

Getreidechemikertagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

Detmold, 27.—29. Mai 1953

H. M. R. HINTZER, Wageningen (Holland): *Die Bestimmung des Cystein-Cystin-Verhältnisses in Weizenmehl und seine Bedeutung für die Backfähigkeit.*

Im Weizenprotein, wie auch im Weizenmehl-Teig ist ein bestimmtes Verhältnis von freien SH-Gruppen zu Disulfid-Bindungen vorhanden, dem besondere Bedeutung für die Backfähigkeit zugeschrieben wird. Die SH-Gruppen entstammen dem Cystein des Weizeneiweißes. Durch Mehlbehandlungsmittel wie KBrO_3 oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wird das Gleichgewicht zum Disulfid verschoben. Der Mechanismus der Verschiebung ist noch nicht gesichert. Vortr. hat eine Methode entwickelt um das Cystein/Cystin-Verhältnis im Klebereiweiß zuverlässig zu bestimmen. Es ist eine Kombination der polarographischen Bestimmung der SH-Gruppen direkt im Eiweiß in Gegenwart von NH_3 und Kobalt-Ionen und einer Gesamtbestimmung von Cystein und Cystin im Hydrolysat.

Da außer dem Klebereiweiß auch das wasserlösliche Eiweiß von Bedeutung für die Teigbeschaffenheit ist, wurde außerdem in wässrigen Mehlauszügen das Redoxpotential bestimmt. Vortr. ging dabei von der Vorstellung aus, daß zwischen der Lage des Potentials und der Empfindlichkeit des Mehles für oxydierende und reduzierende Substanzen eine Beziehung besteht und daß aus der polarographischen Bestimmung des Cystein/Cystin-Verhältnisses und dem Redoxpotential Schlüsse über die zu erwartende Backfähigkeit beziehungsweise Hinweise für die günstigste Mehlbehandlung zu erwarten sind. An 13 holländischen Weizenmehlen wurde eine gewisse, wenn auch nicht sehr große Korrelation beobachtet. Das Untersuchungsmaterial ist noch zu gering, um den Wert der Methoden zur Beurteilung der Backfähigkeit sicher einzuschätzen zu können.

M. ROHRLICH, Berlin: *Versuche zur Isolierung und Identifizierung des Haferbitterstoffes.*

Haferprodukte neigen bei der Lagerung zum Bitterwerden. *Idestein* erblickt in den Bitterstoffen Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen, während *Mohr* sie als Saponin anspricht. Vortr. fand, daß Haferkeime bei 130 °C bitter werden. Dieser künstliche Bitterstoff besitzt dieselben Löslichkeitseigenschaften wie ein aus Haferschäkkleie isolierter Bitterstoff. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Durch Extraktion von Haferschäkkleie durch Alkohol, Abdampfen und Aufnahme des Rückstandes in Äther wurden ein Bodenkörper und ein Schwebestoff erhalten, die beide in Methanol löslich sind. Aus der methylalkoholischen Lösung des Bodenkörpers kristallisierte Saccharose aus. Der Schwebestoff (Bitterstoff I) und der Rest des Bodenkörpers (Bitterstoff II) wurden in Methanol gelöst und zur Reinigung wiederholt mit Äther ausgefällt. Der Bitterstoff I enthielt 43 % Invertzucker und 0,8 % Eiweiß, der Bitterstoff II 78 % Invertzucker und 1,3 % Eiweiß. Durch Vergärung ließ sich die Zuckerkomponente abspalten, so daß ein Saccharose-freier Bitterstoff erhalten werden konnte. Der Zucker hat keine ursächliche Beziehung zum bitteren Geschmack. Die vereinigten zuckerfreien Bitterstoffe enthielten Saponin, wie sich durch ihre hämolytische Wirksamkeit nachweisen ließ (hämolytischer Index ≈ 35000). Mit Cholesterin konnte das Saponin als Cholesterin-Komplex vom Bitterstoff abgetrennt werden. Durch siedenden Äther ließ sich der Cholesterin-Saponin-Komplex spalten. Das Saponin war nicht bitter; es ist also auch nur ein Begleitstoff. Die Restsubstanz hatte stärker bitteren Geschmack. Der isolierte Bitterstoff ist außerordentlich stabil.

