

Die Entstehung des Metallgeruchs und -geschmacks.

Von E. RAUB,

(Eingeg. 14. Mai 1934.)

Forschungsinstitut für Edelmetalle Schwäb.-Gmünd.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 25. Mai 1934.

Eine sich immer wiederholende Behauptung ist, daß dem Metall ein charakteristischer unangenehmer Geruch und ein ebensolcher Geschmack eigen sei, die seine Verwendung bei der Herstellung und beim Genuß von Speisen bedenklich erscheinen lassen könnten. In dieser Angelegenheit wurden in den letzten Jahren zahlreiche Anfragen aus allen Teilen Deutschlands und auch des benachbarten Auslands an das Forschungsinstitut für Edelmetalle gerichtet. An den eingesandten Probestücken konnte das Vorhandensein eines schlechten Geruchs und Geschmacks stets bestätigt werden. Deshalb wurden eingehende Untersuchungen zur Aufklärung dieser merkwürdigen Eigenschaften durchgeführt. Die Versuche erstreckten sich zunächst nur auf das Silber, da bei ihm, einem der für den Genuß von Speisen meist verwendeten Metalle, am häufigsten Klage geführt wird. Später wurden auch alle anderen wichtigeren Gebrauchsmetalle untersucht.

Nicht alles Silber „riecht“, sondern nur bestimmte, im Gebrauch gewesene oder gelagerte Waren und von diesen auch nur ein verhältnismäßig kleiner Teil. Geruch und Geschmack sind, wenn vorhanden, stets unangenehm, aber von sehr verschiedener Stärke. Hieraus folgt schon, daß sie keine, dem Metall selbst zuzuschreibenden Eigenschaften sind, sondern daß sie hervorgerufen sein müssen entweder durch in dem Silber enthaltene Verunreinigungen oder aber durch Fremdstoffe, die mit dem Silber in Berührung kamen und durch seine Oberfläche gebunden wurden.

Daß es sich um einen durch Metallionen verursachten Geschmack handelt, ist ausgeschlossen, da die Löslichkeit des Silbers in Speisesäuren zu gering ist; unter Umständen können größere Metallmengen in Lösung gehen, wenn bei den betreffenden Gegenständen die Möglichkeit zur Bildung kurzgeschlossener galvanischer Elemente gegeben ist, z. B. wenn das Metall unedlere Verunreinigungen enthält, wenn Lötstellen vorhanden sind, oder — bei versilberten Gegenständen — wenn die Versilberung porig ist, so daß das Grundmetall stellenweise an die Oberfläche tritt.

Als Verunreinigungen, die für den Geruch und Geschmack von Silber verantwortlich gemacht werden könnten, kommen nur Selen und Tellur in Frage, die in Silber hin und wieder enthalten sein können. Beide Elemente vermögen stark unangenehm riechende Verbindungen, insbesondere Wasserstoffverbindungen, zu liefern. Zur Prüfung wurden verschiedene Legierungen mit Selen- und Tellurgehalt bis zu 0,5% erschmolzen und den verschiedensten, im Gebrauch von Silber möglichen Bedingungen ausgesetzt. In keinem Falle wurde dabei das Auftreten des unangenehmen „Silbergeruchs“ beobachtet.

Als Ursache des Geruchs und Geschmacks am Silber blieb daher nur noch die Berührung mit bestimmten Stoffen, die vom Silber gebunden und dadurch auf seiner Oberfläche fixiert werden, übrig.

Zunächst wurde der ganze Fabrikationsgang der Silberwaren geprüft; das Ergebnis der Untersuchung verlief negativ, es ließ sich in keinem Falle aus der Fabri-

kation die Veranlassung für die Entstehung des Silbergeruchs ableiten.

Für die weiteren Untersuchungen lieferten die folgenden Eigenschaften des riechenden Silbers Anhaltspunkte.

1. Der Geruch ist schwer zu beseitigen. Durch die üblichen Reinigungsverfahren, z. B. Kochen in Sodaauslösung, Abreiben mit Schlämmerkide, bleibt er unvermindert erhalten. Er ist stets unangenehm und erinnert in einigen Fällen an Zwiebel oder Lauch.

