

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

Von Priv.-Doz. Dr. KURT TÄUFEL,

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 10. Oktober 1929.)

Fortsetzung und Schluß aus Heft 8, S. 174.

4. Vitamine.

Die mannigfachen Bestrebungen der letzten Jahre, spezifische Farbreaktionen für Vitamine ausfindig zu machen, um dadurch auf den zeitraubenden, kostspieligen und mitunter durch Nebeneinflüsse getrühten Tierversuch verzichten zu können, bedürfen bei den mannigfachen Fehlermöglichkeiten noch eingehender Nachprüfung. Dies gilt einmal für die zur Erkennung des Vitamins A von Fearon⁸⁵⁾ vorgeschlagene Reaktion mit Pyrogallol. Bessere Erfahrungen hat man mit der von Rosenheim und Drummond⁸⁶⁾ angegebenen Farbreaktion mit Arsentrichlorid gemacht, an dessen Stelle Carr und Price⁸⁷⁾ die Verwendung von Antimontrichlorid vorgeschlagen haben. Man ist dazu übergegangen, dieses Verfahren quantitativ auszubauen durch colorimetrische Messung der Farbtintensität mit dem Tintometer nach Lovibond. Birger Rösio⁸⁸⁾ hat nach dieser Methode Untersuchungen an Blut, Blutserum, Milch, Futtermitteln ausgeführt. Wenn auch bei erwiesenen Vitamin-A-haltigen Substanzen⁸⁹⁾ die charakteristische blaue Farberscheinung unter Umständen nicht eintritt und andererseits der positive Ausfall dieser Reaktion eine physiologische Wirksamkeit nicht zwangsläufig nach sich zieht⁹⁰⁾, so dürfte trotzdem der Antimontrichloridreaktion zum mindesten ein aufschlußgebender Wert zukommen. Durch Messung des chemisch reinen Carotins, das ebenfalls die Carr-Price'sche Reaktion gibt, ist für diesen Nachweis eine Standardsubstanz eingeführt und den colorimetrischen Messungen mit Antimontrichlorid eine rationelle Einheit zugrunde gelegt.

Die von N. Bezssonow⁹¹⁾ zum Nachweis des antiskorbutisch wirksamen Vitamins C (bzw. der bei seiner Zersetzung entstehenden Spaltungsprodukte von polyphenolartigem Charakter) angegebene Reaktion mit Phosphormolybdänwolframsäure ist letzthin durch die Untersuchungen von B. Glaßmann und A. Posdejew⁹²⁾ in ihrer Beweiskraft ernstlich in Frage gestellt worden. Es hat sich herausgestellt, daß, abgesehen von dem schon von N. Bezssonow erwähnten Hydrochinon, bei gewöhnlicher Temperatur auch die in der Natur weitverbreiteten Gerbstoffe und darüber hinaus bei Siedetemperatur des Wassers auch die Kohlehydrate und andere Pflanzenstoffe diese charakteristische Farbreaktion geben. Im Sinne einer analytischen Kennzeichnung des Vitamingehaltes der Lebensmittel sind auch die Versuche von J. König und W. Schreiber⁹³⁾ sowie von J. König und E. Kracht⁹⁴⁾ aufzufassen, den Gehalt an flüchtigen Stoffen damit in Zusammenhang zu bringen. Auch die Vermutung von

V. v. Hahn⁹⁵⁾ sowie von N. E. Schepilewska⁹⁶⁾, daß zwischen Oberflächenaktivität von Pflanzensäften und ihrer antiskorbutischen Wirkung Abhängigkeitsbeziehungen bestehen, laufen auf dieses Ziel hinaus.

Soweit die Vitaminforschung der letzten Jahre eine summarische Folgerung zuläßt, sind die fettlöslichen Vitamine A, D und E vor allem in jenen Stoffklassen zu suchen, die man unter dem Sammelnamen der Phosphatide einerseits und des Unverseifbaren der Fette und Öle andererseits zusammenfaßt. Für die wasserlöslichen Vitamine B und C kommen dagegen nach J. König und W. Schreiber⁹³⁾ sowie nach J. König und E. Kracht⁹⁴⁾ anscheinend solche Verbindungen in Betracht, die beim Erhitzen Aldehyde abspalten.

