶⁾ bei der Oxydation der Glykose mit alkalischer Jodlösung in einfacher Reaktion Glykonsäure gebildet wird, wobei durch Abstimmung der Hydroxylion-Konzentration sogar geringe Konfigurationsunterschiede zum Ausdruck kommen (Bestimmung von Glykose neben Fructose nach F. Auerbach und E. Bodländer⁶⁷⁾), verläuft diese Reaktion nach anderen Forschern nicht so eindeutig⁶⁸⁾. Ursache für diese entgegenstehenden Ansichten dürfte der je nach der Alkalität verschiedene Weg der Oxydation des Zuckers sein. In diesem Zusammenhange sei ferner erwähnt, daß das Vorkommen von Glykose in der Natur allgemein an saure Reaktion gebunden ist: Honig, Traubensaft, Fruchtsäfte, Blütennektare⁶⁹⁾. Die natürliche Haltbarmachung dieses Zuckers erfolgt offenbar durch saure Reaktion, wodurch der bei alkalischer Reaktion mögliche Zerfall verhindert wird.

In eingehenden Untersuchungen haben sich neuerdings W. Braun und B. Bleyer⁷⁰⁾ mit der Bestimmung von Maltose und Glykose beschäftigt. Unter Berücksichtigung aller einflussnehmenden Faktoren stellen sie für diese Bestimmungen nach Soxhlet-Allihn, nach Bertrand, nach Bruhns, nach Barfoed genaue Tabellen auf. Die Ermittlung von Glykose und Maltose nebeneinander wird von diesen Forschern durch Kombination der Reduktionswerte von Fehlingscher und Barfoedscher Lösung erreicht, jene von Glykose, Maltose und Dextrin nebeneinander durch Anwendung der Reduktion nach Fehling, derjenigen nach Barfoed sowie derjenigen nach Fehling nach vollzogener Inversion.

Mit der Bestimmung des Lauge-Bindungsvermögens der wichtigsten Zuckerarten befassen sich P. Hirsch und R. Schlags⁷¹⁾. Sie stellen fest, daß durch Eintragung von Zucker in Natronlauge letztere eine Verminderung ihrer elektrolitischen Leitfähigkeit erfährt, die auf der Bindung von Lauge an Zucker beruht. Dieser „Leitfähigkeitsabfall“ besitzt eine wohldefinierte Größe, ist genau meßbar und konnte bisher für Glykose zur Grundlage einer quantitativen Bestimmung gemacht werden. Auf Grund theoretischer Betrachtungen gelangt man zu der Annahme, daß die Zucker den Charakter zweibasischer Säuren besitzen und daß ihnen bestimmte Dissoziations- bzw. Spaltungskonstanten zukommen.

3. Eiweißstoffe.

Rund 20 Jahre ist die Auffassung E. Fischers vom peptidartigen Bau der Eiweißstoffe maßgebend geblieben, trotzdem sie die Wandlungsfähigkeit und Empfindlichkeit wie auch die Spezifität der proteolytischen Enzyme kaum genügend verständlich macht. Ein neuer Gesichtspunkt bei der Diskussion über die Konstitution dieser Stoffe wurde von N. Troensegaard durch die Hypothese aufgestellt, daß an ihrem Aufbau insbesondere heterocyclische Ringsysteme, vor allem Pyrrol-derivate, beteiligt sind. Demgegenüber

⁶¹⁾ Biochem. Ztschr. 180, 105 [1927]; 183, 310 [1927]; 199, 186 [1928].

⁶²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 157, 1 [1926]; 165, 53, 68 [1927]. F. Fischler und A. F. Lindner, ebenda 175, 237 [1928].

⁶³⁾ F. Fischler, Dtsch. med. Wchschr. 1929, Heft 15.

⁶⁴⁾ Über Abbauprobieren mit Ammoniak berichtet K. Bernhauer, der dabei Methylglyoxal nachwies. Ztschr. physiol. Chem. 183, 67 [1929].

⁶⁵⁾ F. Fischler, K. Täufel und S. W. Souci, Ztschr. angew. Chem. 41, 951 [1928].

⁶⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 780 [1918].

⁶⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 602 [1923].

⁶⁸⁾ Vgl. Literaturübersicht bei I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 425 ff. Verlag J. Springer, Berlin 1928.

