

schriften sollen nicht etwa bedeuten, daß Versuche zu Forschungszwecken erlaubt sind — solche Erlaubnis ist selbstverständlich —, sondern daß Waren, die in genehmigten Versuchen hergestellt worden sind, in den Verkehr gebracht werden dürfen. Die Genehmigung zu Versuchen über ein bestimmtes Verfahren hätte in patentrechtlicher Beziehung zur Folge, daß § 1 Nr. 1 des Patentgesetzes zunächst nicht Anwendung finden kann.

Der Vollzug des Lebensmittelgesetzes liegt nach § 11 desselben den Landesregierungen ob. Daraus ergibt sich, daß die „zuständige Behörde“ eine Landesbehörde sein muß. Da die im Versuch hergestellten Erzeugnisse im ganzen Reichsgebiet in den Verkehr gebracht werden können, ist die Frage aufgeworfen worden, ob es nicht zweckmäßiger sei, wenn die Genehmigung eine Reichsbehörde zu erteilen hätte. Eine solche Regelung würde aber eine vorherige Änderung des Lebensmittelgesetzes bedingen.  
[A. 198.]

## Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie (5. Bericht).<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. KURT TÄUFEL,

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 2. November 1931.)

(Fortsetzung aus Heft 1, S. 13.)

### 2. Kohlehydrate.

Es gehört zur gesicherten Erkenntnis der Ernährungsphysiologie, daß der Traubenzucker im innern Stoffwechsel einen unentbehrlichen Betriebsstoff darstellt, für dessen Beschaffung dem Organismus bei unmittelbarem Mangel die Fähigkeit der Abspaltung oder Umwandlung aus anderem körpereigenem Material (Fett, Eiweiß) verliehen ist<sup>2)</sup>. Ein Großteil der physiologisch wichtigen Aufbau- und Abbauprozesse ist daher mindestens mittelbar mit dem Traubenzucker bzw. der Schlüsselsubstanz seiner Umsetzungen, dem Methylglyoxal, verknüpft, und damit stehen die Kohlehydrate und die kohlehydrathaltigen Lebensmittel gewissermaßen im Mittelpunkt des ernährungsphysiologischen und lebensmittelchemischen Interesses. Die erfolgreichen Arbeiten der letzten Jahre haben unsere Anschauungen über Aufbau, Verhalten, Synthese, Spaltungen durch Enzyme<sup>3)</sup> usw. außerordentlich vertieft; insbesondere ist auch die Beteiligung der Phosphorsäure bei den biologischen Umsetzungen der Kohlehydrate immer klarer herausgearbeitet worden<sup>4)</sup>. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das vielfach rein beschreibende Material vor allem auf analytischem Gebiete unter größeren Gesichtspunkten zu ordnen und auszuwerten.

Die von J. Tillmans<sup>5)</sup> und Mitarbeitern begründete Methode zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl durch Isolierung des für das erstere charakteristischen Trifructosans wurde von E. Berliner und R. Rüter<sup>6)</sup> zur Ermittlung von Verschnitten beider Mehle in Gebäcken herangezogen. Das Verfahren gründet sich auf die colorimetrische Messung jener Farbtöne, wie sie nach Th. Seliwanoff bei Ketosen mit Resorcin-Salzsäure zustande kommen. Der Gehalt der Roggenmehle schwankt, mit dem Ausmahlungsgrad ansteigend, zwischen 1,5 bis 12,5%; bei Weizenmehlen erreicht er maximal 0,3%. Die in weiten Grenzen liegenden Werte des Trifructosangehaltes des Roggenmehles engen die vorgeschlagene Methodik stark ein, es sei denn, die Art des zum Verschnitt benutzten Mehles ist bekannt. Die gleichen Einschränkungen gelten auch für das von C. J. Kruisheer<sup>7)</sup> benutzte Unterscheidungsverfahren. Der aus dem alkoholischen Mehlaus-

zug durch Zugabe von Natronlauge als schwer lösliches Salz abgeschiedene und durch Zentrifugieren abgetrennte Niederschlag, der den in Mehlen präformierten Zucker mit enthält, wird invertiert. Man bestimmt z. B. mit Fehling'scher Lösung einerseits die Gesamtreduktion und andererseits den Fructosegehalt durch Reduktion mit alkalischer Jodlösung nach J. M. Kolthoff. Aus diesen Daten läßt sich dann der Gehalt an Trifructosan berechnen.