2. Betupft man riechendes Silber mit 10%iger Salzsäure, so verstärkt sich der Geruch um ein Vielfaches, er bleibt dabei unangenehm, widerlich. Kocht man riechendes Silber längere Zeit mit verdünnter Salzsäure aus oder läßt Salzsäure darauf eintrocknen, so verschwindet der Geruch des Silbers. Wurde eine größere Anzahl riechender Silbergegenstände mit Salzsäure übergossen und die die Geruchstoffe aufnehmende Salzsäure im Wasserdampf destilliert, so nahm das Destillat einen deutlich feststellbaren unangenehmen Geruch an, bestimmte Körper ließen sich jedoch nicht darin nachweisen.

3. Nur Salzsäure vermag die Geruchstoffe auf dem Silber zu zerstören, sämtliche anderen untersuchten Säuren sind wirkungslos.

4. Behandelt man riechendes Silber mit naszierendem Wasserstoff, so nimmt der am Silber entwickelte Wasserstoff einen unangenehmen Geruch an, das Silber hingegen verliert allmählich Geruch und Geschmack.

5. Durch schwaches Erwärmen werden Geruch und Geschmack des Silbers bedeutend verstärkt, durch Erhitzen auf 250—300° verschwinden sie allmählich.

Diese Eigenschaften lenkten den Verdacht auf organische Schwefelverbindungen, insbesondere auf solche mit der Mercaptan- und Thioäther-Schwefel-Gruppe, die mit einer Reihe von Schwermetallsalzen Verbindungen zu bilden vermögen, in denen das Metall ganz oder teilweise an den Schwefel gebunden ist.

Hierauf sind einige charakteristische Reaktionen der Schwermetallsalz-, Mercaptan- und Thioäther-Verbindungen zurückzuführen. Das Senfölsilbersulfat^{1, 2, 3)}, das beim Versetzen von Sinigrin, dem Glucosid des schwarzen Senfs, mit Silbernitrat entsteht, wird durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig zersetzt, mit Salzsäure dagegen zerfällt es in Silberchlorid, Schwefelsäure und Crotonsäurenitril. Durch Zink wird es in Gegenwart von Wasser zersetzt, wobei metallisches Silber abgeschieden wird und Senföl entsteht. Dieses Verhalten des Senfölsilbersulfates erinnert an die unter 3 und 4 genannten Eigenschaften der Geruchstoffe des Silbers. J. Gadamer⁴⁾ untersuchte Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzverbindungen des Allylthioharnstoffs; nicht nur die Salze dieser Metalle, sondern auch die Metalle selbst reagieren mit dem Allylthioharnstoff, wobei ein Teil des in Lösung gehenden Metalls als Ag-, Hg- oder Cu-Sulfid gebunden wird, während ein anderer Teil sich mit Allylthioharnstoff unter Bildung einer Metallverbindung des Allylthioharnstoffs umsetzt.

Nun enthalten manche Gewürze, Zwiebel, Lauch usw. die Mercaptan- oder Thioäther-Schwefel-Gruppe als wirk-

¹⁾ Will u. Körner, Ann. d. Pharmazie 125, 257 [1863].

²⁾ J. Gadamer, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 235, 44 [1897]; 237, 117 [1899].

³⁾ W. Schneider, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2961 [1912].

⁴⁾ J. Gadamer, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 233, 646 [1894].

samen Bestandteil, meistens in Form von Glucosiden. Mancherorts können sie auch in der Atmosphäre in mehr oder weniger großer Verdünnung enthalten sein, weiterhin finden sie sich z. B. auch im menschlichen Schweiß. Es wurden daher die folgenden Versuche angestellt, die eine Bestätigung der Vermutung lieferten.

Silberbleche wurden der Einwirkung von Zwiebel, Lauch und Knoblauch ausgesetzt, oder einige Zeit in Wasserdampfdestillaten dieser Laucharten aufbewahrt. Das Silber nahm bei all diesen Versuchen einen starken, unangenehmen Geruch an, der selbst nach wochenlangem Lagern in reiner bewegter Luft nicht verschwand. Das so künstlich erzeugte „riechende“ Silber hat die gleichen Eigenschaften wie das Silber, das im praktischen Gebrauch Geruch und Geschmack angenommen hat. Durch Erwärmen des Silbers verstärkt sich der Geruch, besonders wenn das Silberblech zwischen den Fingern gerieben wird. Bei starker Erhitzung (200—300°) geht der Geruch verloren. Auch gegenüber Salzsäure und naszierendem Wasserstoff verhält sich das künstlich riechend gemachte Silber genau wie das Silber, das diese Eigenschaft im praktischen Gebrauch angenommen hat.

