

laufen (16), womit bewiesen ist, daß der gesamte verbrauchte Sauerstoff in diesen Zellen seinen Weg über das gelbe Ferment nimmt. Eine direkte Reaktion von molekularem Sauerstoff mit „aktivierten“ Brennstoffen, wie dies eine früher aufgestellte Theorie annahm, findet also auch in Milchsäurebazillen nicht statt.

Bisher haben wir vorwiegend Reaktionen in lebenden Zellen betrachtet. Zweifellos sind lebende Zellen das geeignete Objekt zur Erforschung der in ihnen physiologisch verlaufenden Prozesse. Das Gebiet der Fermentähamine ist aber durch das Studium einiger Zellextrakte letztthin noch bereichert worden, und zwar der Fermente Katalase und Peroxydase. Unbefriedigend ist hier, daß wir über die physiologische Bedeutung dieser Fermente weniger orientiert sind. Über die Funktion der Peroxydase in den Zellen wissen wir, wie auch Hand hervorhebt (17), nichts. Eine Katalase spielt wahrscheinlich eine wichtige Rolle in der Assimilation, wo primär gebildete Peroxyde zersetzt werden müssen, wobei der Sauerstoff der Assimilation gebildet wird. Da Katalase wohl in allen aerob lebenden Zellen reichlich vorhanden ist, muß man annehmen, daß sie dort benötigt wird; wofür wissen wir nicht, denn es ist nicht bekannt, ob sich bei der physiologischen Atmung Wasserstoffperoxyd bildet. Dies konnte nicht nachgewiesen werden, weil es nicht gelang, die Wirkung der Katalase durch irgendeinen Komplexbildner auszuschalten, ohne daß — wie z. B. mit Blausäure — gleichzeitig die Atmung gestoppt wurde. Die häminfreien Anaerobier, wie Milchsäurebazillen, enthalten keine Katalase, das bei ihrer unphysiologischen Atmung entstehende Wasserstoffperoxyd sammelt sich daher in beträchtlichem Maße an.

Mit dem Studium der katalatischen Wirkung von Leber und Kürbissamen hat sich vornehmlich Zeile beschäftigt (18). Er fand einen Zusammenhang zwischen den Häminbanden, die in den Lösungen zu beobachten waren, und katalatischer Wirkung. Die Banden der katalasehaltigen Lösung liegen bei 500, 540 und 629 m $\mu$ . Ein Hämin mit diesen Banden konnte aus den wirksamen Lösungen aber nicht isoliert werden, bei der chemischen Aufarbeitung wurde Protohämin erhalten. Zeile nimmt daher an, daß die Katalase Protohämin in Bindung an einen unbekannten Träger enthält, wodurch die ihrem Typ nach „Hämatin“-Banden in der genannten Weise verschoben werden sollen. Unbefriedigend hieran ist, daß das Katalasespektrum nicht durch Zusatz von Hydrosulfat verändert wird, denn Ferrihämine werden im allgemeinen durch Hydrosulfat reduziert. Da auch Oxydationsmittel wie Ferricyankalium die Katalasebanden unbeeinflußt lassen, kann aber auch kein Häm vorliegen. Die Identität der sichtbaren Häminverbindung mit der Katalase wird gesichert durch die Feststellung, daß bei der Beobachtung der Dissoziation der inaktiven Katalase-Blausäureverbindung sowohl am Spektrum als auch an der Wirksamkeit entsprechende Werte erhalten werden.

Das Katalasespektrum sieht man sowohl in Leber- als auch in Kürbissamenpräparaten, die Kürbiskatalase wurde von Zeile im Verhältnis zum Hämingehalt allerdings als dreimal wirksamer befunden als die Leberkatalase.

Protohämin selbst besitzt schon eine geringe katalatische Wirkung. In der Katalase, die nach Stern (19) ein Molekulargewicht von 68 900 besitzt (wie Hämoglobin), ist das Hämin wahrscheinlich an ein Protein, und zwar ein albuminähnliches Protein gebunden, da der isoelektrische Punkt der Katalase bei pH 5,58 liegt.

Gereinigte Peroxydaselösungen zeigen zwar keine scharfen Häminbanden, nach Hand (17) nur eine verwaschene Absorption bei 410 m $\mu$  ( $\gamma$ -Bande), aber sie geben deutliche Hämochromogenreaktion. Nach Lage der Banden handelt es sich hier ebenfalls um Protohämin, für die Identität des Hämins mit der Peroxydase spricht die beobachtete Parallelität zwischen Wirksamkeit und Hämingehalt. Protohämin selbst ist schon schwach peroxydatisch wirksam, wie im Falle der Katalase wird auch hier durch die Bindung an einen anderen Körper die Wirksamkeit außerordentlich gesteigert. Derartige Steigerungen sind auch an Modellen beobachtet worden, z. B. durch die Adsorption von Eisensalzen an Graphit ist die geringe katalatische Wirkung von Eisenionen außerordentlich gesteigert worden (20).