Die physiologische Bedeutung der Phosphatide steht schon seit langen Jahren im Brennpunkt des Interesses. Durch die grundlegenden Arbeiten von J. L. W. Thudichum⁹⁷⁾ wurde das vereinzelt vorliegende Material über Lipide, zu denen die Phosphatide gehören, gesammelt, gesichtet und experimentell ausgestaltet. Ihre Krönung fanden die chemischen Untersuchungen in der Synthese einiger einfacher Lecithine, wie sie Ad. Grün und R. Limpächer⁹⁸⁾ gelungen ist. Ist man so einerseits über den Aufbau dieser Stoffe unterrichtet, wobei man allerdings bei ihrer möglichen Vielheit sich bewußt bleiben muß, daß nur die einfachsten bisher bekannt sind, so ist andererseits die Erkenntnis der physiologischen Bedeutung der Lipide namentlich durch die Arbeiten von J. Bang⁹⁹⁾ u. a. gefördert worden. Danach sind sie als wichtige Zellbestandteile aufzufassen, die in Form der sogenannten Lipoidmembran die Zellen umhüllen und damit auf Grund ihrer besonderen physikalisch-chemischen, vor allem osmotischen Eigenschaften für den gesamten Stoffaustausch maßgebend sind. Nach der Seite der Pflanzen hin sind diese Untersuchungen fortgesetzt und erweitert worden insbesondere von Hansteen Cranner¹⁰⁰⁾ sowie von V. Grafe¹⁰¹⁾ und Mitarbeitern. Verfeinerte und subtile Arbeitsmethodik, die hier ganz besonders Anfang und Ende einer erfolgreichen Betrachtung ist, haben die Erfassung dieser gegen zahlreiche Einflüsse so empfindlichen Phosphatide kennen gelehrt. V. Grafe kommt, gestützt auf Hansteen Cranner, zu der grundlegenden Anschauung einer engen Verknüpfung derselben mit den Vitaminen. Er führt aus, die physiologische Unwirksamkeit der aus getrocknetem Pflanzenmaterial durch Extraktion gewonnenen Phosphatide dürfe darauf zurückzuführen sein, daß bisher das wenig schonende Verfahren der Isolierung vielleicht gerade die richtigen Spaltprodukte nicht hat gewinnen lassen.

Von den weiteren Forschungen auf diesem Gebiete dürfte noch manche Aufklärung zu erwarten sein. Ins-

⁸⁵⁾ Biochemical Journ. 19, 888 [1925].

⁸⁶⁾ Ebenda 19, 753 [1925]; vgl. auch Rosenheim und Webster, ebenda 21, 111 [1927].

⁸⁷⁾ Ebenda 20, 497 [1926].

⁸⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 182, 289 [1929].

⁸⁹⁾ H. Steudel, Biochem. Ztschr. 207, 437 [1929].
H. v. Euler, K. Myrbäck, H. Fink und H. Hellström, Ztschr. physiol. Chem. 168, 11 [1927].

⁹⁰⁾ H. v. Euler, P. Karrer, M. Rydholm, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2445 [1929].

⁹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 173, 466 [1921].

⁹²⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 191 [1929].

⁹³⁾ Ebenda 53, 1 [1927]; Biochem. Ztschr. 184, 105 [1927].

⁹⁴⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 377 [1929].

⁹⁵⁾ PFLUGERS Arch. Physiol. 208, 732 [1925].

⁹⁶⁾ Biochem. Ztschr. 204, 371 [1929]; 208, 334 [1929].

⁹⁷⁾ Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen. Verlag J. Pietzger, Tübingen 1901.

⁹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1350 [1926]; 60, 147 [1927].

⁹⁹⁾ Chemie und Biochemie der Lipide, Wiesbaden 1911.

¹⁰⁰⁾ Meldinger fra Norges Landbrukskole 2, 1—2 [1922].

¹⁰¹⁾ Biochem. Ztschr. 159, 444, 449 [1925]; 162, 366 [1925]; 176, 266 [1926]; 177, 16 [1926]; 187, 102 [1927]. Naturwiss. 15, 513 [1927].

besondere H. v. Euler¹⁰²⁾ und seine Mitarbeiter suchen die Beziehungen zwischen Sterinen und Phospholipoiden durch das Studium des Verhaltens synthetischer Sterinderivate aufzuklären und zu ermitteln, in welcher Weise das Vitamin als Biokatalysator wirkt.

Die insbesondere von Steenbock, A. F. Hess, O. Rosenheim und ihren Mitarbeitern erfolgreich begonnene präparative Aufarbeitung des Stoffkomplexes des Unverseifbaren hat A. Windaus¹⁰³⁾ sowie R. Pohl¹⁰⁴⁾ und Mitarbeiter zu einem wichtigen Ergebnis geführt. Es wurde gezeigt, daß das im Unverseifbaren von Pilzfett, Hefefett usw. vorkommende, an und für sich inaktive Ergosterin durch ultraviolette Bestrahlung die charakteristische Wirksamkeit des antirachitischen Vitamins D erhält. Wenn auch die Photoaktivierung des Ergosterins besonders wegen seiner Labilität ein noch unaufgeklärter, sicherlich komplizierter Vorgang ist, so gehört doch das als „Vigantol“ in den Handel gebrachte Präparat dem Arzneischatz bereits als ein verlässliches Antirachitikum an.