Gegenüber synthetisch hergestellten Mercaptanen und Thioäthern (untersucht wurden Äthylmercaptan, Senföl, Diallylsulfid und Allylphenylthioharnstoff) verhält sich das Silber genau so wie gegenüber den verschiedenen Laucharten⁵⁾. Nachdem so der Nachweis dafür erbracht war, daß der Silbergeruch und -geschmack durch Reaktion des Silbers mit Mercaptanen und Thioäthern entstehen, wurde das Verhalten anderer Gebrauchsmetalle gegenüber diesen Verbindungen untersucht.

Die Proben für die Versuche waren polierte⁶⁾ Bleche von etwa 2 cm Breite und 6 cm Länge. Jedes Probeblech wurde vor dem Versuch auf das Fehlen eines Geruchs geprüft. Die

Metallproben wurden der Einwirkung der Wasserdampfdestillate von Zwiebel, Lauch und Knoblauch in der Weise ausgesetzt, daß sie in die wäßrigen Destillate drei Tage eingehängt wurden. Nach Versuchsbeendigung wurden sie mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und dann vor Feststellung des Geruchs einen Tag lang in reiner bewegter Luft aufbewahrt. Die Behandlung in Senföl, Diallylsulfid und Äthylmercaptan erfolgte in der Art, daß die Dämpfe dieser Substanzen 8 h über die Metallproben geleitet wurden. Danach wurden die Metalle einen Tag frischer bewegter Luft ausgesetzt. Bei den Versuchen mit Allylphenylthioharnstoff wurden die Bleche 10 bis 20 min in die geschmolzene Substanz eingebettet und wie die anderen Proben einen Tag entlüftet. Sämtliche Versuchsbleche wurden nach vier- bis sechswöchiger Lagerung erneut auf ihren Geruch nachgeprüft. Bei allen Versuchen wurde nur die Geruchprobe angestellt, da die sichere Feststellung des Geschmacks schwieriger ist. Die Geruchprobe bietet auch dadurch vor der Geschmackprobe Vorteile, daß es mit Hilfe der Salzsäure möglich ist, vorhandenen Geruch um ein Vielfaches zu verstärken. Der Geruch wurde stets direkt, nach Erwärmen durch Reiben zwischen den Fingern und nach Betupfen mit Salzsäure jeweils von mindestens drei verschiedenen Personen festgestellt. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Bei den mit „stark“ und „sehr stark“ bezeichneten Proben war der Geruch, wie beim Silber, schon ohne Salzsäure deutlich feststellbar, durch die Salzsäure wurde er nur wesentlich verstärkt. Die Proben mit „schwachen“ oder „sehr schwachen“ Geruch hatten vor dem Betupfen mit Salzsäure keinen merklichen Geruch, erst nach der Salzsäurebehandlung trat ein feststellbarer, aber schwacher Geruch auf, der aber größtenteils auf den Eigengeruch der verdünnten (10%igen) Salzsäure zurückgeführt werden muß. Bei einigen in Salzsäure leicht löslichen Metallen, z. B. Eisen und Aluminium, war die Salzsäureprobe unsicher, weil durch das Vorhandensein von Kohlenstoff bzw. Silicium diese Metalle einen intensiven, auf Kohlenwasserstoffe bzw. Siliciumwasserstoff zurückzuführenden Geruch annehmen.

Metall	Wasserdampfdestillate von			Senföl	Allylphenylthioharnstoff	Äthylmercaptan	Diallylsulfid
	Zwiebel	Lauch	Knoblauch				
Silber	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark
Kupfer	stark	stark	stark	stark	stark	stark	sehr stark
Silber- } Silber 83,5% legierung } Kupfer 16,5% }	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark
Messing	stark	stark	stark	stark	stark	stark	sehr stark
Bronze	stark	stark	stark	stark	stark	—	sehr stark
Alpakka	stark	stark	stark	stark	stark	stark	stark
Nickel	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
Chrom (Messing dir. verchr.)	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	—	sehr stark
Chrom (Messing vern. u. verchr.)	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
Nickel (Messing vernickelt)	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	—	schwach
Zink	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
Zinn	sehr schwach	sehr schwach	schwach	schwach	sehr schwach	schwach	schwach
Eisen	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	st. Korrosion	schwach
Aluminium	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	deutlich	schwach
Gold	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
Platin	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
Palladium	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach

⁵⁾ Aus Senföl und in viel geringerem Maße auch aus Diallylsulfid scheiden sich im Licht blaßgelb bis orange gefärbte heterogen zusammengesetzte Körper ab. Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung dieser Produkte durch viele Metalle, insbesondere durch einige Metalloxyde (z. B. Ag₂O), außerordentlich stark beschleunigt wird. Mit der Entstehung des Geruchs und Geschmacks hat diese Eigenschaft der Metalle (sie wirken bei der Umsetzung der Verbindungen wahrscheinlich nur als Sauerstoffüberträger) nichts zu tun.