Über einen „Wirkungsmechanismus“ der Katalase und der Peroxydase können wir nicht viel aussagen. Ein Valenzwechsel des Eisens während der Reaktion ist nicht zu beobachten, und man nimmt an, daß diese Fermente nur in ihrer Ferriform die katalytischen Eigenschaften entfalten (20), wofür auch die Nichthembarkeit durch Kohlenoxyd spricht, das nur mit Ferrooverbindungen reagiert, und die Hembarkeit durch Blausäure, die vorzüglich mit Ferriverbindungen reagiert.

#### Literatur.

- (1) O. Warburg u. E. Negelein, Biochem. Ztschr. 233, 486 [1931]; 238, 135 [1931]. — (2) O. Warburg, diese Ztschr. 45, 1 [1932]. — (3) A. Reid, Erg. Enzymf. 1, 325 [1932]. — (4) K. Zeile, Ztschr. physiol. Chem. 207, 35 [1932]; vgl. auch diese Ztschr. 45, 351 [1932]. — (5) D. Keilin, Erg. Enzymf. 2, 239 [1933]. — (6) O. Warburg u. E. Negelein, Biochem. Ztschr. 244, 9 [1932]. — (7) E. Negelein u. W. Gerischer, ebenda 268, 1 [1934]. — (8) O. Warburg, E. Negelein u. E. Haas, ebenda 266, 1 [1933]. — (9) O. Warburg u. E. Haas, Naturwiss. 22, 207 [1934]. — (10) O. Warburg u. E. Negelein, ebenda 22, 206 [1934]. — (11) D. Keilin, Proceed. Roy. Soc., London (B) 98, 312 [1925]. — (12) E. Haas, Naturwiss. 22, 207 [1934]. — (13) O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Ztschr. 254, 438 [1932]. — (14) O. Warburg u. W. Christian, ebenda 266, 377 [1933]. — (15) R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Gesellschaft 2, 12 [1933]; vgl. auch diese Ztschr. 47, 105 [1934]. — (16) O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Ztschr. 260, 499 [1933]. — (17) D. B. Hand, Erg. Enzymf. 2, 272 [1933]. — (18) K. Zeile u. H. Hellström, Ztschr. physiol. Chem. 192, 171 [1930]. K. Zeile, ebenda 195, 39 [1931]. — (19) K. G. Stern, ebenda 217, 273 [1933]. — (20) R. Kuhn, diese Ztschr. 45, 353 [1932].

[A. 45.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Forschung für die Lebensmittelindustrie im Auslande.

(Vortrag<sup>1)</sup> von Dr. Gulbrand Lunde, Direktor des Forschungslaboratoriums für die norwegische Konservenindustrie zu Stavanger).

Überall breicht sich auch in denjenigen Zweigen des Lebensmittelgewerbes, die bis in die jüngste Zeit hinein auf rein empirischer Grundlage arbeiteten, mehr und mehr der Gedanke Bahn, daß die Anwendung der Erkenntnisse der

<sup>1)</sup> Am 11. Juni 1934 im Institut für Meereskunde der Universität Berlin auf Einladung der Dozentenschaft.

Chemie und Bakteriologie für die Praxis durchaus nutzbringend ist<sup>2)</sup>. Die norwegische Fischindustrie, aus kleinen Anfängen zum viertgrößten Ausfuhr gewerbe Norwegens empor gestiegen, ist in steigendem Maße dazu übergegangen, Hand in Hand mit der Wissenschaft zu arbeiten. Sie hat zu diesem Zwecke den Verein norwegischer Konservenfabrikanten gegründet, der bei der Regierung den Erlass des Gesetzes vom 22. Juli 1928 über

<sup>2)</sup> Vgl. die Gründung des Fachausschusses für die Forschung in der Lebensmittelindustrie im Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker, diese Ztschr. 44, 144, 443 [1931]; 45, 419 [1932]; 46, 377 [1933]; 47, 392 [1934]; ferner „Forschung bei uns und im Ausland“, Chem. Fabrik 7, 189 [1934].