⁶⁹⁾ R. Beutler, Sitzungsber. d. Ges. f. Morphologie und Physiologie in München 38, 24 [1928].

⁷⁰⁾ Ztschr. analyt. Chem. 76, 1 [1929].

⁷¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 141, 387 [1929].

erkennen M. Bergmann sowie P. Karrer und ihre Mitarbeiter den außerordentlich reaktionsfähigen Abkömmlingen des Pyrazins, Oxazols und Oxazolins auf Grund von synthetischen Modellversuchen eine besondere Bedeutung zu, wodurch der von den Physiologen geforderten Labilität der Eiweißstoffe weitgehend Rechnung getragen wird. Auch die bei Dipeptiden durch Wasseraustritt zwischen der Amino- und Carboxylgruppe erfolgende Bildung eines heterocyclischen Ringes (nach Art des Diketo-piperazins) ist neuerdings als Bauprinzip von N. D. Zelinsky und insbesondere von E. Abderhalden und Mitarbeitern lebhaft diskutiert worden. Ein eingehender Austausch der Meinungen befaßt sich ferner mit der Frage der Verknüpfung der Peptidketten bzw. Ringssysteme zum hochmolekularen Eiweißmolekül (R. Brill, E. Abderhalden und M. Bergmann). Die Auffassung der Proteine als Assoziations- oder Polymerisationsprodukte einfacher Grundbausteine ist Mittelpunkt des Interesses. Über die rein chemische Bearbeitung der aufzuklärenden Probleme hinaus steht der Eiweißchemie neuerdings als wertvolles Hilfsmittel die Anwendung der im homogenen Zustande zugänglichen proteolytischen Enzyme zur Verfügung. Es handelt sich dabei um fein abgestimmte und naturgemäße Werkzeuge, die, wie die Untersuchungen von H. v. Euler, W. Graßmann, E. Waldschmidt-Leitz u. a. zeigen, ein weiteres Eindringen in den Aufbau der Proteine als möglich erscheinen lassen.

So stellt sich heute die Eiweißchemie als ein im Flusse befindliches Gebiet dar, wo Meinung und Gegenmeinung über Aufbau und Konstitution um Anerkennung kämpfen. Dazu kommt, daß man mangels Kenntnis charakteristischer Eigenschaften sogar die nativen Eiweißstoffe vielfach nicht eindeutig und scharf voneinander unterscheiden kann. Es erscheint deshalb nicht befremdlich, daß der Lebensmittelchemiker noch immer bei seinen meist auf praktische Fragen zugeschnittenen Untersuchungen Protein gleich Protein setzen und sich bei der Ermittlung des Proteins der rohen Annäherung: Stickstoffsubstanz = Stickstoffgehalt mal rund 6,3, bedienen muß, ohne nähere Angaben über Art und Herkunft des vorliegenden Eiweißstoffes zu gewinnen. Die umfangreiche und zeitraubende organisch-chemische Arbeit der Hydrolyse und der Kennzeichnung der Spaltprodukte kann er im Hinblick auf seine Tätigkeit selbstverständlich nicht bewältigen. Die Möglichkeit einer eindeutigen Unterscheidung des Proteins der verschiedenen Fleischarten, des Eies, des Mehles, der Milch usw. auf Grund der individuellen Eigenart der Eiweißstoffe würde aber einen grundlegenden analytischen Fortschritt bedeuten. Diese Differenzierung erscheint um so wichtiger, als das Nahrungseiweiß je nach den am Aufbau beteiligten Aminosäuren biologisch höher- bzw. niederwertig ist. Wertvolle Beiträge zu diesem Fragenkomplex haben in den letzten Jahren insbesondere J. Tillmans und seine Mitarbeiter geliefert.