Die schon im letzten Berichte ausführlich beschriebene Methode zur Unterscheidung von Obst- und Traubenwein nach J. Werder<sup>8)</sup>, gegründet auf die Anwesenheit von in Betracht kommenden Mengen von Sorbit im Traubenwein, hat sich in der lebensmittelchemischen Praxis weiter bewährt. Die von verschiedenen Analytikern beobachteten unterschiedlichen Befunde haben bei wiederholter Überprüfung zu einer schrittweisen Ausgestaltung geführt. W. Diemair und G. Lix<sup>9)</sup> konnten die Unterschiede im Schmelzpunkt des isolierten „Dibenzalsorbit“ damit erklären, daß bei der Abscheidung ein von den obwaltenden Bedingungen abhängendes Gemisch von Mono- und Dibenzalsorbit erhalten wird, in dem sich nach Cl. Zäch<sup>10)</sup> auch Tribenzal-Sorbit befinden soll. Eine unmittelbare Identifizierung des Sorbites durch Ermittlung des Schmelzpunktes des Kondensationsproduktes erscheint somit nicht möglich. W. Diemair und G. Lix geben aber eine Arbeitsvorschrift an, nach der sich aus Obstwein und seinen Verschnitten unter bestimmten Versuchsbedingungen eine kristalline Abscheidung von Mono-Benzalsorbit erzwingen läßt. Auf den gesammelten Erfahrungen weiterbauend, haben B. Bleyer, W. Diemair und G. Lix<sup>11)</sup> die Entwicklung des Verfahrens nach der bisher nicht berücksichtigten quantitativen Seite ins Auge gefaßt. Die von G. Reif<sup>12)</sup> nachgewiesenen Störungen der Kondensation durch Zucker (schon von J. Werder erwähnt) sowie insbesondere durch Dextrin werden dadurch beseitigt, daß der reduzierende Zucker vergoren, dann der entgeistete Wein entfärbt und im Vakuum eingedampft wird. Die Hauptmenge der Dextrine und gewisse andere Stoffe (Eiweiß, Salze) fällt man mit Methylalkohol aus. Das in dieser Weise vorbereitete Produkt wird der Kondensation zu Dibenzal-Sorbit unter strenger Einhaltung der Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, verwendete Reagenzien) unterworfen; die Identifizierung

<sup>1)</sup> 4. Bericht vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 145, 171, 195 [1930].

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu F. Fischler, Zur Bedeutung des Zuckers als Brennstoff des Lebens, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269, 9 [1931].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu H. v. Euler, Ztschr. angew. Chem. 44, 583 [1931].

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu A. Harden, ebenda 43, 205 [1930].

<sup>5)</sup> J. Tillmans, H. Holl u. L. Jariwala, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 26 [1928].

<sup>6)</sup> Ztschr. ges. Mühlenwesen 7, 21 [1930].

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 153 [1931].

<sup>8)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19, 204 [1928]; 20, 7 [1929]; 21, 121 [1930].

<sup>9)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 60, 305 [1930].

<sup>10)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 21, 123 [1930].

<sup>11)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 62, 297 [1931].

<sup>12)</sup> Ebenda 59, 99 [1930].

erfolgt durch Überführung in den Hexaacetyl-Sorbit<sup>96)</sup>, dessen Schmelzpunkt bei 98 bis 99° liegt. Die Ergebnisse sind qualitativ sehr befriedigend und können innerhalb der gegebenen Grenzen als Grundlage einer abschätzenden quantitativen Auswertung dienen.

Das Werdersche Sorbitverfahren kann nach Untersuchungen von E. Philippo und C. Hartmann<sup>97)</sup> sowie O. E. Kalberer<sup>98)</sup> auch zur Unterscheidung von Obst- und Weinessig, zum Nachweis von Apfelsüßmost in Traubensüßmost<sup>99)</sup> und nach C. F. Muttelet<sup>100)</sup> zur Beurteilung von Apfelgelee herangezogen werden. Da bei der Abpressung des Apfelsaftes der Sorbit weitgehend entfernt wird, müssen Gelees, bei deren Herstellung Preßrückstände Verwendung gefunden haben, durch relativ niedrigen Gehalt auffallen.

In diesem Zusammenhang ist noch eine Frage zu erörtern, bei welcher der Analytik durch den Ausbau unserer Vorstellungen über die Gärung der Kohlehydrate neue Hilfsmittel erschlossen wurden. Durch C. Neuberg und seine Schule ist gezeigt worden, daß unter dem Einfluß des Fermentes Carboligase<sup>100a)</sup> der bei der Gärung intermediär entstehende Acetaldehyd zu Acetylmethylcarbinol ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ ) kondensiert werden kann (C. Neuberg und E. Reinfurth<sup>101)</sup>). Nun ist Acetylmethylcarbinol in vergorenen, nicht essigstichigen Säften nicht nachgewiesen worden; dagegen haben C. Neuberg und F. Nord<sup>102)</sup> gefunden, daß das Oxydationsprodukt dieser Verbindung, das Diacetyl ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ), von gärender Hefe zu Butylenglykol [ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ ] reduziert wird. Sonach lag die Vermutung einer Anwesenheit dieses Glykols in vergorenen Flüssigkeiten nahe. J. Pritzker und R. Jungkunz<sup>103)</sup> sind diesen Gedanken nachgegangen und haben in Obst- und Traubenwein Mengen bis zu etwa 0,6‰ 2,3-Butylenglykol (auf dem Umweg über Diacetyl) ermittelt. Die analytische Bedeutung dieser Feststellung liegt darin, daß dieses Glykol (ähnlich wie Glycerin) ein charakteristisches Nebenprodukt der alkoholischen Gärung ist. Auf diese Weise ist den bisherigen chemischen Reaktionen auf stattgefundenen Gärung eine weitere hinzugefügt und z. B. die zolltechnisch wichtige Unterscheidung der Mistellaweine (stummgemachte Moste) von den richtigen Süßweinen erleichtert<sup>104)</sup>.

Seit dem Jahre 1905 weiß man, daß Gärungsessig Acetylmethylcarbinol enthält<sup>105)</sup>, dessen genetischer Zusammenhang mit dem 2,3-Butylenglykol einerseits und dem Diacetyl andererseits gegeben ist. J. Pritzker und R. Jungkunz<sup>106)</sup> weisen darauf hin, daß das Acetylmethylcarbinol als reduzierender Stoff (Sdp. 148°) bei der Zuckerbestimmung im Extrakt zu Störungen Anlaß

gibt. Für die Ermittlung dieser Verbindungen haben die beiden Autoren einen neuen Weg gezeigt.