die Ausfuhrabgabe von Fischdauerwaren zugunsten der Propaganda im Ausland und der Unterhaltung eines Forschungsinstitutes durchsetzte<sup>3)</sup>). Die Kosten für den Bau und die Einrichtung des Institutes, das im Juni 1931 eröffnet wurde, hat zur Hälfte der Staat, zur andern Hälfte die Industrie getragen. Es untersteht dem Wirtschaftsministerium und einem Kuratorium, dem der Institutedirektor, zwei Regierungsbeamte und drei Vertreter der Industrie angehören. Es gliedert sich in eine chemische (nebst Unterabteilung für physikalisch-chemische Arbeiten), eine bakteriologische und eine technische Abteilung. Der Leiter des Instituts ist Chemiker. Die Arbeiten umfassen die chemische und bakteriologische Untersuchung der Roh- und Zusatzstoffe sowie der Fertigerzeugnisse zu betriebskontrollischen Zwecken, ferner Versuche, die auf eine Verbesserung der Herstellungsverfahren hinauslaufen. Hierzu gehören Forschungen über die Ursachen der sogenannten Bombage, d. h. des Aufblähens der Dosen. Als Ursachen wurden festgestellt Tätigkeit von Mikroorganismen entweder infolge Undichtigkeit der Dosen oder infolge zu kurzer Sterilisation, Bildung von Wasserstoff infolge elektrolytischer Vorgänge und schließlich Aufblähungen infolge rein mechanischer Beschaffenheit des Dosenmaterials. Während die erste Art der Bombage gesundheitliche Gefahren in sich biete, sei dies bei den beiden letzteren Arten nicht der Fall; denn wenn sich auch bei der Bildung elektrolytischer Ströme Metall aus der Dose löse und in den Inhalt eindringe, so wirke sich nach Fütterungsversuchen mit Ratten die Metallaufnahme als nicht gesundheitsschädlich aus. Als Rohstoffe neben den Fischen kommen vor allem Olivenöle in Betracht. Nun werden neuerdings nicht nur Pressöle, sondern auch Extraktionsöle gehandelt, die aber minderwertig sind und zur Streckung der Pressöle dienen. Zur Feststellung solcher Mischungen sind mit Erfolg Verfahren ausgearbeitet worden, die als wissenschaftliche Leistungen gewertet werden müssen<sup>4)</sup>. In die Forschung über die Verbesserung der Herstellungsverfahren sind Versuche über das Material der Dosen einbezogen worden, so über Aluminium. Danach eignen sich für manche Konservenarten Dosen aus Aluminium besser als solche aus Weißblech; vielfach gilt indessen das Umgekehrte. Sodann hat sich gezeigt, daß bei eiweißreichen Lebensmitteln eine Schwarzfärbung der Innenteile der Dosen und auch des Inhalts selbst auftritt, offenbar weil sich durch frei werdenden Schwefelwasserstoff Schwefeleisenverbindungen bilden. Diesem Mißstand, der sich in Deutschland hauptsächlich bei Erbsenkonserven bemerkbar gemacht hat und lediglich in ästhetischer Hinsicht einen Nachteil bedeutet, kann man nach der englischen und nordamerikanischen Literatur durch Innenbestreichung mittels eines zinkoxydhaltigen Lackes begegnen. Die Versuche hierüber sind noch nicht zum Abschluß gebracht. In Deutschland sind sie erst kürzlich in die Wege geleitet. Nach dem deutschen Farbengesetz ist ein derartiger Lack zur Innenlackierung von Konservendosen wohl in formeller Auslegung nicht erlaubt. Bei der geplanten neuen Farbenverordnung wird daher zu prüfen sein, ob mit der Innenlackierung tatsächlich ein technischer Effekt erzielt wird. Bejahendenfalls dürfte dann die Gesetzgebung dies zu berücksichtigen haben. Weiterhin hat das Institut Versuche im Gange, welche die beste Art der Sterilisation ergründen sollen, wobei Bedacht darauf zu nehmen ist, daß die Sterilisation bei möglichst geringer Temperatur und in möglichst geringer Zeit vor sich gehen muß, um die Festigkeit des Fischfleisches und den Vitamingehalt zu erhalten sowie den Geschmack nicht zu verschlechtern. Nebenher hatten diese Versuche bisher ergeben, daß sich gewerblich hergestellte Fischdauerwaren hinsichtlich des Vitamingehaltes besser verhalten als solche, die im Haushalt zubereitet worden sind. Nicht ohne Bedeutung für die Geeignetheit zur Herstellung von Fischdauerwaren ist der Zeitpunkt des Fanges, indem der Fettgehalt der Fische, der auf die Haltbarmachung anscheinend von Einfluß ist, sich in den einzelnen Jahreszeiten verschieden verhält. Nach den vorläufigen Ergebnissen liegt das Optimum der Geeignetheit bei einem mittleren Fettgehalt.

<sup>3)</sup> Dtsch. Handelsarchiv 1928, S. 2702.

<sup>4)</sup> Lunde u. Stiebel, Über Fluorescenz von Olivenöl, diese Ztschr. 46, 243 [1933]. Lunde, Kringstad u. Wedon, Über die Absorptionsfähigkeit von Ölen im Ultraviolet, ebenda 46, 796 [1933].

