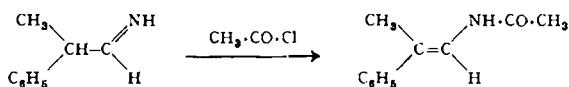


Molekularrefraktion 60,4% ergibt. In 10proz. Lösungen war die Übereinstimmung besser. So wurde das Gleichgewicht in Essigester-Lösung mit allen Methoden zu 77,8–77,9% gefunden.

Lösungsmittel beeinflussen die Lage des Gleichgewichts deutlich. Aceton zeigte den größten Enaminisierungs-Effekt. Das Gleichgewicht der Tautomeren ist außerdem von der angewandten Konzentration abhängig.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß auch Aldimine, wie das Hydratropa-aldimid, durch geeignete Lösungsmittel in die entspr. Enamine umgelagert werden können. W. Krabbe<sup>4)</sup> wies nach, daß Hydratropa-aldimid durch Acetylierung in Essigester in das N-Acetyl-β-methyl-β-phenyl-vinylamin übergeht.



Der Konstitutionswechsel tritt auch ohne chemische Umsetzung ein. So konnte aus Hydratropa-aldimid durch Umkristallisieren aus Essigester das tautomer β-Methyl-β-phenyl-vinylamin (Fp. 93°) erhalten werden. Die Rücklagerung des Enamins in das Imid erfolgt in Äther.

Zur Konstitutionsaufklärung des Enamins diente die Ozon-Spaltung, bei der Acetophenon und Formamid erhalten wurden. Ferner sprechen Molekularrefraktion und Raman-Spektrum für die angenommene Vinylamin-Struktur.

Das Stoffpaar Hydratropa-aldimid: β-Methyl-β-phenyl-vinylamin ist der erste Desmotropiefall, der auf dem Gebiet der Imid-Enamin-Tautomerie aufgefunden wurde. Er zeigt, daß auch die Aldimide den Enaminen tautomer sind, weshalb die Tautomerie, einem Vorschlag von W. Krabbe<sup>5)</sup> entsprechend, als Imid-Enamin-Tautomerie bezeichnet wurde.

E. SCHRATZ, Münster i.W.: *Die Ursachen der Gehaltsschwankungen bei Arzneimittelpflanzen und deren züchterische Bedeutung.*

Der Wirkstoffgehalt der Arzneipflanzen ist ständigen Änderungen unterworfen. Verantwortlich für den Ausbildungsgrad der Wirkstoffe sind A) die genetische Konstitution des Individuums, B) der entwicklungsphysiologische Zustand, C) die Umwelt (klimatische und edaphische Faktoren). Während A die Grenzen des Ausbildungsgrades von vornherein festlegt, B die Bildung und Ansammlung der Wirkstoffe entsprechend dem Entwicklungszustand des Individuums bestimmt, bewirkt C fortwährende Abweichungen von dem durch A und B festgelegten regelmäßigen Gang. Gelegentliche Gehaltsbestimmungen ergeben somit nur Zufallswerte, die eine Charakterisierung verschiedener Rassen nicht zulassen.

Aufgabe ist es, die den Züchter allein interessierende genotypische Eigenart eines vorliegenden Pflanzenmaterials festzustellen. Sie wurde zu beantworten versucht zunächst hinsichtlich des Gehaltes an ätherischem Öl. Als Grundlage dienen im Laufe des Jahres durchgeführt ungefähr 6000 Bestimmungen an Einzelindividuen verschiedener Rassen und Arten.

An zahlreichen Variationskurven werden die Verhältnisse erörtert. Zunächst werden die Modifikationskurven einiger Populationen besprochen. Weiteren Einblick erhält man durch die variabilitiesstatistische Bearbeitung verschiedener Klone. Ihre Variabilität ist allein auf die Wirkung von B und C zurückzuführen, wobei C die ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Das Gesamtbild solcher Kurven ist gleich dem einer Population, jedoch ist die Streuung entspr. der genetischen Geichartigkeit des Materials bedeutend eingeengt. Die variabilitiesstatistische Untersuchung verschiedener Klone zur gleichen Zeit (also unter gleicher Wirkung der Gruppe C und gleicher Klone zu verschiedenen Zeiten läßt weitere Erkenntnisse zu. Verschiedene Klone oder Rassen reagieren auf Veränderungen der Umweltbedingungen zwar gleichsinnig, aber in verschiedenem Grade.

Es lassen sich daher für verschiedene Rassen oder Klone keine charakteristischen Verhältniszahlen für einen bestimmten Inhaltsstoff angeben, da diese infolge der genetisch festgelegten verschiedenen Reaktionsfähigkeit auf die Umweltbedingungen in verschiedenem Grade abgeändert werden. Jedoch wird die Reihenfolge bestimmter Rassen bezüglich ihres Gehaltes in allen Fällen beibehalten.