Unter Anlehnung an frühere Untersuchungen<sup>107)</sup> haben sich Th. Merl<sup>108)</sup> und H. Beitter<sup>109)</sup> neuerdings mit dem in Kaffee, Zichorie, Holztee, insbesondere auch im Malzkaffee auftretenden Maltol (2-Methyl-3-oxy-pyron) beschäftigt. Sie konnten zeigen, daß es durch pyrogene Zersetzung amyolytischer Fermente zustande kommt und bei der Röstung nur zum kleinen Teil flüchtig ist. Durch Ausarbeitung einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode wird die quantitative Erfassung ermöglicht, womit zuverlässige Anhaltspunkte für die Beurteilung des Mälzungsgrades gewonnen werden. Es wird abgeleitet, daß eine normal gemälzte Gerste (bis zu  $\frac{1}{2}$  Kornlänge) einen Malzkaffee liefert, der mindestens 6 mg Maltol in 10 g enthält. Die in der Verordnung über Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffee-Zusatzstoffe vom 10. Mai 1930 festgelegte Regelung erhält durch diese Untersuchungen eine treffliche analytische Stütze.

Die Kohlehydrate sind, wie insbesondere neuere Untersuchungen gelehrt haben, der Ausgangsstoff für verschiedenartige Geruchs- und Geschmacksstoffe, die bei der Zubereitung der Lebensmittel daraus entstehen und deren Charakter entscheidend bestimmen. Der uralten Erkenntnis von der Rolle des Caramels haben sich neuerdings Erfahrungen über das Aroma des gerösteten Kaffees sowie der praktisch bedeutsamen Ersatz- und Zusatzstoffe angeschlossen. Nach H. Staudinger und T. Reichstein<sup>110)</sup> ist das Aroma des Kaffees einheitlich; die Vielheit der Komponenten war von Art des Kaffees und der Röstmethode abhängig. In ähnlicher Weise klärten T. Reichstein und H. Beitter<sup>111)</sup> die Zusammensetzung des Aromas der gerösteten Zichorie auf. Gleichfalls als Ausgangsstoff kommt Kohlehydrat in Betracht für die Bildung des schon erwähnten Diacetyls<sup>112)</sup> der Aromakomponente der Naturbutter.

Eine Reihe von Untersuchungen verfolgt das Ziel, die Beurteilung und Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig auf gesichertere Grundlage zu stellen. Von C. Griebel<sup>113)</sup> wird im Hinblick auf die Honigeinfuhr die mikroskopische Pollenanalyse systematisch ausgebaut. J. Fiehe und W. Kordatzki<sup>114)</sup> sowie J. Weiß<sup>115)</sup> haben die Fiehe'sche Reaktion quantitativ ausgestaltet; erstere ermitteln das Oxymethylfurfurol durch Ausscheidung als Phloroglucid, letzterer fällt den Aldehyd mit p-Nitrobenzhydrazid als Hydrazon. Nach der Verordnung über Honig vom 31. März 1930 sind solche Produkte als vordorben zu beanstanden, bei denen durch Erhitzen die diastatischen Fermente zerstört oder stark geschwächt sind. Mehrere Untersuchungen haben sich neuerdings deshalb mit der Bestimmung der Diastase befaßt. Die von F. Gothe begründete Methode (diastatischer Abbau von Stärke) hat sich als geeignet erwiesen<sup>116)</sup>.

<sup>96)</sup> Vgl. H. Jahr, ebenda 59, 285 [1930]. G. Fiesselmann, Chem.-Ztg. 55, 490 [1931]. M. Klostermann u. W. Fachmann, Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 100 [1931].

<sup>97)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 21, 34 [1930].

<sup>98)</sup> Ebenda 21, 93 [1930].

<sup>99)</sup> J. Kochs, Konserven-Ztg. 1930, Nr. 20.

<sup>100)</sup> Ann. Falsifications 23, 79 [1930].

<sup>100a)</sup> Vgl. hierzu aber W. Dirscherl u. E. Braun, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 416 [1930]. W. Dirscherl, Ztschr. physiol. Chem. 188, 225 [1930]; 201, 47, 78 [1931].

<sup>101)</sup> Biochem. Ztschr. 143, 553 [1923].

<sup>102)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 2248 [1919].

<sup>103)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 60, 484 [1930].

<sup>104)</sup> J. Pritzker u. R. Jungkunz, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 21, 236 [1930].

<sup>105)</sup> Pastureau, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 90 [1907]; Journ. Pharmac. Chim. 21, 593 [1905].

<sup>106)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 21, 354 [1930].

<sup>107)</sup> Th. Merl, Ztschr. Unters. Lebensmittel 52, 321 [1926].

<sup>108)</sup> Ebenda 60, 216 [1930].

<sup>109)</sup> Zur Kenntnis und Beurteilung der Rösterzeugnisse aus Zerealien mit verschieden hohem Mälzungsgrad unter besonderer Berücksichtigung des Malzkaffees. Diss., München 1930, Universität.

<sup>110)</sup> Vgl. D. R. P. 457 266; 484 244; 489 613.

<sup>111)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 816 [1930].

<sup>112)</sup> Schmalfuß u. Barthmeyer, a. a. O.