Auch dem Vitamin A, dem wachstumsfördernden Vitamin, von dem das antirachitische Vitamin D zu unterscheiden ist, scheint man neuerdings wesentlich nähergekommen zu sein. Nachdem es von Osborne und Mendel¹⁰⁵⁾ in der Butter, im Eigelb, im Lebertran festgestellt worden ist, haben Takahashi, Kawakami, Nakamiya und Kitasato aus Lebertran einen dreifach ungesättigten Alkohol von der Formel $C_{24}H_{44}O_2$ dargestellt, den sie „Biosterin“ nannten und für das gesuchte Vitamin A hielten. J. C. Drummond¹⁰⁶⁾ kam aber zu dem Ergebnis, daß das Biosterin ein unreines Präparat und nicht mit Vitamin A identisch ist. T. Shimizu und T. Hatakeyama¹⁰⁷⁾ machten sich die Vermutung von Takahashi zu eigen, daß das Vitamin A ein Sterin ist, legten ihren Untersuchungen diesen Leitgedanken zugrunde und berücksichtigten fernerhin die chemische Verwandtschaft zwischen den Sterinen und den Gallensäuren¹⁰⁸⁾. Auf experimentell langwierigem Wege scheiden T. Shimizu und T. Hatakeyama, indem sie das Sterin durch Anlagerung an Desoxycholsäure wasserlöslich machen¹⁰⁹⁾, ein Produkt im kristallisierten Zustande ab, welches sie als eine Vitamin-A-Choleinsäure hinstellen und als „Gallosterin“ bezeichnen. Letzteres soll 16,8% Vitamin A enthalten. Es ist bemerkenswert, daß das licht- und luftempfindliche Vitamin A durch die Anlagerung an Desoxycholsäure stabilisiert wird. Aus dem Gallosterin läßt sich das reine Vitamin A in kristallisiertem Zustande (Schmelzpunkt 187°) erhalten; es wird als „Vitosterin“ bezeichnet und enthält zwei Doppelbindungen. Tierversuche, die vielleicht noch umfassender auszugestalten sind, bestätigten die physiologische Wirksamkeit dieses Präparates; 0,3–0,42 mg Gallosterin reichen hin, um bei Mäusen die avitaminotischen Erscheinungen zu beheben.

Diesen Forschungen über Stoffe mit A-Vitamin-Wirkung haben sich letzthin interessante Beobachtungen

an die Seite gestellt. Nachdem schon Steenbock¹¹⁰⁾ und seine Mitarbeiter nach allgemein gültigen Beziehungen zwischen Wachstumswirkung und der gelben Farbe gewisser Pflanzenteile gesucht hatten, von Drummond und Coward¹¹¹⁾ sowie von Drummond, Channon und Coward¹¹²⁾ ein solcher Zusammenhang aber verneint worden war, konnten H. v. Euler und P. Karrer¹¹³⁾ mit ihren Mitarbeitern zeigen, daß gewisse Vertreter aus der Gruppe der Lipochrome, die Carotinoide, eine positive Antimontrichlorid-Reaktion geben. Als physiologisch wirksam erwiesen sich aber nur Carotin (verschiedener Herkunft) und Dijod-carotin, während beim α -Dihydrocrocin sowie beim Lutein endgültige Ergebnisse noch ausstehen. Hochgereinigtes Carotin ist das wirksamste der bis jetzt gewonnenen A-Vitamin-Präparate. Es dürfte somit erwiesen sein, daß gewisse Lipochrome oder deren Umwandlungsprodukte im tierischen und menschlichen Organismus Reaktionen auslösen, wie man sie unter dem Begriff der A-Vitamin-Wirkung zusammenfaßt.

Was das antineuritische Vitamin B anlangt, so scheint man seiner chemischen Natur ebenfalls nähergekommen zu sein. B. C. P. Jansen und W. F. Donath¹¹⁴⁾ ist es gelungen, aus Reiskleie durch systematische Reinigung eine stark wirksame, kristallisierte Substanz abzuscheiden, der sie die Formel $C_6H_{10}ON_2$ zuerteilen. Davon sollen 0,002 mg den B-Vitamin-Gehalt von 2 g Reis bedeuten, d. h. der Reis enthält 0,1 mg-% B-Vitamin. Die Angaben dieser beiden Forscher wurden von Eijkman bestätigt.

So sind auf dem Gebiete der chemischen Vitaminforschung erfolgreiche Ansätze zur Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution dieser Biokatalysatoren gemacht. Die stoffliche Theorie, d. h. die Annahme einheitlicher Verbindungen unbekannter Art, hat sich als fruchtbar erwiesen.

5. Physikalisch-Chemisches.

Mannigfaltig sind die Auswirkungen, die sich von der physikalischen Chemie her zur Lebensmittelchemie erstrecken. Sogar das dem Nahrungsmittelchemiker scheinbar so fernliegende Gebiet der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie hat praktisch lebensmittelchemischen Inhalt, da die photochemischen und chemilumineszierenden Reaktionen im Werden und Vergehen der Lebewesen, also in ihrem Stoffwechselgeschehen, eine bedeutsame Rolle spielen. Die Lichtaktivierung des Ergosterins, die Weckung seiner antirachitischen Eigenschaften, veranschaulicht, wie durch die Bestrahlung geeigneter Stoffe ihnen biochemisch wichtige Eigenschaften verliehen werden können¹¹⁵⁾.

Eine neuartige Beurteilung und Bewertung der Lebensmittel wird durch die Untersuchungen von W. M. Clark¹¹⁶⁾ sowie von J. Tillmans, P. Hirsch

¹⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2451 [1929].

¹⁰³⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1926, 175; 1927, 217. Chem.-Ztg. 51, 113 [1927].

¹⁰⁴⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1926, 142, 185. Naturwiss. 15, 433 [1927]. ¹⁰⁵⁾ Journ. biol. Chemistry 17, 401 [1914].

¹⁰⁶⁾ Ber. ges. Physiol. 37, 39 [1926].

¹⁰⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. 182, 57 [1929].

¹⁰⁸⁾ Vgl. A. Windaus u. K. Neukirchen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1915 [1919].

¹⁰⁹⁾ Vgl. H. Wieland u. J. Weil, Ztschr. physiol. Chem. 80, 287 [1912].