Auf Grund einer kritischen Überprüfung der in der Literatur beschriebenen Methoden zur quantitativen Ermittlung des für die Wachstumsvorgänge so wichtigen Tryptophans gelangen J. Tillmans und A. Alt⁷²⁾ zur Ausarbeitung eines colorimetrischen Verfahrens, das in einfacher Reaktion den Tryptophangehalt von Eiweiß verschiedener Herkunft bzw. von Lebensmitteln zu bestimmen ermöglicht. Dabei stellte sich u. a. heraus, daß sich die Proteine der Frauenmilch durch einen höheren Gehalt an Tryptophan vor den Ei-

weißstoffen der Kuh- und Ziegenmilch auszeichnen, daß das Zein des Maises davon frei ist (Möglichkeit der Unterscheidung des Maises von Weizenmehl), daß die sogenannte Fritzmannsche Reaktion zum Nachweis von Nitraten in der Milch eine typische Tryptophanreaktion darstellt. Die Ergebnisse der von E. Komm⁷³⁾ vorgeschlagenen colorimetrischen Methode der Tryptophanbestimmung mit Dimethyl-aminobenzaldehyd und konz. Schwefelsäure stehen in Übereinstimmung mit denen des eben angegebenen Verfahrens.

Eine weitere Ausgestaltung erhielt die Methode der Tryptophanbestimmung durch J. Tillmans, P. Hirsch und F. Stoppel⁷⁴⁾ unter Ausdehnung auf die gleichzeitige quantitative Erfassung des Tyrosins. Auf Grund der experimentellen Tatsache, daß an der mit Salpetersäure bei Proteinen erfolgenden „Xanthoproteinreaktion“ nur Tyrosin und Tryptophan beteiligt sind, alle anderen bekannten Aminosäuren aber keinen Einfluß nehmen, daß ferner je nach der vorliegenden Acidität zwischen Tryptophan und Tyrosin erhebliche Unterschiede in der Farbgebung der Lösung durch die Nitrierung bestehen, begründen diese Forscher eine colorimetrische Methode. Durch die Messung dieser Farbstärke (ähnlich wie bei der Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration mit einfarbigen Indikatoren nach L. Michaelis und A. Gyemant) bei verschiedenen Wasserstoffexponenten (alkalische m-Nitrophenollösung als Standardlösung) sowie unter Zuhilfenahme der von P. Hirsch⁷⁵⁾ entwickelten neuen Betrachtungsweise der acidi- und alkalimetrischen Titrations, wobei eine sinngemäße Umformung notwendig ist, gelingt die Ermittlung von Tyrosin und Tryptophan nebeneinander. Das Verfahren wurde auf zahlreiche Lebensmittel angewendet; es erfaßt die beiden zu bestimmenden Aminosäuren im Eiweißverband, so daß also eine vorherige Hydrolyse nicht erforderlich ist.

Insbesondere für die Beurteilung von Fleischextrakten, Fleischbrühwürfeln und -würzen hat die Ermittlung der Aminosäuren in der Lebensmittelchemie Bedeutung erlangt. Hierbei wendete man bisher im wesentlichen die Methode der Formoltitration nach S. P. L. Sørensen in der von L. Grünhut⁷⁶⁾ angegebenen zweckmäßigen Ausgestaltung an. J. Tillmans und J. Kiesgen⁷⁷⁾ gelang es, an ihre Stelle die direkte Titration der Aminosäuren in der Untersuchungslösung durch Titrieren von der Stufe $\text{pH} = 7$ auf die Stufe $\text{pH} = 11,8$ (Tropäolin 0 als Indikator) zu setzen. Auch die Titration dieser Gruppe von Säuren in stark alkoholischer Lösung, wie sie von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz⁷⁸⁾ vorgeschlagen wurde und wobei das störende ampholytische Verhalten der Aminosäuren ausgeschaltet wird, erwies sich für die vorliegenden Zwecke als brauchbar. Dieses Verfahren hat neuerdings durch W. Graßmann und W. Heyde⁷⁹⁾ eine mikroanalytische Ausgestaltung erfahren. Mittels einer vereinfachten Formoltitration waren J. Tillmans und J. Kiesgen⁸⁰⁾ ferner imstande, Beiträge zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Citronensaft, von Natur- und Kunsthonig, von Gärungs-, Holz- und Carbidessig auf der einen Seite und Weinessig auf der anderen Seite zu liefern. Die

⁷²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 156, 202 [1926].

⁷³⁾ Biochem. Ztschr. 198, 379 [1928].

⁷⁴⁾ Ebenda 147, 433 [1924].

⁷⁵⁾ Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 37, 304 [1919].

⁷⁶⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 53, 126 [1927].

⁷⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2988 [1921].