<sup>113)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 61, 241 [1931].

<sup>114)</sup> Ebenda 56, 490 [1928]; 58, 69 [1929].

<sup>115)</sup> Ebenda 58, 320 [1929].

<sup>116)</sup> J. Fiehe u. W. Kordatzki, ebenda 55, 163 [1928]. L. Laband, W. Bartels u. A. Fauth, ebenda 61, 56 [1931]. F. E. Nottbohm u. F. Lucius, ebenda 61, 182 [1931]. K. Braunsdorf, ebenda 60, 575 [1930].

Als im wesentlichen auf empirischer Grundlage beruhend, entsprechen die reduktometrischen Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten vielfach den Anforderungen nur teilweise, und das Streben nach analytischer Ausgestaltung führt immer wieder zu neuen Vorschlägen, so zu denen von O. Svanberg<sup>117)</sup> (Ermittlung von Monosacchariden bei Gegenwart von Lactose), H. Gohr<sup>118)</sup> (Milchzucker nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen<sup>119)</sup>), M. Macleod und R. Robinson<sup>120)</sup> zum mikroanalytischen Ausbau der jodometrischen Methode nach R. Willstätter und G. Schudel<sup>121)</sup>, J. Dubaquié<sup>122)</sup> (graphisches Verfahren zur Analyse von Zuckergemischen). R. Beutler<sup>123)</sup> hat interessante Untersuchungen über den Zucker in Blütennektaren ausgeführt. Die Zuckerkonzentration schwankt danach zwischen 8 bis 70%; es finden sich Glykose, Fructose und Saccharose; andere Zuckerarten ließen sich nicht mit Sicherheit identifizieren. J. Großfeld und G. Hollatz<sup>124)</sup> haben sich mit dem Nachweis und der Bestimmung des Dextrins in Lebensmitteln beschäftigt. Sie finden, daß aus kolloidhaltigen Lösungen dieses Stoffes durch Erzeugung des Niederschlages aus Kaliumferrocyanid und Zinkacetat die Kolloide einschließlich der kolloidgelösten Stärke entfernt werden können, ohne daß Verluste an Dextrin auftreten. Ferner wird die Methode der Abscheidung des Dextrins mit Alkohol analytisch ausgestaltet und an Honig, Fruchtsaft, Fruchtgelee, Persipan usw. ausprobiert. Die experimentellen Ergebnisse werden in eine Arbeitsvorschrift für Dextrinermittlung in Backwaren, Mehlen usw. zusammengefaßt.

Während am Aufbau der Zellwandung nach den neueren Anschauungen vorzugsweise die widerstandsfähige Cellulose beteiligt ist — von H. Pringsheim<sup>125)</sup> und Mitarbeitern wurde gezeigt, daß die Gerüstsubstanz der Kohlarten keine Cellulose im landläufigen Sinne ist — tritt in den Mittellamellen sowie den Inkrusten der Zellwände das Pektin auf. Es ist lebenswichtig durch seine Fähigkeit zur Wasserspeicherung oder Quellung, durch sein Vermögen, sich in Form von Gallerten und Gelees abzuschneiden. Die Zusammensetzung des Pektins der verschiedenen Pflanzen scheint im wesentlichen gleich zu sein. Lebensmitteltechnologisch ist es neuerdings von erheblich praktischer Bedeutung geworden. Vor allem das leicht lösliche Pektin aus Johannisbeeren, Äpfeln, Citronen ist durch starke Gelbildung ausgezeichnet, von der man in der Marmeladen- und Geleeindustrie Gebrauch macht. Es werden sowohl flüssige wie feste Präparate in den Handel gebracht<sup>126)</sup>. F. Ehrlich und seine Mitarbeiter haben gezeigt<sup>127)</sup>, daß als wesentlichstes Bauelement des Pektins die Tetragalakturonsäure von ringförmiger Struktur anzusehen ist, die als Di-, vor allem aber als Tri- und Tetramethylester für die Gelbildung in Betracht kommt. Man kann den Satz prägen, daß das Gelierungsvermögen der

Pektine mit dem Gehalt an Galakturonsäure und Methoxyl ansteigt. In diesem Zusammenhang sei noch folgendes hervorgehoben. Es ist bekannt, daß harte Wässer für das Garkochen der Leguminosen ungeeignet sind. Die ältere Meinung nahm als Ursache hierfür die Bildung schwer löslicher Calcium- oder Magnesium-Leguminverbindungen an. Neuere Untersuchungen<sup>128)</sup> machen es aber wahrscheinlich, daß vielmehr die Pektinstoffe mit den härtebildenden Bestandteilen des Wassers reagieren, das Auflösen der Mittellamelle und damit das Garwerden verzögern.

### 3. Eiweißstoffe.

So bedeutungsvoll die Ergebnisse auf dem Gebiete der analytischen, physiologischen und enzymatischen Eiweißchemie und ihrer Anwendung, z. B. auf das interessante Kapitel der Struktur, Festigkeit und Kontraktilität der tierischen Gewebe<sup>129)</sup>, in den letzten Jahren auch gewesen sind, die unmittelbaren Auswirkungen auf die Lebensmittelchemie sind relativ gering. Noch reichen unsere Kenntnisse nicht aus zum Ausbau eines Systems, das die exakte Unterscheidung der Eiweißstoffe nach ihrer Herkunft sowie Beschaffenheit möglich macht. Erste Ansätze nur sind zu erkennen, die von der approximativen Kennzahlenuntersuchung zur vertieften Analyse leiten.