¹¹⁰⁾ Science 50, 352 [1919]. Journ. biol. Chemistry 41, 81 [1920]; 51, 63 [1922]. ¹¹¹⁾ Biochemical Journ. 14, 668 [1920].

¹¹²⁾ Ebenda 19, 1047 [1925].

¹¹³⁾ Biochem. Ztschr. 203, 370 [1928]. Ztschr. angew. Chem. 42, 918 [1929]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2445 [1929]. Biochem. Ztschr. 209, 240 [1929]. Helv. chim. Acta 12, 278 [1929].

¹¹⁴⁾ Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 35, 923 [1926]. Chem. Weekbl. 23, 201 [1926].

¹¹⁵⁾ Vgl. W. Gerlach, Ztschr. angew. Chem. 42, 693 [1929].

¹¹⁶⁾ The Determination of Hydrogen-Ions, 2. Aufl., Baltimore 1925. Public Health Reports 38, 443, 666, 933, 1669; 39, 381, 804; 40, 649, 1131.

und Mitarbeitern¹¹⁷⁾ durch die Messung der Oxydations-Reduktions-Potentiale biologischer Flüssigkeiten¹¹⁸⁾ in den Bereich der Möglichkeit gerückt. Seit längerer Zeit schon verwendet man die Bestimmung des Oxydations-Reduktionsvermögens gewisser Lebensmittel, um Anhaltspunkte für ihre Eigenschaften zu gewinnen; es sei erinnert an die Schardinger- und Barthel-Probe bei Milch, an jene Reaktionen, die den Nachweis der beginnenden Fleischfäulnis auf die dabei eintretenden Reduktionserscheinungen gründen¹¹⁹⁾. Bei dem quantitativen Ausbau dieser Verfahren, der wegen der meist mangelhaft definierten Zusammensetzung der zu messenden Systeme auf große Schwierigkeiten stößt, hat man neuerdings an die Stelle der direkten elektromotorischen Bestimmung mit Erfolg diejenige mittels Reduktions-Oxydations-Indikatoren setzen können (z. B. Methylenblau, 2,6-Dichlorphenol-Indophenol, Benzidin, p-Aminodimethylanilin usw.). Wenn auch das bisher vorliegende experimentelle Material noch sehr spärlich ist, so ergeben sich doch schon wertvolle Gesichtspunkte für die weitere Forschung. Wahrscheinlich bestehen zwischen dem „frischen“ Zustand der Lebensmittel und ihrem Oxydations-Reduktions-Potential Beziehungen, und das Aufbewahren bei Licht, Luft und Feuchtigkeit, das Haltbarmachen nach den gegebenen Möglichkeiten lösen in dieser Richtung Veränderungen aus, die sich dem Nachweis mit den bisherigen Verfahren entziehen, deren Abfassung aber durch das Oxydations-Reduktionsverhalten vielleicht gelingt.

Besonders interessant für den Lebensmittelchemiker ist die heterogene Katalyse, ein seit alters her in der Lebensmitteltechnologie ausgiebig angewandtes Hilfsmittel; die Bereitung der Milchprodukte, der alkoholischen Getränke, die Fetthärtung und viele andere Zweige sind darauf gegründet. Darüber hinaus liegt ein solcher Reaktionsmechanismus vielfach jenen Vorgängen zugrunde, die zum Verderben der Nahrungsmittel führen. Es sei nur an das beschleunigte Verderben der Butter und anderer Speisefette bei Anwesenheit von katalytisch wirksamen Metallen (Eisen, Kupfer, Mangan usw.) erinnert. Auf diesen Gebieten hat die theoretische Forschung den weiten Vorsprung, den die Praxis sich erfahrungsmäßig erworben hat, in den letzten Jahren wesentlich verkleinern können, und eine Förderung von Lebensmittelchemie und -industrie steht zu hoffen.

Gesteigertes Interesse wendet sich in den letzten Jahren auch den Fragen der Acidität zu. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die bloße Kenntnis der beteiligten Stoffe nicht ausreicht, um sich über die bei der Gewinnung, Herstellung, Zubereitung und Haltbarmachung der Lebensmittel in Betracht kommenden chemischen Vorgänge ein Urteil zu bilden. Hierbei spielen vielmehr der Zustand der Stoffe, das „Milieu“, in dem sie miteinander in Wechselwirkung treten, eine bedeutsame Rolle. Also nicht nur Anfang und Ende einer Umsetzung, sondern darüber hinaus auch das Werden der Vorgänge und die Bedingungen des Umsatzes sind zu berücksichtigen. Dies gilt insbesondere für die bei

der Beurteilung der Lebensmittel und ihrem Verhalten so wichtigen Aciditätsfragen. Weitaus die Mehrzahl dieser Stoffe ist von Natur aus auf „saure“ Reaktion eingestellt; eine Verschiebung des Wasserstoffexponenten, die auf chemische Veränderungen hindeutet, zieht meist tiefgreifende Veränderungen in der Zusammensetzung und im ernährungsphysiologischen Verhalten nach sich; eine hinsichtlich der Acidität absonderliche Beschaffenheit ist ein sicherer Hinweis für eine abnorme Zusammensetzung des Lebensmittels.