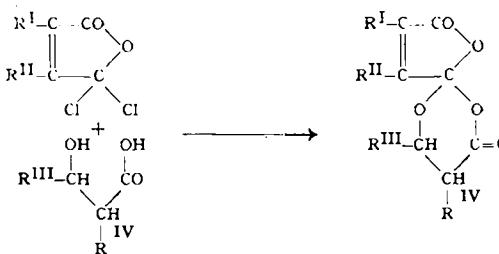
W. SALZER, Elberfeld: *Chemoprophylaxe der Malaria<sup>6)</sup>.*

Vortr. gab einen Überblick über die Vorstellungen, die heute über die Entwicklung der Sporoziten außerhalb der Erythrozythen bestehen (sog. E-Formen = exo-erythrozyäre Formen). Ein Kausalprophylaktikum der Malaria ist ein Stoff, der nach einer Sporoziteninfektion das Auftreten von Parasiten im Blut verhindert, und zwar infolge einer Einwirkung auf die E-Formen.

Die Verhältnisse bei 4-Oxy-chinaldin-Derivaten, die vom Vortr. zusammen mit Andersag und Timmner eingehend untersucht worden sind, wurden geschildert. An derartigen Verbindungen haben Kikuhi und Mudrow-Reichenow im Vogeltest besonders hervorstechende Wirkungen auf die E-Formen gesehen, Wirkungen, die sich beim malariakranken Menschen allerdings nicht reproduzierten ließen. Die Gründe sind noch nicht aufgeklärt. Im Zusammenhang mit der Wirkung dieser Verbindungsklasse stehen sicher Tetrahydroacridone mit Malariaaktivität und vielleicht auch die von L. Fieser und Mitarbeitern sehr eingehend untersuchten 2-Oxy-naphthochinone, die in mancher Beziehung analoge Verhältnisse in der Beziehung von Konstitution und Wirksamkeit aufweisen.

P. HAGEDORN, Münster i.W.: *Über den Nachweis von β-Oxysäuren und α,β-Dicarbonsäuren.*

Ausgehend von der durch H. P. Kauermann<sup>7)</sup> beschriebenen Umsetzung von 1 Mol α,β-Dicarbonsäurechloriden mit 1 Mol Salicylsäure zu „Äther-Ester“ wurde gefunden, daß die gleiche Reaktion auch auf aliphatische β-Oxysäuren übertragen werden kann. Die Umsetzung erfolgt allgemein nach:



Es wurde deshalb weiter geprüft, ob die angegebene Reaktion für β-Oxysäuren spezifisch ist. Hierbei reagieren aber die ebenfalls möglicherweise „Äther-Ester“ bildenden α-Oxysäuren mit α,β-Dicarbonsäurechloriden zu symmetrischen Diestern. Desgleichen war die Reaktion auch für α,β-Dicarbonsäurechloride spezifisch, so daß die Umsetzung als eine Nachweismethode für β-Oxysäuren und α,β-Dicarbonsäuren angesehen werden kann. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl identifizieren. Die Stabilität der Produkte wird erhöht, wenn eine der beiden Komponenten aromatisch ist. Der gleiche Reaktionsverlauf unter Bildung von „Iminoätherestern“ konnte auch bei der Umsetzung von o-Aminosäuren mit α,β-Dicarbonsäurechloriden beobachtet werden, dagegen konnte bei Verwendung von o-Oxysulfonsäuren ein Ringschluß bisher nicht erreicht werden.

Die Umsetzung von Dinatriumsalicylat mit Phosgen führt zu dem schon von Tschitschibabin erwähnten Benzodioxandion. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt jedoch nach Umkristallisieren aus Äther 30° über dem angegebenen. Im Schmelzpunkt erfolgt Zersetzung unter Bildung eines polymeren Salicylsäure-Derivates und CO<sub>2</sub>. Die polymere Verbindung erstarrt beim Erkalten glasartig und läßt sich mit NaOH zu Natriumsalicylat verseifen. Bei rascher Destillation erfolgt Umlagerung zum Disalicylid unter gleichzeitiger Bildung von Xanthon.

W. AWE, Braunschweig: *Über den Nachweis des Papaverins als Coryn-Salz und des zweibindigen Schwefels in S-Heterocyclen.*

Papaverin läßt sich nach Hörllein mit Sulfoessigsäure in einen gelben Farbstoff (Coralyd) überführen, dessen Konstitution nach W. Schneider als quartäres Hexadehydroberbiniumsalz zu definieren ist. Der Farbstoff fluoresziert so lebhaft, daß der Nachweis selbst mit 1 mg Papaverinbase oder Salz gelingt, wenn man mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Mit UV-Lampe kann man den Nachweis noch mit wenigen γ-Papaverin führen. Die Reaktion ist für Papaverin und andere Äther des Protopapaverins spezifisch.

Die Umsetzung zwischen Jod und Natriumazid:



verläuft unmeßbar langsam, wird aber nach Raschig durch S<sup>2-</sup> spontan ausgelöst. Dazu reicht selbst eine Konzentration von Schwefel-Ionen aus, wie sie Quecksilber-(II)-sulfid liefert, dessen Löslichkeitsprodukt 3·10<sup>-54</sup> beträgt.