K. HESS, Köln-Merheim: *Die Protein- und Lipiddifferenzierung in Mehl und Kleber.*

Vortr. unterscheidet Zwickelprotein, das sich in den Hohlräumen der dichtesten Kugelpackung der Stärkekörner befindet, und Haftprotein, das die Stärkekörner in dünner Schicht überzieht. Mit dem Schwere-Sinkverfahren gelingt die Abtrennung und quantitative Bestimmung des Zwickel- und des Haftproteins. Das Zwickelprotein rahmt auf, während das Haftprotein sich mit den Stärkekörnern in der Zentrifuge absetzt. Zwickel- und Haftprotein zeigen im Farinogramm unterschiedlichen Konsistenzabfall und besitzen verschiedene Backfähigkeit. Der Anteil des Zwickelproteins am Gesamtprotein beträgt etwa 10%; es enthält wesentlich weniger Lipoid als Haftprotein.

Vortr. zeigte elektronenmikroskopische Aufnahmen vom Zwickel- und Haftprotein. Bei einer Auflösung von 20–50 Å weist das Haftprotein eine eindeutige und klare Fibrillenstruktur auf, während das Zwickelprotein kompakt erscheint. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei höherer Auflösung sich auch beim Zwickelprotein Fibrillen nachweisen lassen, die jedoch dann wesentlich feiner sein müssen.

Beim Auswaschen der Stärke mit Wasser schlagen sich die nicht in Lösung gehenden Lipoidanteile auf dem Kleber nieder. Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Mehlen, die nicht mit organischen Lösungsmitteln behandelt worden waren, zeigten, daß nativ das Haftprotein der Stärkekörner wiederum von einer Lipoidschicht umhüllt ist. Dieser Lipoidschicht kommt entscheidende Bedeutung beim Backprozeß zu. Entfernt man sehr schonend das gesamte Lecithin, so hört die Backfähigkeit des Mehles auf.

P. MALTHA, Deventer (Holland): *Untersuchungen zur Erklärung der Wirkung von Ascorbinsäure und von verwandten Verbindungen als Mittel zur Verbesserung der Backfähigkeit.*

1935 entdeckte *Jørgensen*, daß L-Ascorbinsäure die Backfähigkeit des Mehles in ungefähr gleichem Maße verbessert wie KBrO_3 . Um dies theoretisch verstehen zu können, wurden vom Vortr. verwandte Substanzen untersucht. Es waren dies d-Ascorbinsäure, d- und L-Araboascorbinsäure, d-Glucoascorbinsäure, Oxytetrosäure und Reduktinsäure sowie deren Dehydroverbindungen. Ihr Einfluß auf das Extensogramm und das Backergebnis wurden studiert. Der Unterschied im Gebäckvolumen war sehr groß. Besonders überraschend war, daß gegenüber dem sehr günstigen Effekt von L-Ascorbinsäure die d-Form praktisch keinen Einfluß hat. Neben der L-Ascorbinsäure erwies sich Reduktinsäure als sehr kräftiger Backfähigkeitsverbesserer. Die Dehydroform aller Verbindungen wirkte stärker. Es ergab sich:

I. Stark backfähigkeitsverbessernd	Reduktinsäure L-Ascorbinsäure
II. Schwach backfähigkeitsverbessernd	L-Araboascorbinsäure d-Araboascorbinsäure Oxytetrosäure
III. Nicht backfähigkeitsverbessernd	d-Ascorbinsäure d-Glucoascorbinsäure

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und Wirksamkeit ist nicht erkennbar. Es wurde nach einem Zusammenhang zwischen dem Unterschied und der Wirkung der optischen Ascorbinsäure-Isomeren und der einen und der anderen Enzymaktivität im Teig gesucht. Vortr. konnte nachweisen, daß ein wässriger Mehlauszug in Stickstoff-Atmosphäre die Dehydro-Formen der Verbindungen sehr unterschiedlich schnell reduziert. Nach 2 min Einwirkungszeit waren die Dehydro-L-Ascorbinsäure und die Dehydro-Reduktinsäure bereits zu 71 beziehungsweise 83 % reduziert, während die übrigen Substanzen erst zwischen 0–26 % (Dehydro-d-Ascorbinsäure 9 %) reduziert waren. Nach einem hypothetischen Reaktionsschema läßt sich das Verhalten der L-Ascorbinsäure verstehen, wenn man annimmt, daß durch einen Oxydationsprozeß (zum Teil fermentativer Art) die Dehydroformen entstehen, die dann unter Mithilfe einer Dehydrase eine Oxydation des Glutathions beziehungsweise der SH-Gruppen des Eiweißes vornehmen, wodurch die Gebäckverbessernde Wirkung erzielt wird.