⁷⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 183, 32 [1929].

⁷⁹⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 53, 131 [1927].

⁸⁰⁾ Biochem. Ztschr. 164, 135 [1925]; 178, 243 [1926].

Methode gründet sich auf die Anwesenheit von formoltitrierbaren Aminosäuren in den eiweißhaltigen, natürlichen, ihre Abwesenheit in den künstlichen Produkten.

Bei der Suche nach Eigenschaften, die zur Differenzierung der verschiedenen Eiweißarten herangezogen werden könnten, haben sich J. Tillmans, P. Hirsch⁸¹⁾ und ihre Mitarbeiter eingehend mit der Säure- und Basennatur dieser Stoffe beschäftigt. Hierbei erwiesen sich die von P. Hirsch⁸²⁾ in besonderer Art gedeuteten Verhältnisse der Acidimetrie und der weitere Ausbau der Stufentitration als sehr aufschlußreich. Die strittige Frage, ob die Säure- oder Basenaufnahme der Proteine auf Salz- oder Adsorption beruht, kann dabei als nicht einflußnehmend beiseite gelassen werden. Wenn die bisher erzielten Ergebnisse auch noch nicht erheblich sind, so haben sich doch schon wertvolle Gesichtspunkte, insbesondere auch solche für die Struktur der Eiweißmolekel, ergeben. Es hat sich herausgestellt, daß die Säure- und Basennatur der Proteine und ihrer Umwandlungsprodukte eine quantitativ exakt meßbare Eigenschaft ist. Im ursprünglichen Zustand zeigen die beiden untersuchten Eiweißstoffe, Eiereiweiß und Weizen gliadin, ein geringes Basen- und Säurebindungsvermögen, was auf ein sehr großes Äquivalentgewicht und damit auf große Moleküle schließen läßt. Durch Einwirkung von Lauge ändern sich die Verhältnisse grundlegend. Dies ist damit zu erklären, daß neue saure oder basische Gruppen freigelegt werden. Da Peptidbindungen durch Alkali nur schwer aufspaltbar sind, es sich aber hier um eine leicht und rasch vor sich gehende Hydrolyse handelt, liegt die Vermutung nahe, dafür ringartige Komplexe, etwa von der Art der Diketopiperazine, verantwortlich zu machen. Für die Erscheinung, daß bei der Laugeneinwirkung, z. B. auf Albumin, ein großer Anstieg des Säure- und

Basenbindungsvermögens eintritt, dem sekundär wieder ein Abfall folgt, läßt sich eine plausible Erklärung bis jetzt noch nicht geben.

Bei der Einwirkung von Lauge auf Eiweiß wird nach einer sehr raschen ersten Reaktion ein gewisses, ziemlich beständiges Zwischenstadium der Hydrolyse erreicht, das sich im Gegensatz zum Verhalten der nativen Proteine durch ein großes Laugen- und Säurebindungsvermögen auszeichnet. J. Tillmans, P. Hirsch und F. Strache⁸³⁾ versuchen, diesen „Haltepunkt“ der partiellen Hydrolyse analytisch auszuwerten. Da hierbei außer mit Aminosäuren auch mit der Anwesenheit von Peptiden bzw. von Diketopiperazinen zu rechnen ist, mußte das acidimetrische Verhalten der letzteren beiden Stoffklassen mit berücksichtigt werden. Es ergab sich, daß die einfachen Diketopiperazine auch in stark saurer oder alkalischer Lösung Alkali oder Säure nicht binden, daß also bei Anwesenheit von Peptiden und Diketopiperazinen nur erstere acidimetrisch gefaßt werden. Das geringe Alkali- und Säurebindungsvermögen der nativen Proteine spricht somit für das Vorliegen von ringartigen Komplexen.

Einer analytischen Auswertung der acidimetrischen Erfassung des relativ beständigen Zwischenstadiums der sauren wie der alkalischen Eiweißhydrolyse stehen bisher Schwierigkeiten entgegen. Dies liegt daran, daß die Unterschiede des Säure- bzw. Laugenbindungsvermögens im allgemeinen zu gering sind, um sie zur Grundlage weiter gehender Betrachtungen machen zu können. Auch die von K. Beck und E. Casper⁸⁴⁾ durchgeführte Untersuchung, Fleisch verschiedener Herkunft durch qualitative und quantitative Unterschiede in den Hydrolysenprodukten zu unterscheiden, führte bisher zu einem nur wenig befriedigenden Ergebnis. [A. 157.]