Wie Versuche zeigen, vermögen nicht nur organische Schwefel-Verbindungen mit den Atomgruppierungen –C–S–H, >C=S, >C–S–S–C<, wie bekannt war, sondern auch Thioäther (Methionin) und S-Heterocyclen die Reaktion zu katalysieren. Wesentlich scheinen eine gewisse Wasserlöslichkeit und möglicherweise auch eine bestimmte Konfiguration zu sein, da wasserlösliche Thiazol-Verbindungen am wirksamsten sind, aber auch nicht spontan reagieren, sondern verzögert wirken. Diese verzögerte Wirkung, die aber auch nach weitgehender Reinigung der Verbindungen wahrnehmbar ist, schließt die Möglichkeit aus, daß die katalytische Wirksamkeit auf Verunreinigungen beruhen könnte. Die Reaktion wird an einigen Arzneimitteln wie dem Sulfathioharnstoff Badional, dem Sulfathiazol (Cibazol, Eleudron), dem Vitamin B<sub>1</sub> und dem Methionin (Thiomedon) demonstriert. Als Reagenz dient 1/1000 n-Jodlösung mit Zusatz von einem wenig Natriumazid.

K. [VB 211]

## 5. Wissenschaftliche Tagung des Instituts für Lebensmitteltechnologie\*)

München, vom 14.-17. Juni 1950

Nach der Begrüßung der Teilnehmer durch den Institutsleiter, Doz. Dr. R. Heiss, eröffnete der Bayerische Staatsminister für Unterricht und Kultus, Dr. Dr. A. Hundhammer die Tagung und wies besonders auf die Bedeutung der Gemeinschaftsforschung hin.

H. D. CREMER, Mainz: *Einfluß von Verarbeitung und Konserverung auf Bekömmlichkeit und Nährwert von Nahrungsmitteln.*

Für die oft bei der Erhitzung und Lagerung auftretende Bräunung von Lebensmitteln ist die Maillard-Reaktion verantwortlich, die in einer Verbindung reduzierender Zucker mit Eiweiß besteht. Sie ist abhängig von Zucker-Art, Temperatur, Wassergehalt und pH-Wert und kann durch SO<sub>2</sub> unterdrückt werden. Zweckmäßig hergestellte Konserven sind häufig

<sup>4)</sup> Ebenda 74, 1906 [1941].

<sup>5)</sup> Ebenda 74, 1892 [1941].

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 49 [1949]; 60, 248, 256 [1948].

<sup>7)</sup> Ber. dtsc. chem. Ges. 55, 282 [1922]; ebenda 56, 2508 [1923].

<sup>8)</sup> Vgl. auch die Vortragsberichte in Chem.-Ing.-Technik (im Druck).

„frischen“ Lebensmitteln überlegen, da diese auf dem Weg von der Ernte zum Verbraucher Abbauvorgängen unterworfen sind. Ziel der Haltbarmachung ist, die Nahrungsmittel gegen äußeren Mikroorganismenbefall jeder Art zu schützen und die in den Lebensmitteln enthaltenen Fermente, sofern sie einen unerwünschten Abbau von Nährstoffen herbeiführen, zu inaktivieren. Bei Konservierungsmitteln ist darauf zu achten, daß weder sie selbst noch irgendwelche, durch ihre Einwirkung auf das Lebensmittel entstandene Stoffe den Verbraucher gefährden. Sauerstoff, Kupfer-Spuren und zu lange und zu hohe Erhitzung führen zu Vitaminverlusten, wie an Tomaten dargelegt wurde. Nährstoff- und Vitaminverluste beim Blanchieren, Sterilisieren, Rösten und Lagern wurden erläutert. Hitzebehandlung kann zu Wertverminderung oder zu Wert erhöhung führen. So kann der Nahrungswert von Proteinen in Fleischkonserven bis auf 20% ihres ursprünglichen Wertes abnehmen, ohne daß chemische Veränderungen wahrgenommen sind, während andererseits, z. B. bei Soja durch Inaktivierung des Trypsin-Inhibitors die Verdaulichkeit und damit der Wert des Eiweißes erhöht wird. Auch bei Hefe und Fischen kann der Vitamin-B-Gehalt erst nach vorhergegangener Erhitzung voll ausgenutzt werden. Bei Vollkornbrot ist es wichtig, durch geeignete pH-Führung des Teiges die Spaltung des Phytins durch Phytase zu steuern. Das im Vollkorn enthaltene Phytoin bindet einen Teil vom Calcium der Nahrung und macht es unresorbierbar.