E. DREWS, Detmold: *Nachweis von organischen Säuren und Konservierungsmitteln mit Hilfe der Papierchromatographie.*

Ziel der Untersuchungen war es, papierchromatographische Methoden zu überprüfen oder zu erarbeiten, um die in Gebäck und Hilfsstoffen der Bäckerei (z. B. Teigsäuerungsmitteln und Backpulvern) vielfach vorhandenen organischen Säuren zu ermitteln. Ferner wurden die Möglichkeiten des Nachweises von Konservierungsmitteln im Brot geprüft. Es wurde ein modifiziertes Verfahren der Ringchromatographie nach der Tropfmethode¹) herangezogen. Für die gebräuchlichsten organischen Säuren wurden die Rf-Werte für folgende Flüssigkeitgemische angegeben: A = Butanol:Wasser (Ammoniak-Atmosphäre), B = Butanol: Eisessig:Wasser, 7:1:2, C = Propanol: Ammoniak (24 proz.): Wasser, 60:30:10, D = Äthanol (96 proz.): Ammoniak (24 proz.): Wasser, 80:4:16.

Auch kann man die in Frage kommenden Verbindungen vielfach an charakteristischen Färbungen erkennen, die sie bei Entwicklung mit verschiedenen Sprühmitteln, die zum Teil nacheinander angewendet werden können, im Chromatogramm zeigen. Als Sprühmittel wurden hauptsächlich Silbernitrat/Ammoniak, Ammoniumvanadat und Eisen(III)-chlorid herangezogen und darüber hinaus auch die Fluoreszenzen im UV-Licht beobachtet. In Extraktten aus mehl- und brothaltigem Material stören die vielen weiteren Substanzen, die in unterschiedlichen Mengen vorkommen und die eine regelmäßige Ausbreitung des Chromatogramms verhindern oder nachzuweisende Substanzen vortäuschen

¹⁾ G. Zimmermann u. K. Nehring, diese Ztschr. 63, 556 [1951].

können. Anorganische Anionen wurden daher vielfach mit Bariumhydroxyd entfernt. Im allgemein ist eine Aufarbeitung wässriger, alkoholischer und auch ätherischer Extrakte vor der Chromatographie notwendig. Am einfachsten können ätherlösliche Säuren chromatographiert werden, z. B. Benzoësäure, Salicylsäure, Ameisensäure und p-Chlorbenzoësäure. Auch geringe Mengen Benzoylperoxyd im Mehl können nach Umsatz zu Benzoesäure leicht chromatographisch erfaßt werden. Bei flüchtigen Fettsäuren ist es zweckmäßig, die Wasserdampfdestillate zu untersuchen. Weinsäure wird bei wässrigen Extrakten durch besprühen mit Ammoniumvanadat auf dem Chromatogramm an der typischen orangefarbenen Färbung erkannt. Zum Nachweis von Citronensäure eignen sich besonders alkoholische Extrakte. Für die Weiterentwicklung ist die Verwendung von Ionenaustauschern vorgesehen. Das Verfahren des Vortr. eignet sich auch für eine halbquantitative Ermittlung des Gehaltes an organischen Säuren.

P. F. Peishenke, Detmold, wies Ausmaß und Ort der Stärkebeschädigung während der Mehlgewinnung nach. **Rotsch**, Detmold, zeigte an Modellmehlen ohne Kleber, daß die Stärke im wesentlichen verantwortlich für die Gerüstbildung der Krume in Bäckereiwaren ist.

W. Meyer, Göttingen, wies in einem Vortrag „Zahncaries und Brotzehrung“ nach, daß die außerordentliche Zunahme der Zahncaries während der letzten 200 Jahre im wesentlichen auf den Übergang vom Vollkornbrot zum Feinbrot, den weitgehenden Ersatz des Brotes durch die Kartoffel und die Steigerung des Zuckerverbrauches zurückzuführen ist. Die Kohlenhydrate sind allerdings nicht in ihrer nativen Form, sondern in Form ihrer denaturierten Produkte für die Ausbildung der Zahncaries verantwortlich. In unzivilisierten armen Gegenden findet man auch heute noch cariesfreie Bevölkerungsschichten. Während Knochenschäden bei Rachitis durch geeignete Gaben an Vitamin D heilbar sind, hat hinsichtlich der Zahncaries schon im Säuglingsalter eine Prophylaxe einzusetzen. Bei Hatten gelang eine Hemmung der Caries durch Zusatz von 5% Getreidekeimlingen oder auch durch 0,5% Vitamin D. Vortr. sieht jedoch das Vitamin D nicht als alleinigen Hemmstoff für die Cariesbildung an.

W. Dierchens, Detmold, Ausführungen über „Atmungsmessungen am gesunden und pilzinfizierten Getreidekorn“ könnten Bedeutung für die Kontrolle bei der Getreidelagerung gewinnen.