Von den auf physiologisch-chemischem Gebiete gewonnenen Kenntnissen verdient hervorgehoben zu werden, daß nach F. Knoop<sup>130)</sup> bei der biologischen Synthese der Aminosäuren die Ketosäuren eine besondere Rolle spielen. Es ließ sich zeigen, daß z. B. die Desamidierung des Alamins auf dem Wege der Dehydrierung zunächst zur Iminosäure und dann unter Ammoniakabspaltung zur Brenztraubensäure führt, die ihrerseits im reduzierenden Milieu (Wasserstoff-Atmosphäre) bei Gegenwart von Ammoniak mit guter Ausbeute wieder in Alanin zurückverwandelt werden kann. Dieser Modellversuch, dessen gedankliche Übertragung auf biologische Systeme auf prinzipielle Einwände nicht stößt, erfährt eine wesentliche Stütze durch die Befunde von J. Björkstén<sup>131)</sup>, wonach die Darreichung von Brenztraubensäure bei höheren Pflanzen die Aminosäurebildung außerordentlich steigert. Damit ist zwischen Kohlehydrat und Protein eine Beziehung hergestellt, die auf der Dreikohlenstoffkette der Brenztraubensäure (bzw. dem ihr nahestehenden Methylglyoxal) ruht.

In zweifacher Richtung vor allem hat das eingehende Studium des enzymatischen Abbaues der Eiweißstoffe zu grundsätzlichen Fortschritten geführt. Auf der einen Seite ist es mit Hilfe der in ihrer Wirkungsweise so außerordentlich fein abgestimmten Enzyme möglich geworden, mannigfache neue Gesichtspunkte zum Problem des Aufbaues der Proteine zu gewinnen. So gelang es z. B. E. Waldschmidt-Leitz<sup>132)</sup>, durch fraktionierte enzymatische Hydrolyse mittels der Protaminase zu zeigen, daß am Aufbau der einfachen Protamine Clupein und Salmin 15 bzw. 21 nach Art und Menge bekannte Aminosäurereste beteiligt sind.

Auf der andern Seite hat man dank der vor allem von R. Willstätter entwickelten präparativen Methoden der Adsorption und Elution in vielen Fällen die

<sup>117)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 188, 219 [1930].

<sup>118)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 90 [1930].

<sup>119)</sup> Biochem. Ztschr. 135, 46 [1923].

<sup>120)</sup> Biochemical Journ. 23, 517 [1930].

<sup>121)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 780 [1918].

<sup>122)</sup> Ann. Falsifications 22, 352 [1929].

<sup>123)</sup> Ztschr. vergleichende Physiol. 12, 72 [1930].

<sup>124)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 216 [1930].

<sup>125)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2025 [1928]; 62, 831 [1929]; 63, 664 [1930].

<sup>126)</sup> Vgl. C. Griebel u. F. Weiß, Ztschr. Unters. Lebensmittel 58, 189 [1929].

<sup>127)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1035 [1927]; 42, 599 [1929]; 43, 177, 1072 [1930]; 44, 463 [1931].

<sup>128)</sup> J. P. van der Marel, Pharmac. Weekbl. 59, 82 [1922]. A. Müller, Ztschr. Unters. Lebensmittel 58, 608 [1929].

<sup>129)</sup> K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. 214, 253 [1929].

<sup>130)</sup> Münch. med. Wchschr. 73, 2151 [1926].

<sup>131)</sup> Biochem. Ztschr. 225, 1 [1930].

<sup>132)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 465 [1931]. E. Waldschmidt-Leitz, F. Ziegler, A. Schaffner u. L. Weil, Ztschr. physiol. Chem. 197, 219 [1931].

Aufspaltung der tierischen und pflanzlichen proteolytischen Enzymsysteme in ihre Einzelkomponenten verwirklicht und deren genaue Umschreibung möglich gemacht. Damit steht man am Anfang einer Systematik, die besonders den Fernerstehenden durch die verwirrende Vielheit der bisher beschriebenen Proteasen hindurchleiten kann. Auf Grund der Untersuchungen der R. Willstätterschen Schule, insbesondere von E. Waldschmidt-Leitz, von W. Graßmann sowie ihren Mitarbeitern, hat man an die Stelle der früher aus äußeren (dem Fundort entsprechenden) Gründen abgeleiteten Dreiteilung der proteolytischen Enzyme nach Pepsin, Trypsin und Erepsin die chemisch begründete Zweiteilung der Proteasen nach Proteinase [Pepsin-Gruppe (Pepsinasen), Pankreas-Proteinase (Trypsinasen), Kathepsin-Gruppe (Papainasen)] und nach Ereptasen (oder Peptidasen) [Carboxy-Polypeptidase, Amino-Polypeptidase, Dipeptidase, Imino-peptidase (Prolinase)] zu setzen. Während die Proteinase sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Spaltung von Proteinen sowie natürlichen Peptonen beschränken, Peptide aber nicht angreifen, hydrolysieren umgekehrt die Ereptasen nur Peptide, nicht aber native Proteine. Das Pepsin fällt bei dieser Einteilung unter die Gruppe der Proteinase, das Erepsin unter diejenige der Ereptasen, während das System Trypsin hinsichtlich seiner Komponente Pankreas-Proteinase (Trypsinase) zu den Proteinase, hinsichtlich seiner Komponente Carboxy-Polypeptidase aber zu den Ereptasen gehört. Über die Unterbringung des Labes (Chymosin) in diesem System besteht noch keine Klarheit.