*R. GISTL, München: Mikrobiologische Fragen bei der Obstverwertung.*

Mikroorganismen begleiten das Gut von der Blüte über Reife, Transport und Lagerung bis zum fertigen Nahrungsmittel. Einwandfreie Produkte kann man nur erwarten, wenn dieser Weg genau überwacht wird. Finden sich im fertigen Produkt, z. B. Apfelkompott, bei der mikroskopischen Betrachtung neben normalen Parenchymzellen auch verfärbte Klumpen, so weist dies auf Druckstellen des verwendeten Obstes hin, Stärkekörper deuten auf unreifes Obst, Pilzhypfen auf nicht einwandfreies Obst hin. Farblose Hyphen gebn' verdorbene Ware an.

Vortr. hat jahrelang die Einführen aus dem Süden und Südosten untersucht. In der Regel waren es Hefen, die auf dem Obst gefunden wurden. Die Einführen waren selten ganz einwandfrei, doch spielt die mengenmäßige Anhäufung lebender Hefen in der Pulpe eine große Rolle. Finden sich obendrein noch viele Arten lebender und gehemmter Hefen, dann muß man das Material zur Marmeladenherstellung ablehnen und es anderen Verwendungszwecken, wie z. B. der Vergärung, zuführen.

*L. SCHACHINGER, München: Osmotischer Druck und Mikroorganismenwachstum auf Lebensmitteln.*

Einleitend wurde auf den osmotischen Druck von Lösungen verschiedener Zuckerarten und auf dessen Zusammenhang mit der Dampfdruckerniedrigung eingegangen. Dabei wurde gezeigt, daß bei der Inversion osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung steigen; die hierfür berechneten theoretischen Kurven wurden durch Versuchsergebnisse mit Zuckerslösungen und Obstsaften belegt. An der Wirkung hochkonz. Zuckerslösungen auf Hefe wurde bewiesen, daß diese nicht von der absoluten Konzentration, sondern von dem osmotischen Wert der Zuckerslösungen abhängt. Die Hemmung der Gärung wurde in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt. Für Bäckerhefe wurde 100 proz. Hemmung in einer 47 proz. Glucose- bzw. Fructose- und bei einer 60 proz. Saccharose-Lösung gefunden, entspr. einer relativen Feuchtigkeit von 90% und einem osmotischen Druck von 125 at. Bei osmophilen Hefearten ist diese Grenze zu viel höheren Grenzen verschoben, doch zeigen sie prinzipiell dasselbe Verhalten. — Aus den Untersuchungen geht hervor, daß man durch Ersatz von Disacchariden durch Monosaccharide der Grenze der Selbsthaltbarkeit näherkommen kann, wobei man entspr. dem Löslichkeitsdiagramm der einzelnen Komponenten in erster Linie Gemische von Mono- und Disacchariden in Betracht ziehen wird.

*M. LUBIENIECKA – v. SCHELHORN, München: Wirkungsbereich und Anwendungsmöglichkeiten altbekannter und neuerer Konservierungsmittel.*

Bei Konservierungsmitteln von Salz- bzw. Säure-Charakter ist nur der jeweils von der H-Ionen-Konzentration des Systems Substrat + Konservierungsmittel und der Dissoziationskonstante der betr. Säure abhängige Anteil an undissoziierter Säure mikrobiologisch wirksam. Es wurden die entspr. Verhältnisse und daraus der Anwendungsbereich für die folgenden Konservierungsmitteln zugrunde liegenden Säuren besprochen: Salicylsäure, Ameisensäure, Parachlorbenzoësäure, Benzoësäure, Propionsäure. Salicylsäure ist dabei die stärkst dissozierte Säure; am wenigsten pH-abhängig in der Wirkung ist die Propionsäure. Selbstverständlich ist aber auch eine spezifische Wirksamkeit möglich, insoffern, als die tiefere Ursache der Wirkung der Konservierungsmittel beeinträchtigungen des Enzymhaushaltes darstellen und dieser bei den einzelnen Mikroorganismengruppen verschieden sein kann. Auch die Frage der Kombination von Konservierungsmitteln ist nur unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse zu lösen.

Die Praxis sucht nach neuen Konservierungsmitteln für neutral reagierende Lebensmittel, so z. B. nach Konservierungsmitteln für Schmelzkäse zur Unterdrückung von sporenbildenden Bakterien und nach mikrobiologisch wirksamen Zusätzen zu Eis für den Fischtransport. — Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Verwendung von Antivitaminen und Antibiotics für Zwecke der Konservierung von Lebensmitteln, teilweise in Kombination mit thermischen Verfahren, wurden aus USA berichtet.

*B. HOTTESTROTH, München: Einfluß der Lagerung von Obsthalbfabrikaten auf die Qualität der Marmeladen.*

Die Auswirkungen der verschiedenen Lagerungsmethoden sind nicht bei allen Früchten gleich. Für die Gelierzähigkeit ist die Lagerung in schwefliger Säure nicht in allen Fällen so nachteilig, wie oft angenommen wird. Die Früchte sind dieser Methode gegenüber, wie bereits von Morris festgestellt wurde, in zwei Klassen einzuteilen. Die einen verlieren bei Rohlagerung in schwefliger Säure ihre Gelierzähigkeit nach kurzer Zeit völlig (z. B. Stachelbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren), zeigen aber meist einen Anstieg der Gelierzähigkeit, wenn sie nach kurzer Erhitzung mit schwefliger Säure konserviert wurden. Die zweite Klasse verliert auch bei Rohlagerung in schwefliger Säure ihre Gelierzähigkeit nicht (Äpfel, Pfirsiche, Aprikosen, Erdbeeren). Die Gefrierlagerung nach kurzer Hitzebehandlung des Halbfabrikates gibt in Bezug auf die Gelierzähigkeit meist mittlere Werte. Ausgesprochen schlecht wirkt sich die Lagerung in Benzoesäure auf die Gelierzähigkeit aus.