Sämtliche Vorträge erscheinen in der Zeitschrift „Getreide und Mehl“ oder „Brot und Gebäck“. **L.** [VB 478]

Rundschau

Die physikalischen Konstanten von Uranhexafluorid bestimmte **D. R. Llewellyn**. Die Dichte der Flüssigkeit betrug zwischen 65 °C und 100 °C 3,63 und 3,41, der Dampfdruck bei 0 °C, 65 °C und 100 °C 17,9, 1161 und 2980 mm. Das Molgewicht wurde zu 352 ± 1 ermittelt. Mittels der von -15°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ bestimmten spezifischen Wärme und der Dampfdruckmessungen konnte eine Dampfdruckgleichung für die feste und flüssige Phase aufgestellt werden. Die kritische Temperatur ist $245 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Die Tripelpunktdaten sind: $64,9^{\circ}\text{C}$, 1161 mm; Schmelzwärme 4550 cal/Mol. Im Bereich von 65° – 100°C wurden Viscosität (70°C : 9,1 [$10^4 \eta$] 100 °C: 7,5 [$10^3 \eta$ Poisen]), Oberflächenspannung (16,8 bzw. 13,1 Dyn/cm) und Brechungsindex (bei 4360 Å: 1,383 bzw. 1,355, bei 5890 Å: 1,367 bzw. 1,342) der Flüssigkeit gemessen. Der Parachor wurde zu 200 ± 1 , die Molrefraktion zu $[R]_{4360}^{5890} = 22,59 \pm 1$ und $[R]_{5890}^{4360} = 21,83 \pm 0,1$, die Sutherland-Konstante zu 101, die mittlere freie Weglänge zu $1,27 \times 10^{-3}$ cm bei 1 mm (0°C) ermittelt. Die thermische Leitfähigkeit des Dampfes betrug bei 5°C 1,42, bei 105°C 1,94 ($\text{K} \times 10^6$, cal/Grad·cm·sec.). (J. Chem. Soc. [London] 1953, 28). —Ma. (868)

Über eine akute Cadmium-Vergiftung bei einem 40jährigen Chemiefacharbeiter berichten **H. Kreuziger** und **W. Nitsch**. Die Vergiftung war durch Schmelzen von silbernen Flugzeuglagerschalen, die Spuren von Cd enthielten, entstanden. Schon während der Arbeit traten Reizhusten, Brechreiz, Kopfschmerzen und bald darauf starke Atemnot ein, die langsam abnehmend 3 Wochen anhielt. Einige Tage darauf wurde Gelbsucht als Folge der Vergiftung festgestellt. Trotz intensiver Behandlung (5 Monate Klinikaufenthalt) konnte keine völlige Heilung erzielt werden. Ein Jahr nach der Intoxikation ist der Patient noch nicht arbeitsfähig, der Leberschaden ist in einen chronischen Zustand übergegangen. (Arch. Toxikologie 14, 263/66 [1953]). —Schm. (951)

Eine intermetallische Aluminium-Antimon-Verbindung soll Germanium in Transistoren ersetzen können. Das Material soll billiger und überdies bei höheren Temperaturen dem Germanium überlegen sein, wie **A. E. Middleton** (Battelle-Memorial Institut) mitteilt. (Chem. Engng. News 31, 1263 [1953]). —Bo. (950)

Die Schädlichkeit radioaktiver Substanzen untersuchten **K. Humperdinck** und Mitarb. am Gesundheitszustand von Leuchtfarbenarbeiterinnen. Der normale Organismus enthält 10^{-12} bis 10^{-13} g radioaktive Substanzen/g frischen Gewebes, je nach Aufenthaltsort, Beruf und Lebensweise; das entspricht einer Ablagerung von $0,3 \cdot 10^{-8}$ g Radium im Körper eines 60 kg schweren Menschen. Die schädliche Dosis soll 1 Mikrogramm betragen. Die größte Strahlenempfindlichkeit zeigt das blutbildende Gewebe, es folgen Keim- und Speicheldrüsen, Haut, Lunge, Schilddrüse, Skelett und Herzmuskel, Knorpel und Knochengewebe; Ganglien- und Nervengewebe sind nur wenig empfindlich. Bei der Untersuchung der Arbeiterinnen ergab sich nur vereinzelt eine Hemmung, öfter jedoch eine geringe Reizung der Blutbildungsstätten. Eine Reizung des endokrinen Systems (Hyperthyreosen) und leichte Atropie der Haut sind möglich. Eine verminderte Resistenz gegen Infektionen wurde nicht beobachtet. (Arch. Toxikologie 14, 242 [1953]). —Schm. (953)