⁶⁾ Es zeigte sich bei einer Reihe von Stichproben, daß die Oberflächenbearbeitung auf die Entstehung und die Stärke des Geruchs nicht von merklichem Einfluß ist, weshalb es genügte, bei den Versuchen nur die eine Art der Oberflächenbearbeitung zu berücksichtigen.

Die obige Zusammenstellung zeigt, daß die verschiedenen Metalle und Legierungen sich gegenüber den angewandten Substanzen ganz verschieden verhalten. Jedes Metall, ebenso wie auch jede Legierung, verhält sich hingegen gegenüber den verschiedenen Schwefelverbindungen vollständig gleich.

Nur Silber, Kupfer und die Legierungen, in denen diese Metalle vorherrschen (Silber-Kupfer, Messing, Bronze, Alpakka) sind gegenüber Mercaptanen und Thioäthern empfindlich und verbinden sich mit ihnen unter Annahme eines unangenehmen Geruchs.

Eisen wird von Äthylmercaptan stark korrodiert, in den Korrosionsprodukten hält sich auch der Mercaptan-

geruch ziemlich lange, aber das Metall selbst nimmt keinen Geruch an. Eine scheinbare Ausnahme unter den reaktionsträgen Metallen bildet das auf Messing direkt aufgetragene Chrom. Bei dieser Probe gibt aber das Ergebnis nicht eine Reaktion des Chroms, sondern des Messings an, denn die Verchromung ist stets porös und vermag das Grundmetall nicht vollständig abzudecken. Durch die Poren wirken die Schwefelverbindungen auf das Messing und veranlassen dadurch den festgestellten Geruch. Wird, wie ein weiterer Versuch der Zusammenstellung zeigt, das Messing vor der Verchromung mit einer genügend starken Unternickelung versehen, so bleibt die Einwirkung auf das Messing aus und damit auch der Geruch.

Die geschilderten Versuchsergebnisse decken sich mit praktischen Erfahrungen; z. B. kann man an einer Silbermünze, die längere Zeit im Umlauf war, stets den charakteristischen unangenehmen Geruch deutlich wahrnehmen, bei einer Nickelmünze beobachten wir dagegen keinen oder nur einen kaum merklichen Geruch. Nach dem Anfassen von Messing, z. B. Messingtürklinen, haben wir an den Fingern häufig den „Messinggeruch“,

bei gut vernickelten Materialien ist nichts Derartiges zu bemerken.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Metalle und ihre Legierungen haben im Gegensatz zu einer vielfach ausgesprochenen Behauptung keinen Eigengeruch und auch keinen Eigengeschmack.

Einige Metalle (Silber, Kupfer und die Legierungen dieser beiden Metalle) können jedoch durch die Bildung chemischer Verbindungen einen Geruch und einen Geschmack annehmen, wenn sie mit Schwefelverbindungen der Mercaptan- und der Thioäther-Schwefelgruppe in Berührung kommen.

Durch die üblichen mechanisch wirkenden Reinigungsmittel lassen sich die Geruch und Geschmack verursachenden Stoffe nicht von der Metalloberfläche beseitigen. Es gelingt jedoch unschwer, sie mit stark verdünnter Salzsäure oder starken Reduktionsmitteln, insbesondere naszierendem Wasserstoff (schwieriger durch scharfe Oxydation) zu zerstören und damit auch die Metalle wieder von Geruch und Geschmack frei zu machen. [A. 99.]

Beiträge zur Chemie der Stärke und anderer Polysaccharide.

Von Prof. KARL FREUDENBERG, Heidelberg.

(Eingeg. 2. Juni 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln, 25. Mai 1934.