In Bezug auf den Geschmack ergibt die Gefrierlagerung stets erheblich bessere Resultate als die Lagerung in schwefliger Säure, welche den Marmeladen einen kratzenden Nachgeschmack verleiht. Ausgenommen hiervon sind Aprikosen, welche bei der Gefrierlagerung wahrscheinlich durch oxydative Veränderungen leicht einen überreifen Lagergeschmack annehmen. Lagerung in Benzoesäure setzt den Geschmack der Marmeladen bedeutend herab.

Die Farberhaltung ist bei roten Früchten, wie Himbeeren, Johannisbeeren und Erdbeeren, bei der Gefrierlagerung der Halbfabrikate am besten. Bei Aprikosen wird die geringe Aufhellung durch schweflige Säure nicht als störend empfunden, bei Äpfeln wird sie als vorteilhaft bewertet.

Der Vitamin-C-Gehalt wird bei der Gefrierlagerung weitgehend bewahrt, während er durch SO<sub>2</sub>-Lagerung innerhalb 12 Monaten verloren geht.

Mit Ausnahme von Aprikosen und Äpfeln, bei welchen die Lagerung in schwefliger Säure günstig bzw. angängig ist, zeigt sich bei allen anderen geprüften Früchten der große Vorzug der Gefrierlagerung gegenüber den anderen Konservierungsmethoden, da die geschmacklichen und biologischen Voraussetzungen für die Güte der Marmeladen hierbei weit besser erfüllt werden.

*R. HEISS, München: Einige Beobachtungen bei der Herstellung von Hafererzeugnissen.*

Das Präparieren von Hafer ist ein Verfahren, welches verschiedene Veränderungen auslöst und unterschiedliche Zwecke verfolgt: Es soll erreicht werden, daß bei Anwendung des trockenen Verfahrens das Schälen erleichtert wird, daß das Enderzeugnis einen leichten Süßgeschmack annimmt und gleichzeitig das Auftreten von Bitterstoffen bei der Lagerung vermieden wird. In gewissen Grenzen will man auch Kochgeschwindigkeit und Dickungsvermögen beeinflussen. Da die gleichzeitige optimale Erfüllung aller dieser Forderungen in einem einzigen Apparat Schwierigkeiten bereitet, erwies sich ein Studium der Einzelvorgänge als erforderlich. Messungen im Barcroft-Warburg-Apparat zeigten, daß die Induktionsperiode bei Fett aus Rohhafer erheblich kürzer ist als bei Fett aus präpariertem Hafer, d. h. daß die Sauerstoff-Aufnahme durch einen bei der Präparierung ablaufenden chemischen bzw. kolloid-chemischen Prozeß, wobei vermutlich Antioxydantien neu gebildet werden, verzögert wird. Untersuchungen über die Volumenkontraktion von Hafermehl, abhängig von der Präparierzeit, ergaben, daß schlagartig strukturelle Veränderungen einsetzen; vermutlich werden Protein-Komponenten entknäult und aufgelockert. Auf jeden Fall werden ausgeprägt hydrolyzable Gruppen an die äußere Oberfläche der Moleküle gebracht. Ein wesentliches Aufspalten in kleinere Einheiten, das durch das Maximum der Spreitung deutlich gemacht wird, tritt aber erst nach längeren Erhitzungszeiten auf. Weitere Versuche befaßten sich mit der Steuerung der geschmacklichen Veränderungen und mit dem Phytin-Gehalt von Hafererzeugnissen.

*A. PURR, München: Über die Bestimmung des Säuregrades in Mehlen verschiedener Herkunft.*

Das Verfahren, das eine Spezifizierung der Angaben hinsichtlich des protein-, fett- und phosphat-anteiligen Säurebindungsvermögens in Mehlen erlaubt, zerfällt im Prinzip in:

- 1) Bestimmung der Gesamtacidität; Titrationsverfahren nach Sörensen (alkalische Formoltitration); Titrationspunkt  $p_H = 9,35$ .
- 2) Bestimmung der Proteinacidität; ermittelt aus
  - a) der Gesamtbasicität; Titrationsverfahren nach Linderström-Lang (säure Titration in 90 proz. Aceton); Titrationspunkt  $p_H = 2,15$ ;
  - b) der Restbasicität; Rücktitration der Probe unter Ziffer 1; saure Formoltitration; Titrationspunkt  $p_H = 3,4$ ;
  - c) Berechnung der Proteinacidität aus der Differenz der Gesamtbasicität – Restbasicität.