Die Auslösung von Reaktionen mit Hilfe von γ -Strahlung einer 10 kC ^{60}Co -Strahlenquelle war erfolgreich. Es gelang Benzol derart katalysiert zu Benzolhexachlorid umzusetzen, wobei gegenüber der Anregung mit UV die Wirkung tiefer in das Reaktionsgefäß reicht. Äthylen polymerisierte zu einem Polymerisat abweichender Eigenschaften. Schweflige Säure konnte unter der Wirkung der Strahlung zu Schwefelsäure umgesetzt werden. (Chem. Engng. News 31, 1311 [1953]). —Bo. (949)

Die iodometrische und ferrometrische Persulfat-Bestimmung bei Anwesenheit organischer Substanzen untersuchen **I. M. Kolthoff** und **E. M. Carr**. Organische Substanzen stören die iodometrische Methode nicht, wenn sie nicht mit Jod oder Jodid reagieren; doch sind die Ergebnisse selbst bei Gegenwart von Allylacetat, Formaldehyd, Aceton noch ziemlich genau. Ist Methylisopropenylketon vorhanden, so läßt sich Persulfat so nicht bestimmen; hier wird die ferrometrische Methode empfohlen. In saurer Lösung wird Persulfat durch einen Überschuss an eingestellter Eisen(II)-sulfat-Lösung reduziert, dann mit Cer(IV)-sulfat zurücktitriert. Die Reaktion wird durch organ. Substanzen gestört. Durch Zugabe von NaBr läßt sich die Störung beseitigen. So war die Bestimmung in Anwesenheit von Methanol, Äthanol, Allylalkohol, Allylacetat und Methylisopropenylketon möglich. (Analyt. Chemistry 25, 298 [1953]). —Ro. (928)

Eine Bestimmung von Fluorid durch Titration mit Calciumchlorid beschreiben **R. Belcher** und **S. J. Clark**. Sie fällen 5–65 mg Fluorid aus einer Lösung, die mit Salzsäure gegen Methylrot eben angesäuert wurde und deren Volumen 50 ml beträgt, durch Zugeben eines Überschusses einer eingestellten CaCl_2 -Lösung (für $< 25 \text{ mg F}^-$ 20 ml 0,1 n, für $> 25 \text{ mg F}^-$ 20 ml 0,2 n CaCl_2 -Lösung). Mit $\sim 0,1 \text{ n}$ Ammoniak bzw. $\sim 0,02 \text{ n}$ Salzsäure wird der pH der Lösung auf etwa 4,5 gebracht, es wird 15 sec gekocht und dann zu vollständiger Ausfällung des CaF_2 über Nacht stehen gelassen. Sind Sulfat-, Phosphat- oder Arsenat-Ionen anwesend, wird sodann der Niederschlag von CaF_2 abfiltriert, mit 5 proz. Ammoniumnitrat-Lösung gewaschen und verworfen, andernfalls ist keine Filtration notwendig. Ehe man das unverbrauchte Calcium mit 0,1 n Äthylendiamin-tetraessigsäure-Lösung (18,6 g Na-Salz/l) zurücktitriert, setzt man 1 ml Pufferlösung (67,5 g NH_4Cl in 570 ml Ammoniak ($D = 0,880$) gelöst) mit H_2O zu 950 ml verd.; 0,508 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,93 g Na-Salz der Äthylendiamin-tetraessigsäure zu 50 ml mit H_2O gelöst (Lösungen vereinigt) und 0,3 ml Indikator (0,5 g Eriochromschwarz T in 100 ml Äthanol) zu. Beim Pufferzusatz fallen Calciumphosphat usw. aus, doch wird im Laufe der Titration auch das ausgefallene Calcium umgesetzt. Beleganalysen zeigen zwischen 5–65 mg F^- Fehler von etwa 0,1–0,2 mg. Für Mengen $< 5 \text{ mg F}^-$ ist das Verfahren so nicht brauchbar. (Analyt. Chim. Acta 8, 222–228 [1953]). —Bd. (957)

2,4,6-Trinitrobenzoësäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie wird von **G. F. Smith** und **D. H. Wilkins** empfohlen. Zur Reinigung überführen sie das rohe Handelsprodukt in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz, filtrieren ab und fällen die freie Säure durch Zugabe der äquivalenten Schwefelsäure-Menge aus. Nach Waschen mit Wasser wird die gereinigte Substanz zuerst im Exsiccator