Nach dem heutigen Stand der physikalischen Chemie sind es im wesentlichen drei Größen, die die gesamten sauren (bzw. basischen) Eigenschaften eines Systems ausmachen¹²⁰⁾: 1. der nach den Methoden der Acidimetrie bestimmbare Gehalt an Säure, die sogen. Titrier- oder potentielle Acidität, 2. die Konzentration des die Stärke des sauren Verhaltens bedingenden Wasserstoffions, die sogenannte aktuelle Acidität¹²¹⁾, meist ausgedrückt im Wasserstoffexponenten, 3. die Veränderlichkeit der Wasserstoffion-Konzentration bei reaktionsändernden Einflüssen (Zugabe oder Bildung von Säure oder Lauge), gemessen durch die sogenannte Pufferungskapazität.

Es erübrigt sich, hier auf den Wert der Ermittlung des Gehaltes eines Lebensmittels an Säure näher einzugehen, der eine charakteristische, teils durch die Herkunft, teils durch die Vorgänge bei der Gewinnung, Verarbeitung und Aufbewahrung bestimmte Größe darstellt. Ebenso wichtig wie dieser Summenbegriff des Säuregehaltes ist die aktuelle Acidität. Der saure Geschmack der Lebensmittel¹²²⁾, die Reinigung des Abwassers¹²³⁾, die Klärung des Zuckersaftes seien als Beispiele angeführt. Hier sind ferner zu erwähnen die für die Lebensmitteltechnologie so bedeutsamen enzymatischen Vorgänge der alkoholischen Gärung, der Gärung des Brotteiges, der Backfähigkeit der Mehle, der Hefezucht, der Bereitung des Käses usw., Vorgänge, die in ihrem Verlauf in charakteristischer Weise von der Wasserstoffion-Konzentration abhängen. Auch die sich beim Aufbewahren der Lebensmittel abspielenden Zersetzungs Vorgänge stehen größtenteils in Beziehung zur aktuellen Acidität. Man verdankt insbesondere S. P. L. Sørensen¹²⁴⁾, L. Michaelis¹²⁵⁾ sowie W. M. Clark¹²⁶⁾ auf diesem Gebiete wichtige Erkenntnisse. Die Bedeutung der Pufferungskapazität liegt vor allem darin, daß in dieser Größe alle Faktoren zusammengefaßt werden, die die aktuelle Acidität bedingen. Man kann demnach von vornherein bestimmte Angaben über das Verhalten von Systemen gegenüber von reaktionsändernden Einflüssen machen. Solche Änderungen, die einen Wechsel des „Milieus“ bedeuten, treten vielfach ein. Es sei hingewiesen auf die Bildung oder den Ver-

¹²⁰⁾ Vgl. hierzu K. Täufel u. C. Wagner, Ztschr. angew. Chem. 40, 138 [1927].

¹²¹⁾ Hierfür haben Th. Paul und Ad. Günther die Bezeichnung „Säuregrad“ (Milligramm-Ion Wasserstoffion in 1 Liter) vorgeschlagen. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 23, 189 [1906].

¹²²⁾ Th. Paul u. Ad. Günther, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 23, 189 [1906]; 29, 218 [1908]. Th. Paul, nach Versuchen mit R. Dietzel u. K. Täufel, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 45, 83 [1923].

¹²³⁾ Vgl. H. Haupt, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 28 [1927].

¹²⁴⁾ Biochem. Ztschr. 21, 131, 201 [1909]. Ergebn. d. Physiol. 12, 393 [1912].

¹²⁵⁾ Die Wasserstoffionen-Konzentration, I., 2. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1922.

¹²⁶⁾ The Determination of Hydrogen-Ions, 2. Aufl., Baltimore 1925.

¹¹⁷⁾ Ztschr. analyt. Chem. 68, 328 [1926]; 69, 193 [1926]. Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 33 [1927]; 56, 272 [1928].

¹¹⁸⁾ Vgl. L. Michaelis, Oxydations-Reduktions-Potentiale. Verlag J. Springer, Berlin 1929.

¹¹⁹⁾ J. Tillmans u. H. Mildner, Ztschr. Unters. Lebensmittel 32, 65 [1916]. J. Tillmans, R. Strohecker u. W. Schütze, ebenda 42, 65 [1921]. J. Tillmans, P. Hirsch u. A. Kuhn, ebenda 53, 48 [1927]. J. Tillmans u. G. Hollatz, ebenda 57, 489 [1929].

brauch von Säure bei enzymatischen Vorgängen, z. B. beim Bierbrauen, bei der Gärung des Brotteiges, beim Säureabbau des Weines.