Das tiefere Eindringen in die Natur der Proteasen zeigt immer deutlicher die engen Beziehungen zwischen den tierischen und pflanzlichen proteolytischen Systemen. Insbesondere gilt dies auch für die zur Entfaltung der Wirksamkeit notwendigen Aktivatoren der Proteinase. Durch die Sicherstellung des Befundes, daß Glutathion (Glutamyl-Cystyl-Glykokoll) nur in seiner Sulfhydrylform aktiviert, in der oxydierten Disulfidform aber sich indifferent verhält<sup>133)</sup>, ist eine Brücke zwischen den physiologisch wichtigen hydrolytischen und oxydativen Prozessen im Körper geschlagen: der Eiweißumsatz wird mit den Oxydoreduktionsvorgängen gekoppelt. Abgesehen von der unmittelbar physiologischen Bedeutung dürfte diesen Beobachtungen auch ein lebensmittelchemischer Inhalt beizulegen sein. Die Herauslösung eines Lebensmittels aus dem Verband des Herkunftsindividuum ist mit einer Unterbindung der natürlichen Sauerstoffzufuhr zu den Zellen verknüpft. Es wird zu einer Anhäufung von Glutathion in der Sulfhydrylform kommen, und die anwesenden Proteinase entfalten eine gesteigerte Abbautätigkeit. Die dadurch verursachten Veränderungen (hinsichtlich Konsistenz, Geruch, Geschmack, in technologischer und ernährungsphysiologischer Beziehung) können den Charakter des Lebensmittels tiefgehend beeinflussen. Es erscheint aussichtsreich, die bei der Aufbewahrung sich vollziehenden erwünschten Vorgänge (z. B. Abhängen des Fleisches) sowie diejenigen beim Verderben (im Hinblick auf die Haltbarmachung) unter diesen Gesichtspunkten zu betrachten.

Die Proteine spielen als Ausgangsstoffe für die Bildung mannigfacher Geschmacksstoffe (meist durch hydrolytischen Abbau) eine wichtige Rolle, und ein Eindringen in dieses noch sehr wenig bekannte Gebiet läßt wertvolle Fortschritte erwarten. Den würzenden Eigenschaften der Aminosäuren gesellt sich die Fähigkeit

hinzu, die Magensaftsekretion anzuregen und damit verdauungsfördernd zu wirken. Wie insbesondere A. Bickel<sup>134)</sup> und Mitarbeiter gezeigt haben, entfalten eine solche Tätigkeit vor allem jene Gemische von Aminosäuren, wie sie bei der Hitzezubereitung des Fleisches entstehen. Daneben dürften nach A. Bickel und C. van Eweyk<sup>135)</sup> die Aminosäuren wenigstens teilweise auch als Ausgangspunkt für die Bildung jener Stoffe (Sekretine) in Betracht kommen, die auf nervösen Wege die Magensaftabscheidung anregen. Unter dem Einfluß erhöhter Temperaturen werden sogenannte Hitzesekretine gebildet. Hierbei dürfte vielleicht, um ein Beispiel anzuführen, eine unter Decarboxylierung des Histidinkomplexes des Fleischproteins zustande kommende Histaminbildung eine Rolle spielen. Interessant ist, daß nach A. Scheunert und H. Bischoff<sup>136)</sup> hinsichtlich des Ernährungseffektes bei Versuchstieren rohes und gekochtes Fleisch keinerlei entscheidende Unterschiede ergaben.

Was die Analytik der Proteine unter Beschränkung auf die Lebensmittelchemie anlangt, so sei kurz folgendes hervorgehoben. Die Methode von J. Tillmans, P. Hirsch und F. Stoppel<sup>137)</sup> zur Bestimmung der Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan, auf der quantitativen differenzierenden Auswertung der Xanthoproteinreaktion beruhend, wurde von H. Bauer und E. Strauß<sup>138)</sup> auf Nitroglobine sowie zur Ermittlung der Verteilung von Nitrogruppen auf Tyrosin und Tryptophan angewendet. Dabei stellte sich heraus, daß die Nitrierung, die Ursache der Farbgebung, in erheblicher Weise von den Versuchsbedingungen, z. B. der Temperatur, abhängig ist und nicht ganz eindeutig verläuft, wodurch unter Umständen Störungen eintreten können.

An die Stelle der nicht eindeutigen Farbreaktionen zum Nachweis des weitverbreiteten Glykokolls mit Phenol und Natriumhypochlorit bzw. mit wässerigem Eisenchlorid setzt W. Zimmermann<sup>139)</sup> jene, die mit Natronlauge und o-Phthaldialdehyd bei nachträglichem Ansäuern zu einer intensiven Violett-färbung führt; Ammoniak und Monaminosäuren sollen diese Farbreaktion nicht stören; nur die mit Phosphorwolframsäure fällbaren, also leicht entfernbaren Stoffe (Histidin, Histamin, Carnosin, Arginin, Cystein, Glutathion in der Sulfhydrylform) zeigen ebenfalls violette Farbtöne. Von H. Ley und B. Arends<sup>140)</sup> wird versucht, die qualitative und quantitative Analyse von Aminosäurengemischen durch Heranziehung des absorptometrischen Verhaltens der Cuprisalze dieser Säuren im sichtbaren Spektralgebiet sowie der freien Säuren im Ultravioletten auszugestalten. Zur quantitativen Bestimmung der Kohlehydratkomponenten im Eiweiß der wichtigsten Lebensmittel arbeiten J. Tillmans und K. Philipp<sup>141)</sup> unter Benutzung der Zuckerreaktionen sowohl nach Molisch (Thymol) wie auch nach Tollens (Orcin) ein colorimetrisches Verfahren aus, bei dem nur der stickstofffreie Zucker erfaßt wird, nicht aber z. B. Glucosamin. Die Anwendung der Methode auf mannigfache Proteine lehrt, daß, abgesehen von den Glyko-