Neben der Bearbeitung technischer Fragen auf wissenschaftlich-experimenteller Grundlage beschäftigt sich das Institut mit rein wirtschaftlichen Problemen. In der Erwägung, daß die Fischindustrie eine reine Saisonindustrie ist und die Arbeiter infolgedessen häufig zeitweise brachliegen, versucht das Institut, die Fischkonservenindustrie darauf umzustellen, daß andere Arten von Lebensmitteldauerwaren, insbesondere Gemüsedauerwaren, in den Ruhemonaten verarbeitet werden, eine Art der Regelung, wie sie sich bezüglich Fleisch, Gemüse und Obst in der niederländischen Konservenindustrie findet.

Es ist noch zu erwähnen, daß kürzlich in Kopenhagen zwischen den Vertretern der deutschen und der skandinavischen Fischwirtschaft (d. h. der dänischen, norwegischen und schwedischen) Verhandlungen wegen einer gemeinsamen Organisation zur planmäßigen Erforschung fischindustrieller Fragen stattgefunden haben, was bei dem gegenseitigen Wettbewerb bemerkenswert, aber auch erfreulich ist.

## Südwestdeutsche Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sitzung am 6. Juni 1934, 19 Uhr, in der Technischen Hochschule Darmstadt.

M. Lüdtke, Bonn: „Über die sauren Bestandteile der Zell- und Faserstoffe und ihre Bestimmung.“

Von seinen Kationen durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Behandeln mit 0,5%iger Salzsäure und gründliches Auswaschen befreiter Zellstoff ruft in einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat Bildung von Jod hervor gemäß der Gleichung:  $KJ_0_3 + 5KJ + 6RH = 3J_2 + 6KR + 3H_2O$ . Die für die Ermittlung des Jods verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{100}$  Thiosulfatlösung, auf 1 g Trockensubstanz umgerechnet, werden als Säurezahl bezeichnet. Letztere ist in weiten Grenzen von der Konzentration des Jodgemisches und des Stoffes, sowie von der Zeit unabhängig und hatte für den verwendeten gebleichten Sulfitzellstoff einen Wert von 3,50 bis 3,60. Da die Hydroxylgruppen für die Jodbildung nicht in Frage kommen, müssen Carboxylgruppen die Ursache der Säurewirkung sein. Das Ergebnis wurde durch Umsetzung des von Kationen befreiten Zellstoffes mit Calciumacetatlösung:  $(CH_3COO)_2Ca + 2RCOOH \rightleftharpoons (RCOO)_2Ca + 2CH_3COOH$  bestätigt. Nach Ablauf der bereits in einer Viertelstunde erfolgten Reaktion wurde filtriert und der Essigsäuregehalt in einem aliquoten Teil durch Titration ermittelt. Auch in diesem Falle ist die Säurezahl innerhalb weiter Grenzen von Konzentration, Menge, Zeit und Wasserstoffionenkonzentration gleich. Es muß sich also bei der Zerlegung von Salzen und der Aufnahme des Kations um eine chemische Umsetzung, nicht um Adsorption handeln. In Übereinstimmung hiermit sind Versuche, in denen die Säurezahl durch Aufnahme von Ammoniak und Bestimmung des Stickstoffes ermittelt wurde. Um von den Vergleichszahlen zur absoluten Säurezahl zu gelangen, wurde in alkoholischer Kaliumacetatlösung gearbeitet und hierbei allgemein eine etwas höhere Säurezahl erhalten. Für das Vorhandensein der Carboxylgruppen werden unter Oxydation verlaufende Prozesse verantwortlich gemacht. Als Träger der Carboxylgruppen wird in Zellstoffen, die unter milden Bedingungen gewonnen sind, die Hautsubstanz angesprochen; daneben mögen Kohlenhydrate beteiligt sein.

## RUNDSCHEU

**Preisaufgabe der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung** an der Technischen Hochschule Berlin: „Kennzeichnung und Abtrennungsmethoden der Schwefelverbindungen im Braunkohlenteer, Steinkohlenteer, Erdöl und ihren Erzeugnissen nach Schrifttum und Schutzrechten.“ — Die Arbeiten sind mit einem Kennwort zu versehen und mit einem außen mit demselben Kennwort bezeichneten versiegelten Briefumschlag, der auf einem Zettel Namen und Anschrift des Bewerbers enthält, bis spätestens 31. März 1935 an die Geschäftsführung der Gesellschaft (Geh. Bergrat Prof. Dr. Rauff, Berlin-Charlottenburg, Berliner Str. 170, Technische Hochschule, Bergbau-Abteilung) einzureichen. Der Preis für die beste Lösung beträgt RM. 1000,—. (8000)