Theoretische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Pufferungskapazität von der Zusammensetzung des Systems verdankt man insbesondere J. L. Henderson¹²⁷⁾, M. Koppel und K. Spiro¹²⁸⁾, L. Michaelis¹²⁹⁾, D. D. van Slyke¹³⁰⁾, K. Täufel und C. Wagner¹³¹⁾, F. Leuthardt¹³²⁾, H. Moser¹³³⁾ u. a. Was die praktische Bedeutung dieser Betrachtungsweise anlangt, so seien folgende Beispiele herausgegriffen. Durch die Arbeiten von W. Windisch, W. Dietrich, P. Kolbach und ihren Mitarbeitern¹³⁴⁾ wurde ein tieferer Einblick in die Aciditätsverhältnisse von Würze und Bier gewonnen; insbesondere ließ sich der Einfluß jedes einzelnen Teiles der vorgenommenen Operationen auf die Acidität erkennen. Dies ist, insofern wichtig, als in den verschiedenen Stadien des Brauvorganges verschiedene Wasserstoffion-Konzentrationen optimal sind. Auch der Einfluß des verwendeten Brauwassers trat deutlich hervor. Eingehend hat sich ferner V. Bermann¹³⁵⁾ mit der Bedeutung der Pufferung in den Gärindustrien beschäftigt. Dabei stellte sich heraus, daß die Titrationskurven von Melassen, der anschauliche Ausdruck für die Pufferungskapazität, wertvolle Rückschlüsse auf den Verlauf der Gärung und die Haltbarkeit der Hefe zulassen. Von K. Täufel und C. Wagner¹³⁶⁾ wurde die Wichtigkeit der Pufferungskapazität für die Beurteilung des Weines dargetan. F. Leuthardt¹³⁷⁾ beschäftigte sich eingehend mit der Pufferungskapazität von Pflanzensäften; er gelangt auf dieser Grundlage zu einer indirekten Säureanalyse der vorhandenen Komponenten. H. Moser¹³⁸⁾ diskutiert die Bedeutung der Pufferungskapazität der zugeführten Nahrung für die Verdauung und verfolgt seine Schlußfolgerungen am Beispiel der Milch. Die physiologisch so wichtigen Unterschiede bei der Säuglingsernährung mit Kuh- oder Frauenmilch vermag er auf die Unterschiede in der Größe der Pufferungskapazität zurückzuführen; Kuhmilch hat eine sehr große, Ziegenmilch eine etwas geringere, Frauenmilch eine sehr geringe Pufferungskapazität. Damit ist es dem Säuglingsmagen im letzteren Falle leicht gemacht, die Verschiebung der Wasserstoffion-Konzentration auf den optimalen Verdauungswert vorzunehmen, während bei Kuhmilch erhebliche Schwierigkeiten auftreten können. Als praktische Folgerung ergibt sich daraus, daß für die Säuglingsernährung, was sich mit der Erfahrung deckt, eine Ansäuerung von Kuhmilch mit Salzsäure oder Milchsäure ernährungsphysiologisch Vorteile bietet. Eingehende Studien über das Verhalten von Milch und Wein werden von R. Dietzel und H. Streit¹³⁹⁾ unter be-

sonderer Berücksichtigung der verschiedenen Meßmethoden für die Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration angestellt. Dabei stellte sich u. a. heraus, daß ein Zusatz bis zu 80 mg Schwefeldioxyd zu 1 l Naturwein keine Änderung des Potentials der Chinhydronelektrode bewirkt.

Gewissermaßen eine Kombination der Ermittlung der potentiellen und aktuellen Acidität stellt das von P. Hirsch¹⁴⁰⁾ ausgearbeitete Verfahren der Stufentitration dar, das vorher schon in ähnlicher Weise von L. J. Harris¹⁴¹⁾ sowie von A. Thiel¹⁴²⁾ entwickelt worden ist. Im Gegensatz zu den üblichen Titrationsverfahren, die als Sättigungsmethoden ausgebildet sind, d. h. bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes titrieren, führt P. Hirsch Teiltitrations aus und zerlegt den Titerverbrauch in eine „freie“ und „gebundene“ Titermenge. Erstere ist diejenige, die die jeweils herrschende Wasserstoffion- bzw. Hydroxylion-Konzentration bedingt; letztere diejenige, die sich mit der zu titrierenden Substanz tatsächlich umgesetzt hat. Die Division der gebundenen Titermenge durch die Menge der zu titrierenden Substanz, beides in Molen ausgedrückt, liefert das „molare“ Bindungsvermögen und wird mit β bezeichnet. Diese Größe ist abhängig von der Säure- bzw. Basen-Dissoziationskonstanten der Untersuchungssubstanz sowie von der herrschenden Wasserstoffion-Konzentration. Eine bestimmte Substanz liefert bei bestimmtem pH ein eindeutig festgelegtes β , unabhängig von der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes. Durch diese Betrachtungsweise ist eine weitgehende analytische Auswertung dieser β -Kurve (β gegen pH aufgetragen) möglich. Man ist nicht auf den Äquivalenzpunkt beschränkt, sondern kann innerhalb gegebener Grenzen beliebige, als zweckmäßig erscheinende Titrationspunkte auswählen. Dies ist insbesondere bei Titrationen auf stark saure oder stark alkalische Stufen (bei schwachen Säuren oder Basen) oder beim Nebeneinandertitrieren von Stoffen in Gemischen von großer Bedeutung. Die Arbeitsweise hat sich in der Lebensmittelchemie schon mannigfach bewährt: Titration der Milchsäure in Serum zum Zwecke des Nachweises und der Bestimmung einer nachträglichen Neutralisierung der Milch¹⁴³⁾, Bestimmung der Aminosäuren in Lebensmitteln¹⁴⁴⁾, quantitative Ermittlung von Tryptophan und Tyrosin nebeneinander¹⁴⁵⁾, Untersuchung von Proteinen und ihren Hydrolysenprodukten¹⁴⁶⁾, Untersuchung von Fleischextrakt, Würzen und ähnlichen Erzeugnissen¹⁴⁷⁾.

Auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen fahnden J. Tillmans, P. Hirsch und A. Kuhn¹⁴⁸⁾ nach einer analytisch objektiv feststellbaren Größe, die die beginnende Fleischfäulnis erkennen läßt. Während sich beim Fischfleisch im frischen oder verdorbenen Zustand bei der alkalimetrischen Titration des wässrigen und des 50%ig alkoholischen Auszuges eine charak-

¹²⁷⁾ Amer. Journ. Physiol. 21, 169 [1908]. Ergebn. d. Physiol. 8, 254 [1909].

¹²⁸⁾ Biochem. Ztschr. 65, 409 [1914].

¹²⁹⁾ Die Wasserstoffionen-Konzentration, I., 2. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1922.

¹³⁰⁾ Journ. biol. Chemistry 52, 525 [1922]. Vgl. auch I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1923.

¹³¹⁾ Biochem. Ztschr. 177, 389 [1926]. Kolloid-Ztschr. 40, 174 [1926].

¹³²⁾ Kolloidchem. Beih. 25, 1 [1927].

¹³³⁾ Ebenda 25, 69 [1927].

¹³⁴⁾ Vgl. Literaturzusammenstellung Ztschr. angew. Chem. 40, 139 [1927].

¹³⁵⁾ Wchschr. Brauerei 42, 267, 273 [1925].

¹³⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 71, 1 [1927].

¹³⁷⁾ I. c.

¹³⁸⁾ I. c.

¹³⁹⁾ H. Streit, Studien über die Wasserstoffion-Konzentration der Milch und des Weines. Diss. München, Univers., 1928.

¹⁴⁰⁾ Biochem. Ztschr. 147, 433 [1924].

¹⁴¹⁾ Proceed. Roy. Soc., London, B. 95, 440, 500 [1923].

¹⁴²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 35, 1 [1924].

¹⁴³⁾ J. Tillmans u. W. Luckenbach, Ztschr. Unters. Lebensmittel 50, 102 [1925]. R. Strohecker, ebenda 53, 221 [1927].

¹⁴⁴⁾ J. Tillmans u. J. Kiesgen, ebenda 53, 126 [1927].

¹⁴⁵⁾ J. Tillmans, P. Hirsch u. F. Stoppel, Biochem. Ztschr. 198, 379 [1928].

¹⁴⁶⁾ J. Tillmans u. P. Hirsch, ebenda 193, 216 [1928]. J. Tillmans, P. Hirsch u. F. Strache, ebenda 199, 399 [1928].

¹⁴⁷⁾ P. Hirsch u. J. Kiesgen, Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 415 [1928].

¹⁴⁸⁾ Ebenda 53, 44 [1927].

teristische Differenz ergibt, verhält sich das Säugetierfleisch anders. Hier dürften neben den schon früher entwickelten Untersuchungsverfahren (dem Sauerstoffzehrverfahren, dem Nitratverfahren sowie dem Methylenblau-Reduktionsverfahren) insbesondere die Titration des Destillates aus dem verdünnten angesäuerten oder alkalisch gemachten und enteweißten Fleischauszug, die Molekulargewichtsbestimmung sowie der Geruch des alkalisch gemachten Abdampfrückstandes Anhaltspunkte für die Beurteilung geben. Auch die Methode der Leitfähigkeitsmessung spielt in der Lebensmittelchemie neuerdings eine wichtige Rolle. Man zieht sie in vermehrtem Maße

zur Unterscheidung normaler Milch von solcher kranker Tiere¹⁴⁹⁾ sowie bei der Beurteilung des Ausmahlungsgrades der Mehle¹⁵⁰⁾ heran. Zur Ermittlung des Chlorgehaltes der Milch schlägt Th. Sundberg¹⁵¹⁾ die Methode der elektrometrischen Titration vor, die vor dem Volhardschen Titrierverfahren den Vorteil der Zeitersparnis hat. [A. 157.]

¹⁴⁹⁾ R. Strohecker, ebenda 49, 342 [1925]. R. Strohecker u. J. Beloveschdoff, Milchwirtsch. Forschung 5, 249 [1928]. J. Krenn, Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 148 [1929].

¹⁵⁰⁾ R. Strohecker, Ztschr. ges. Mühlenwesen 4, 27 [1927].

¹⁵¹⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 32 [1928].

Rob. Boyle und der „skeptische Chemiker“.

Von Prof Dr. P. WALDEN, Rostock.

(Eingeg. 20. Dezember 1929.)

Unlängst ist in den Ostwaldschen Klassikerausgaben (Nr. 229) das berühmte Werk Rob. Boyles (1661) „Der skeptische Chemiker“ in deutscher Übertragung erschienen. Das Studium dieser klassischen Schrift ist in vielfacher Hinsicht belehrend, — es zeigt uns, wie es einst war, was „ein großer Mann vor uns gedacht“, und auch — was die Nachwelt daraus gemacht hat!