<sup>134)</sup> Internat. Beiträge zur Path. und Therapie der Ernährungsstörungen 5, 75 [1914]. Arch. Verdauungskrankheiten 46, 1 [1929]. Vgl. auch Schweitzer, Biochem. Ztschr. 107, 256 [1920].

<sup>135)</sup> Über Hitzesekretine, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, 7. 4. 1921; zit. nach Biochem. Ztschr. 199, 434 [1929].

<sup>136)</sup> Biochem. Ztschr. 219, 186 [1930].

<sup>137)</sup> Ebenda 198, 379 [1928]. <sup>138)</sup> Ebenda 211, 191 [1929].

<sup>139)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 189, 4 [1930].

<sup>140)</sup> Ebenda 192, 131 [1930].

<sup>141)</sup> Biochem. Ztschr. 215, 36 [1929].

<sup>133)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb., Naturw. 18, 644 [1930]. W. Graßmann, O. von Schoenebeck u. H. Eibeler, Ztschr. physiol. Chem. 194, 124 [1931].

proteiden, auch in anderen Eiweißarten die Kohlehydratkomponente chemisch, nicht bloß adsorptiv gebunden vorliegt. Dies trifft vor allem zu auf die Proteine aus Dotter und Weiß des Eies, in dem von H. D. Kay und P. G. Marshall<sup>142)</sup> neben dem bekannten Vitellin noch ein zweites, Livetin genanntes Protein gefunden wurde, ferner beim Legumin, Glycinin, Glutamin und Erbsenglobulin; bis auf kleine Mengen sichtlich beigemengten Kohlehydrates erwiesen sich als frei das Casein aus Kuh- und Ziegenmilch und das Myosin der untersuchten Fleischarten.

Einen analytisch interessanten Vorschlag zur Verfolgung der Eiweißhydrolyse macht H. A. Krebs<sup>143)</sup>. Man löst das Protein in Flüssigkeiten, die Bicarbonat und freie Kohlensäure enthalten, gibt die Lösung mit dem proteolytischen Enzym in entsprechende Reaktionsgefäße und bestimmt manometrisch die während des Versuches erfolgende Druckänderung des Kohlendioxydes, die auf die bei der Spaltung entstehende oder verschwindende Säure zurückzuführen ist.

<sup>142)</sup> Biochemical Journ. 22, 1264 [1928].

<sup>143)</sup> Biochem. Ztschr. 220, 283 [1930].

Mit der vielleicht analytisch ausnutzbaren Abspaltung von gasförmigem Stickstoff aus Proteinen bei Einwirkung von Natriumhypobromit befassen sich O. Fürth und F. Fromm<sup>144)</sup>. Das biologisch so wichtige Gebiet der Eiweißhydrierung wird von F. Lieben und E. v. Paphazy<sup>145)</sup> an Aminosäuren studiert, wobei die Beeinflussung der charakteristischen Farbreaktionen besonders beachtet wird. Betreffs der Bindung des Calciums in der Milch und ihrer Bedeutung für die technologisch außerordentlich wichtige Labgerinnung gelang M. Rüdiger und K. Wurster<sup>146)</sup> der Nachweis, daß der gerinnungsfördernde Einfluß hochdisperser Calciumsalze (innerhalb der beobachteten Grenzen) auf die vor allem durch Casein und Calciumphosphat stark gepufferte Milch auf Umsetzungen in den Milchphosphaten zurückzuführen ist; an einem anorganischen Phosphatsystem konnte dies modelmäßig bestätigt werden.

[A. 188.]

(Fortsetzung folgt.)

<sup>144)</sup> Biochem. Ztschr. 220, 69 [1930].

<sup>145)</sup> Ebenda 225, 227 [1930]. <sup>146)</sup> Ebenda 216, 367 [1929].

## Bemerkungen zu dem Aufsatz von Ing. L. Harant über „Schwefelbestimmung im Graphit“<sup>1)</sup>.

Von Dr. Karl Swoboda, Kapfenberg.

In diesem Aufsatz wird auf Seite 922, rechte Spalte, 4. Absatz, folgendes mitgeteilt: „Anstatt der von Swoboda vorgeschriebenen  $\frac{1}{5000}$  Lauge wurde des schärferen Umschlages halber mit  $\frac{1}{100}$  Alkali titriert.“ — Es ist richtig, daß bei Verwendung einer  $\frac{1}{5000}$  Lauge von einem Farbenumschlag kaum gesprochen werden kann. Ich verwende für die Schwefelbestimmung nach dem von mir veröffentlichten Verfahren eine  $\frac{1}{200}$  Lauge. Eine weitere Verdünnung der Lauge bietet keinen Vorteil. — Nach der obigen Darstellung wird der Anschein erweckt, daß ich eine  $\frac{1}{5000}$  Lauge vorschreibe. Da dies nicht der Fall ist, sehe ich mich veranlaßt darauf hinzuweisen, daß ich in meinem Aufsatz<sup>2)</sup> von einer  $n=0,005$  Lauge, d. i. eine  $\frac{1}{200}$  oder abgekürzt  $\frac{1}{200}$  Lauge spreche. Der Irrtum beruht offensichtlich auf der scheinbar weniger geläufigen Bezeichnung der Normalität der Maßflüssigkeit in Form eines Dezimalbruches.