Die Genauigkeit und die Grenze der Anwendbarkeit des entwickelten Arbeitsverfahrens zur Bestimmung der Proteinacidität von Mehlen hängt von verschiedenen Faktoren ab, die sich aus den allgem. Gesichtspunkten über das Wesen der acidimetrischen Stufentitration ergeben<sup>1)</sup>.
- 3) Schnellbestimmung der freien Fettsäuren durch eine Schüttelextraktion mit Petroläther in einem für diesen Zweck besonders entwickelten Schütteltrichter.
- 4) Bestimmung des wahren Säuregrades = Fett- und Phosphatacidität ergibt sich aus der Differenz Gesamtacidität – Proteinacidität.
- 5) Bestimmung der Phosphatacidität aus der Differenz Gesamtacidität – (Proteinacidität + Fettacidität).

Als Maß für die verbrauchte Menge an Säure wird – da das Verfahren Mehlausfällungen verwendet – die „Säuregrad-Einheit“ (Sgrd.-E)

<sup>1)</sup> Einzelheiten in Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschg., im Druck.

vorgeschlagen: Sie liegt vor, wenn sich unter den festgelegten Bedingungen ein Verbrauch von 1.0 cm<sup>3</sup> Normallauge für 50 g Mehl ergibt; die Anzahl der verbrauchten cm<sup>3</sup> n/10 Lauge gibt also zugleich die Anzahl der Säuregrad-Einheiten in 5 g Mehl an.

Als Maß der Verderbtheit wird Säuregrad-Wert (Sgrd.-W.) vorgeschlagen, welcher die Anzahl der Säuregrad-Einheiten in 50 g Mehl zum Zeitpunkt der ersten organoleptisch und backtechnisch feststellbaren Qualitätsveränderungen angibt; die zwischenliegenden Säuregrad-Werte geben ein Maß für den Verlauf des Verderbes und erlauben zuweilen, sich ein Urteil über den geeigneten Lagerungszustand eines Mehles zu bilden.

Die nach diesem Arbeitsverfahren mit Mehlen verschiedenster Herkunft erhaltenen Ergebnisse ergaben, daß die Zunahme des Säuregrades im Verlauf der Alterung der Mehle in erster Linie auf die aus dem Neutralfett abgespaltenen freien Fettsäuren und im geringeren Maße auf die Abspaltung saurer Phosphate zurückzuführen ist. Die Proteinacidität verändert sich hierbei unwesentlich.

M. LUBIENIECKA – v. SCHELHORN, München: Über  
keimhemmende Papiere.

Vortr. berichtet über Papiere, die als Einwickler oder Deckblätter, Lebensmittel vor mikrobiologischem Verderb schützen sollen. Ein Teil ihrer Wirkung beruht auf Ausschluß von Sauerstoff und Regulierung des Wassergehaltes der Lebensmittel, wobei das Papier teils trockene Lebensmittel vor Wasseraufnahme schützen, teils bei wasserhaltigen Lebensmitteln infolge seiner Wasserdampfdurchlässigkeit die Ausbildung einer wasserarmen Randschicht begünstigen soll. Bei der chemischen Imprägnierung derartiger Papiere sind bes. die Anpassung der Zusammensetzung an die zu schützenden Substrate, Gesundheitsunschädlichkeit und leichte Durchführbarkeit der Imprägnierung zu berücksichtigen.

G.-H. [VB 219]

## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure

Hauptversammlung Konstanz 27.–30. Juni 1950<sup>1)</sup>.

R. O. H. RUNKEL, Reinbeck: Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Holzplastizierung.

Durch Erhitzen mit oder ohne gleichzeitige Druckeinwirkung läßt sich Holz plastizieren. Die dadurch erreichte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Verhütung oder Verminderung von Formänderungen durch Quellen usw., ist für viele Verwendungszwecke von größter Bedeutung. Auch ergeben sich so Verwertungsmöglichkeiten für Holz-Abfälle. Es handelt sich nicht nur um eine Verformung des Lignins der Mittellamelle, sondern — wie Vortr. fand — erleiden auch die Pentosane und Polyuronide chemische Veränderungen, so daß die Außenschicht der Zellwand ebenfalls von dem Plastizierungsprozeß erfaßt wird, wobei die hydrolysierende Wirkung des Wassers besonders beachtet werden muß. Die pentosan- und polyuronid-reichen Laubhölzer lassen sich leichter verformen als die daran ärmeren Nadelhölzer. Bei richtiger Wahl der Bedingungen können Holz oder Holz-Abfälle ohne Bindemittelzusatz in Kunststoffe verwandelt werden.