Bekanntlich wird Boyle als „the Father of Chemistry“ bezeichnet, von ihm heißt es, daß „in making The Sceptical Chymist he founded a science“ (Masson, Three Centuries of Chemistry, 1925, S. 57, 78). Ein solcher Ehrentitel¹⁾ berechtigt auch uns ein wenig, den skeptischen Chemiker zu spielen und seinen Sceptical Chymist auf den Inhalt zu prüfen. Boyle unternimmt einen Kampf gegen die vier peripatetischen (aristotelischen) Elemente Feuer, Luft, Wasser, Erde, sowie gegen die drei Elemente des Paracelsus, Sal, Sulphur und Mercurius, indem er mit experimentellen Beispielen gegen dieselben zu Felde zieht und zugleich die irreführende Vieldeutigkeit der Ausdrücke hervorhebt. Die Autoren „belegen . . . verschiedene Dinge mit demselben Namen, und andererseits geben sie oft ein und demselben Ding viele Namen“ (S. 56²⁾). Seinen eigenen Standpunkt faßt er in den Satz, „daß ich jetzt unter Elementen, wie jene Chemiker, welche am deutlichsten reden, unter ihren Prinzipien, bestimmte ursprüngliche und einfache oder gänzlich ungemischte Körper verstehe“ (S. 84 f.). Zu jenen ungenannten Chemikern, „welche am deutlichsten reden“, gehört aber Joachim Jungius, der bereits 1642 in seinen beiden (in lateinischer Sprache in Hamburg gedruckten) Dissertationen über die „Principia Corporum Naturalium“ dieselbe Frage behandelte. In der ersten derselben, These 48, heißt es: „Erstes Prinzip ist dasjenige, das kein anderes Prinzip hat“; in der zweiten Dissertation, These 64 und 68, heißt es: „Denn durchaus wahr ist das

Axiom: woraus ein jeder Körper zuletzt aufgelöst wird, daraus als ersten Bestandteilen ist er auch zusammengesetzt, und umgekehrt.“ — „Welche hypostatischen Prinzipien aber als erste für die homogenen Körper anzunehmen sind, das ist nicht durch Mutmaßungen, sondern durch gewissenhaften, aufs einzelne eingehenden und unablässigen Fleiß im Beobachten zu ergründen.“ Das Experiment und die induktive Methode werden also von Jungius als notwendige Wegweiser bewußt bewertet. Beide, Boyle und sein Vorgänger Jungius, bekämpfen die Ansicht, daß die bei der Destillation bzw. „Auflösung durch Feuer“ entstehenden Stoffe die wahren Bestandteile des erhitzten Körpers sind; Jungius ist Atomistiker und nimmt bei der „Metasynkrise“, neben kugelförmigen Atomen auch solche an, die „eckig und insbesondere von unregelmäßiger Figur sind“ (I. Dissert., These 75—77), — durch eine andere Anordnung und Lage der Atome „bei einem Körper von drei Dimensionen“ können sich Körper mit verschiedenen Eigenschaften bilden. Erinnert dies nicht an unseren heutigen Isomeriebegriff (und an Raumisomerie)? Zwei Jahrzehnte später treffen wir bei Boyle die Ansicht (S. 89 f.), daß zu den die Welt aufbauenden Prinzipien noch „ein architektonisches Prinzip oder Kraft“ hinzukommen müßte. Auch Boyle ist Atomistiker und hält infolge einer Strukturänderung folgendes für möglich: „Außerdem ist es nicht unmöglich, daß die Beschaffenheit eines für elementar gehaltenen Körperchens ohne eine Trennung seiner Teile lediglich dadurch verändert wird, daß irgendein starkes Mittel eine neue Struktur zustande bringt“ (S. 98). Vielleicht ist auch diese Ansicht als eine Vorläuferin unseres Isomerie- oder Allotropiebegriffs zu deuten? Er geht noch weiter: „Die Verschiedenheit der Körper kann von der bloßen Verschiedenheit der Struktur abhängen, die der ihnen gemeinsamen Materie aufgeprägt wird“ (S. 99). Ist dies nicht die Lehre von der Einheit der Materie? Doch Boyle hat noch andere Materialien, so z. B. die Feuermaterie (S. 59), deren Atome „nicht alle von derselben Größe oder Gestalt sind“, „durch die Poren des Glases hindurchdringen und sich mit den Teilen des gemischten Körpers . . . verbinden können!“ Treffen wir nicht diese Feuermaterie als „matière du feu“ bzw. „matière de chaleur“ bei Lavoisier und als „Wärmestoff“ im XIX. Jahrhundert? Ferner sagt Boyle: „Wir können mit Recht vermuten, daß es verschiedene Arten von Körpern geben kann, welche nicht unmittelbar mit irgendeinem un-

¹⁾ „Boyle ist der eigentliche Begründer unserer jetzigen Chemie“ (Schelenz, Geschichte der Pharmazie, 1904, S. 489) und „Boyle entdeckte die Gewichtszunahme bei der Oxydation der Metalle“ (Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, II. Band, 1912, S. 145), so liest man in führenden Werken. Allerdings kannte man schon etwa zwei Jahrhunderte vor Boyle die Gewichtszunahme der Metalle bei der Calcination (Eck v. Sulzbach, 1489), und ein Biringuccio (1540), ein Cardanus (1554) und recht viele andere berichteten sogar über die quantitativen Verhältnisse, und zwar genauer als es Boyle (1673/75) tat!

²⁾ Die Seitenhinweise beziehen sich auf die deutsche Ausgabe in den Klassikern.