Zu Beginn des Jahrhunderts hat *Schardinger* die Entdeckung gemacht, daß bei dem Abbau der Stärke mit dem von ihm aufgefundenen *Bacillus macerans* kristallisierte Dextrine entstehen, die mit Jod grünblaue bis braune Färbungen geben. Das am leichtesten lösliche hat er α -, ein schwerer lösliches β -Dextrin genannt. Einer in geringer Menge auftretenden, noch schwerer löslichen Fraktion hat er die Bezeichnung „Schlamm“ beigelegt. Diese Substanzen haben vor zehn Jahren in der Polysaccharidchemie viel Interesse gefunden, da man in ihnen Depolymerisationsprodukte und niedermolekulare Grundformen der Stärke zu erkennen glaubte. Inzwischen ist in der Polysaccharidchemie bekanntlich die Vorstellung von langen Ketten zur Anerkennung gekommen¹⁾, und es ist an der Zeit, die *Schardingerschen* Dextrine neu zu untersuchen.

Das Molekulargewicht der kristallisierten Dextrine von Schardinger.

Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Wasser oder Eisessig kommen nach den neueren Erfahrungen der Polysaccharidchemie nicht in Betracht. Dagegen ist die Mikromethode in Campher oder dem neuerdings empfohlenen Camphenilon²⁾ besser zu verwenden, da hier Störungen wie Kristallisationsverzögerung weit weniger in Betracht kommen, und man insbesondere

beim Camphenilon in der Lage ist, durch Abdunsten eines Teiles der Lösung miteingeführtes Wasser oder niedermolekulares Lösungsmittel zu entfernen. Zur Anwendung kamen die Acetate. α -Dextrin ist ein Gemisch von Kettenmolekülen mit 4 und 5 Glucoseeinheiten. Das β -Dextrin ist ebenfalls ein Gemisch, und zwar von etwas höheren Oligosacchariden. Für weitere Versuche wurde das Verfahren von *Brintzinger* gewählt³⁾, dessen Vorteil vor allem darin besteht, daß niedermolekulare Verunreinigungen weniger ins Gewicht fallen, da die Dialysiergeschwindigkeit des Hauptanteils durch eine geeichte Membran gemessen wird. Als solche diente Cellophan, zur Eichung wurden Mono- bis Tetrasaccharide herangezogen. Auch nach diesem Verfahren wurde für die Dextrine ein ansteigendes Molekulargewicht gefunden in Übereinstimmung mit den Bestimmungen in Campher und Camphenilon. Genaue Zahlen lassen sich nicht angeben, da die verschiedenen Dextrine Gemische von Molekülen ähnlicher Kettenlänge sind.

Kinetik des Abbaus.

Von den Dextrinen macht das β -Dextrin den Eindruck der größeren Einheitlichkeit; es wurde daher in erster Linie für die Messungen herangezogen. In 50%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso in $\frac{1}{2}$ normaler Säure bei 70° erfährt die an sich hohe Rechtsdrehung des β -Dextrins einen Anstieg, durchläuft ein flaches Maximum, um schließlich auf den Endwert abzusinken, der dem der Glucose gleichkommt. Während die abfallende Kurve in ihrem späteren Teil der Kurve der Stärke gleicht, überlagert sich ihr zu Anfang ein Drehungsanstieg. Man kann, natürlich nur näherungsweise, die Drehungskurve in zwei Drehungsvorgänge gliedern. Der langsam verlaufende Hauptvorgang besteht im Abfall von dem extrapolierten Anfangswert +185 auf den Endwert +52 der Glucose. Der zweite Vorgang besteht in einem rasch verlaufenden Drehungsanstieg, der bei dem gefundenen Ausgangspunkt +160°

¹⁾ Über die historische Entwicklung der Polysaccharidchemie und insbesondere die Begriffsbildung sind sehr viel irrtümliche Ansichten verbreitet. Ich beschränke mich hier auf die Bemerkung, daß 1921 die Vorstellung einer fortlaufenden Kette von Glucoseresten, die sämtlich nach dem Bindungsprinzip der Cellobiose verknüpft sind, entwickelt war. Die damals gegebene experimentelle Begründung hat sich späterhin als viel beweiskräftiger erwiesen, als ursprünglich angenommen wurde. Auch die Röntgenoptik hat bereits damals die durchlaufenden Ketten für möglich erklärt. Ich verweise auf die Darstellung S. 91 ff. meiner Schrift „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933. Unter Berufung auf diese Darstellung weise ich auch die Angriffe zurück, die K. Heß (Naturwiss. 22, 471 [1934]) gegen meine auf strukturelle Versuche gestützten Ansichten über die Cellulose richtet.

²⁾ J. Pirsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1694 [1933].

³⁾ Ebenda 65, 988 [1932]. Z. anorg. allg. Chem. 168, 150 [1927]; 196, 33 [1931].