A. FREY-WYSSLING, Zürich: Die Elektronenmikroskopie der Cellulose.

In zahlreichen Lichtbildern wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Cellulosefasern verschiedener Herkünfte gezeigt. Das Schrägbeschattungsverfahren mit Metaldämpfen läßt die Strukturen außerordentlich deutlich hervortreten. Während die Sekundärwand aller natürlichen Cellulosefasern in Faserlängsrichtung verlaufende Fibrillen zeigt, bilden die Primärwände ein Netzwerk ineinander verschlungener Fibrillenstränge. Ein Schema für den Faseraufbau wurde aus den jetzt vorliegenden Erkenntnissen entwickelt. Querstrukturen, wie sie von amerikanischen Autoren gefunden wurden, konnten nicht festgestellt werden. Offenbar sind sie durch die angewandte Präparationstechnik entstanden. Auch bei Viskosefasern läßt sich eine Längs-Orientierung erkennen.

Aussprache:

F. Schütz, Lülsdorf: Was kann die Elektronenmikroskopie über das Vorkommen der einzelnen Komponenten in den Zellwänden aussagen sowie über etwaige Veränderungen, die mit dem Lignin bei der Isolierung vor sich gehen? G. Jayme, Darmstadt: Ist die Primärwand der Fichtenholzfasern ebenso gebaut, wie bei den vorgeführten Fasern, und geht sie beim Sulfatzellstoff-Ausschluß in Lösung? Die gezeigten Bilder der Viskosefaser deuten daraufhin, daß bei Viskoseproben keine molekulardispersre Auflösung eintritt, so daß die Faserstruktur des Ausgangsprodukts teilweise erhalten bleibt. Das gezeigte Schema gibt keinen Hinweis darauf, wie bei der Hydrolyse die Querspaltung der Faser eintritt. Sie müßte durch alternierende Anordnung von kristallinen und parakristallinen Anteilen in der Faserlängsrichtung hervorgerufen sein. W. Klauditz, Braunschweig: Wie lang sind die Micellarstränge und bestehen Querverbindungen? K. Freudenberg, Heidelberg: Das Schema des Vortr. läßt die Hohlräume der Faser erkennen, in denen die Ablagerung des Lignins angenommen werden muß. R. Bartunek, Oberbruch: Kann die Außenschicht der Sekundärwand eine ähnliche Struktur zeigen wie die Primärwand und können diese in gebleichten Zellstoffen noch erhalten sein? Vortr.: Bis jetzt wurde erst eine Viskose-Art untersucht. Der Aufbau ist ein grundsätzlich anderer als bei gewachsenen Fasern, doch können endgültige Schlüsse noch nicht gezogen werden. Für Querstrukturen ergaben sich bei richtiger Präparation keine Hinweise. Die Anordnung der kristallinen und parakristallinen Bereiche kann auf Grund der gezeigten Bilder nicht entschieden werden. Die Primärwände können bei ungenügendem Ausschluß erhalten bleiben. Der seitliche Zusammenhang der Micellarstränge wird durch Wasserstoff-Bindungen bedingt.

<sup>1)</sup> S. auch Chem.-Ing.-Technik (im Druck).

E. HÄGLUND, Stockholm: Neuere Ergebnisse der Chemie des Sulfat- und Sulfat-Kochprozesses.

Die Farbreaktionen des Holzes sind auf die Coniferylaldehyd-Reste im Lignin zurückzuführen. Beim Sulfat-Ausschluß wird dieses zunächst in die feste Ligninsulfinsäure überführt. Die Auflösung dieser Säure in der zweiten Phase des Ausschlusses stellt eine durch H-Ionen bewirkte Hydrolyse dar. Die der Sulfitierung des Lignins zugrunde liegenden Reaktionen wurden besprochen. Eine wichtige Rolle im Zellstoffprozeß spielen ferner die durch Einwirkung der Sulfatkochsäure entstehenden Zuckerbisulfat-Verbindungen. Beim Sulfat-Ausschluß hat der Sulfid-Gehalt der Kochlauge einen großen Einfluß auf die Lignin-Herauslösung und die Qualität der erkochten Zellstoffe. Die damit zusammenhängenden Reaktionen wurden erörtert.

A. v. WACEK, Graz: Über die Bindung der Lignin-Kohlenhydrate.

Zahlreiche Gründe sprechen für die Annahme von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen. Bei der Untersuchung einer vom Kongo stammenden Holzart (*Entandrophragma utile*) konnte ein methoxyl-haltiger Stein gefaßt werden, der bei der Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht in den Lignin-Anteil überging. Aus dem Holocellulose-Anteil wurde er nach einer Natronlauge-Behandlung gewonnen. Er enthielt keine Kohlenhydrate, sondern stellte eine Säure mit 54% C-Gehalt dar. Wahrscheinlich enthält diese einen Cumaron-Ring. Auch aus Fichtenholz konnte eine ähnliche Substanz mit etwas geringerem Methoxyl-Gehalt gewonnen werden. Oxydation mit Peressigsäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur führte zu Vanillin bzw. Syringa-Aldehyd. An dem Lignin-Charakter kann also kein Zweifel sein. Damit ist der gesamte Methoxyl-Gehalt der Hölzer untergebracht und das Vorkommen methoxylierter Zucker demnach unwahrscheinlich. Die Bindung an Kohlenhydrate geht vermutlich über eine Acetalisierung.