## Über die Bildung von Calciumnitrid aus den Elementen.

Bemerkungen zur Arbeit von H. H. Franck und C. Bodea.

Von A. von Antropoff.

H. H. Franck und C. Bodea haben unter dem Titel „Zur Nitridtheorie der Azotierung von Carbid zu Kalkstickstoff“ eine Arbeit veröffentlicht (1), deren erster Teil die Bildung von Calciumnitrid aus den Elementen betrifft. Die Verfasser sagen: „Die vorliegenden Angaben über die Calciumnitridbildung (Brandt, Sieverts, Ruff und Hartmann) geben kein eindeutiges Bild.“ Die schon 1928 veröffentlichten, eingehenden Untersuchungen über diese Reaktion von A. von Antropoff und E. Germann (2), und von Dutoit und Schnorf (3), die zu wesentlich abweichenden Ergebnissen gelangen, werden aber nur in einer Anmerkung mit den Worten bedacht: „Die Arbeiten von v. Antropoff und Germann und von Dutoit und Schnorf sind nach dem Abschluß dieses Versuchsteiles erschienen. Da sich unsere Ergebnisse mit diesen Arbeiten im wesentlichen decken, beschränken wir uns auf eine kurze Wiedergabe unseres Versuchsmaterials über die Calciumnitridbildung.“ Einerseits bestehen aber, wie schon erwähnt, sehr wesentliche Unterschiede in den Versuchsergebnissen, und andererseits beschränken sich H. H. Franck und C. Bodea durchaus nicht auf eine Wiedergabe ihres Versuchsmaterials, sondern sie geben Deutungen, die bei

Beachtung unserer (und auch ihrer eigenen) Versuchsergebnisse nicht haltbar sind.

Angesichts der vorliegenden Widersprüche ist es wohl nützlich, zunächst die wichtigsten Tatsachen über die Calciumnitridbildung hervorzuheben, die allseitige Bestätigung erfahren haben. Das sind vor allem folgende Ergebnisse der grundlegenden Untersuchungen von A. Sieverts (4) und R. Brandt (5): 1. Handelscalcium kann gegen Stickstoff „aktiv“ und „inaktiv“ sein. 2. Aktives Calcium reagiert mit Stickstoff im Temperaturgebiet von 300 bis 660°, mit einem Geschwindigkeitsmaximum bei etwa 440°, ist inaktiv zwischen 660 und 800°, und wird wieder aktiv in der Nähe des Schmelzpunktes zwischen 800 und 900°. O. Ruff und H. Hartmann (6) fanden, daß Zusatz von Alkalimetallen zum Calcium die Aktivität erhöht. v. Antropoff und Germann fanden, daß die verschiedene Aktivität von Calciumproben durch das Vorhandensein von mikroskopisch kleinen Einschlüssen von metallischem Natrium in der Oberflächenschicht des Calciums bewirkt wird, wobei die Natriumeinschlüsse die Ausgangspunkte der Reaktion sind, und daß beliebig große Calciumstücke schnell und restlos mit Stickstoff reagieren, wenn nur eine winzige Menge Natrium auf eine Stelle der Calciumoberfläche gebracht wird.

Außerdem stellten v. Antropoff und Germann folgende Sätze auf: 1. Die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff bedarf keines Katalysators, oder: eine reine Calciumoberfläche ist gegen reinen Stickstoff immer hochaktiv. Beweis: a) reines sublimiertes Calcium läuft beim Erhitzen mit Stickstoff in kurzer Zeit dunkel an, wobei eine meßbare Menge Stickstoff aufgenommen wird<sup>1)</sup>; b) reines, sehr fein verteiltes Calcium absorbiert Stickstoff schon bei Zimmertemperatur<sup>2)</sup>. 2. Die während der ersten Reaktion sich bildende dünne Nitridschicht ist für Stickstoff nicht oder kaum durchlässig. Beweis: Die anfangs sehr große Reaktionsgeschwindigkeit wird in kurzer Zeit nicht oder kaum meßbar klein<sup>3)</sup>. Das Calciumstück wird dadurch „inaktiv“, das Element Calcium aber natürlich nur „scheinbar inaktiv“. 3. Das Calcium verliert seine scheinbare Inaktivität, wenn die Nitridschicht aus der undurchlässigen in eine durchlässige Form übergeht, was wahrscheinlich auf einem Kristallisationsvorgang beruht. Dabei wird das Nitrid porös, da das Molekularvolumen des Nitrids kleiner ist als die Summe der Volumina der freien Elemente. Beweis: Ein Fortschreiten

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 921 [1931].

<sup>2)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 77, 269.

<sup>1)</sup> Sieverts, l.c. S. 16, v. Antropoff u. Germann, l.c. S. 223 u. f.

<sup>2)</sup> Dutoit u. Schnorf, l.c.

<sup>3)</sup> Vgl. bes. v. Antropoff u. Germann, l.c. S. 223 u. f.