(Fortsetzung folgt.)

⁸¹⁾ Biochem. Ztschr. 193, 216 [1928].

⁸²⁾ l. c.

⁸³⁾ Biochem. Ztschr. 199, 399 [1928].

⁸⁴⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 437 [1928].

Aus dem X. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.*)

(M. BODENSTEIN, O. HAHN, O. HÖNIGSCHMID [Vors.], R. J. MEYER.)

(In der Zeit vom Dezember 1928 bis Anfang November 1929 veröffentlichte Abhandlungen.)

1930. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107,880	Gd	Gadolinium . .	157,3
Al	Aluminium . .	26,97	Ge	Germanium . .	72,60
Ar	Argon	39,94	H	Wasserstoff . .	1,0078
As	Arsen	74,96	He	Helium	4,002
Au	Gold	197,2	Hf	Hafnium	178,6
B	Bor	10,82	Hg	Quecksilber . .	200,61
Ba	Barium	137,36	Ho	Holmium	163,5
Be	Beryllium . . .	9,02	In	Indium	114,8
Bi	Wismut	209,00	Ir	Iridium	193,1
Br	Brom	79,916	J	Jod	126,93
C	Kohlenstoff . .	12,000	K	Kalium	39,104
Ca	Calcium	40,07	Kr	Krypton	82,9
Cd	Cadmium	112,41	La	Lanthan	138,90
Ce	Cerium	140,13	Li	Lithium	6,940
Cl	Chlor	35,457	Mg	Magnesium . . .	24,32
Co	Kobalt	58,94	Mn	Mangan	54,93
Cp	Cassiopeium . .	175,0	Mo	Molybdän	96,0
Cr	Chrom	52,01	N	Stickstoff	14,008
Cs	Caesium	132,81	Na	Natrium	22,997
Cu	Kupfer	63,57	Nb	Niobium	93,5
Dy	Dysprosium . . .	162,46	Nd	Neodym	144,27
Em	Emanation . . .	222	Ne	Neon	20,18
Er	Erbium	167,64	Ni	Nickel	58,69
Eu	Europium	152,0	O	Sauerstoff	16,0000
F	Fluor	19,00	Os	Osmium	190,9
Fe	Eisen	55,84	P	Phosphor	31,02
Ga	Gallium	69,72	Pb	Blei	207,21

1930. Praktische Atomgewichte (Fortsetzung).

Pd	Palladium . . .	106,7	Ta	Tantal	181,5
Pr	Praseodym . . .	140,92	Tb	Terbium	159,2
Pt	Platin	195,23	Te	Tellur	127,5
Ra	Radium	225,97	Th	Thorium	232,12
Rb	Rubidium	85,45	Ti	Titan	47,90
Re	Rhenium	188,7	Tl	Thallium	204,39
Rh	Rhodium	102,9	Tu	Thulium	169,4
Ru	Ruthenium . . .	101,7	U	Uran	238,14
S	Schwefel	32,06	V	Vanadium	50,95
Sb	Antimon	121,76	W	Wolfram	184,0
Sc	Scandium	45,10	X	Xenon	130,2
Se	Selen	79,2	Y	Yttrium	88,93
Si	Silicium	28,06	Yb	Ytterbium	173,5
Sm	Samarium	150,43	Zn	Zink	65,38
Sn	Zinn	118,70	Zr	Zirkonium	91,22
Sr	Strontium	87,63			

Die in der Berichtsperiode erschienenen Atomgewichtsarbeiten geben keine Veranlassung zu einer Änderung der Tabelle der praktischen Atomgewichte. Es wurde lediglich das Element Rhenium neu aufgenommen mit dem Atomgewicht $Re = 188,7$ und das Atomgewicht des Sauerstoffs, $O = 16,0000$ mit vier Dezimalen geschrieben, was leider im Vorjahre verabsäumt worden war, was aber mit Rücksicht auf den mit der gleichen Dezimalenzahl notierten Wasserstoffwert notwendig ist.

*) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1 [1930].