Aussprache:

A. Ogait, Aschaffenburg: Ich fand 1944, daß durch Peressigsäure bei 60–70° Lignin und ein Teil der Kohlenhydrate gelöst werden. Die Arbeit wurde durch Poljak veröffentlicht<sup>2)</sup>. K. Freudenberg, Heidelberg: Auch Perjodsäure löst Lignin. Cumaron-Ringe im Lignin sind möglich. Vortr.: Die Arbeit von Poljak enthält nur allgemeine Angaben.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: Natürliches und künstliches Lignin.

Künstliches Lignin kann hergestellt werden durch enzymatische Dehydrierung von Coniferylalkohol (I). Es bildet sich ein Dehydrierungspolymerisat (II). Dieses ist identisch mit dem natürlichen Lignin, wenn I bei pH 7 und 37° C vorbehandelt wurde<sup>3)</sup>. Dabei tritt bereits eine unmittelbare Polymerisation des I ein. Dieser Vorgang wirkt bei der Lignin-Bildung zusammen mit der Polymerisation der Dehydrierungsprodukte, für die verschiedene Möglichkeiten bestehen. Dieses künstliche Lignin stimmt mit dem natürlichen Lignin, wie es nach Brauns durch Aceton-Extraktion des Holzes gewonnen werden kann, überein (bis auf das Fehlen von tertiärem Hydroxyl bei Braunschem Lignin). Die Übereinstimmung ergibt sich nicht nur aus den verhältnismäßig unspezifischen Ultraviolettspektren, sondern vor allem aus den Ultrarot-Spektren.

Dieselbe Übereinstimmung findet man bei den echten und aus II hergestellten Ligninsulfinsäuren und Methyl-Ligninen. Diese lassen sich durch Behandeln von methyliertem Holz mit Ameisensäure und Acetylchlorid gewinnen. Wird II der gleichen Säure-Behandlung unterworfen wie das Cuproxamllignin (III) bei dessen Darstellung, so entsteht ein Produkt mit allen Eigenschaften des III. Das künstliche Lignin hat ein Molekulargewicht von etwa 800 (Polymerisationsgrad 4–5).

Aussprache:

A. von Wacek, Graz: Mit II hat man ein Präparat in Händen, das beim Sulfat-Ausschluß ein sauberes und gleichmäßiges Produkt liefert. Vortr.: Bei langsamem Erhitzen werden 95% gelöst. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung. G. Jayme, Darmstadt: Das Lignin dient im Holz zur Versteifung. Wie verträgt sich das mit dem niedrigen Molekulargewicht? Vortr.: Das ist möglich. Vielleicht findet auch eine Einpolymerisation von Kohlenhydraten bei der Lignin-Bildung statt oder es handelt sich nur um ein Ausgießen von Hohlräumen. Frey-Wyssling, Zürich: Wenn man bedenkt, daß die Faser auch Mineralstoffe eingebettet enthält, so bleiben keine Räumreserven für Lignin im Faserinneren mehr. E. Häglund, Stockholm: Auch das mit H<sub>2</sub>S bei 100° gewonnene Lignin hat ein Molekulargewicht von 800.

G. JAYME, Darmstadt: Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen.

Für die Unterschiede in den Eigenschaften von Sulfit- und Sulfatzellstoffen (z. B. geringere Durchreißfestigkeit und Hitzebeständigkeit der ersteren) fehlte bis jetzt eine Erklärung. Auf Grund verschiedener Ergebnisse wird diese in einer unterschiedlichen Verteilung des Lignins und der Hemicellulosen in der Faserwand gefunden. Bei Sulfatzellstoffen sind diese in den äußeren Schichten der Faser angereichert, während sie bei den Sulfatzellstoffen gleichmäßig über die Zellwand verteilt sind. Daraus ergeben sich auch Unterschiede in der Kettenlängenverteilung bei den beiden Zellstoff-Arten. Beides führt dazu, daß die bei der mechanischen Behandlung während der Papierherstellung gebildeten Fibrillen bei den Sulfatzellstoffen mehr Hemicellulosen und (bei ungebleichten Stoffen) auch mehr Lignin sowie Celluloseketten niedrigeren Polymerisationsgrades enthalten als bei den Sulfatzellstoffen. Bei chemischen Umsetzungen äußern sich diese Unterschiede entsprechend.

Aussprache:

Th. Höppner, Aschaffenburg: Wie ist das Lignin bei vorhydrolysiertem Holz verteilt? Vortr.: Die Vorhydrolyse verändert die Lignin-Verteilung bei Sulfatzellstoffen nicht. Die höhere Festigkeit von Zellwollen aus Sulfatzellstoffen ist auf deren gleichmäßige Kettenlängenverteilung zurückzuführen. H. Haas, Mannheim-Waldhof: Die verschiedene Verteilung des

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 60, 45 [1948].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 228, 325 [1949].