

Kapillarsystem darstellen. Die Oberflächenrauigkeit kann durch elektrochemische Lösungs- bzw. Abscheidungsverfahren hervorgerufen werden. Über das Ausmaß der Porosität sind auf Grund der Ausbreitung in den Poren halbquantitative Aussagen möglich. Die Hg-Ausbreitung auf verformten Goldblechen hat ihre Ursache offenbar in einer submikroskopischen Aufrauung, die vermutlich durch an der Oberfläche gewanderte Versetzungen gebildet wird. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird durch Erholungsvorgänge beeinflusst. Damit läßt sich der Ablauf von Erholungsvorgängen studieren.

Über den Einfluß von Beimengungen auf die Ausbildung der Würfelform bei Kupfer berichtete *G. Wilhelm*, Berlin. Die Würfelform von Cu wird schon durch einen Zusatz von 0,002 Atom-% Pb beeinflusst. Die zur Bestimmung der Stärke der Würfelform herangezogenen Maxima der 222-Polfigur eines Zählrohrgoniometers zeigten einen fast linearen Abfall im Bereich zwischen 0 und 0,002 Atom-% Pb. Bei Silber-Legierungen zeigte sich ein analoger Abfall im Bereich zwischen 0 und 0,06 Atom-%. Beide Effekte werden auf die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zurückgeführt, die für beide Elemente bei 200 °C bei den angegebenen Konzentrationen liegt.

H. Binder, Karlsruhe, beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen Textur, inneren Spannungen und Härte in elektrolytisch erzeugten Kupfer-Überzügen. Aus saurer Kupfersulfatlösung wurden durch Zusatz steigender Mengen eines Inhibitors (β -Naphthochinolin) elektrolytisch Kupferproben mit unterschiedlicher Orientierung und wechselnden mechanischen Eigenschaften hergestellt. Für die inneren Spannungen ergeben sich röntgenographisch Eigenspannungen von 7,8 kp/mm². Die Teilchengröße (Größe der kohärenten Gitterbereiche) war für alle Proben annähernd konstant. Die Linienbreite als Maß für die inneren Spannungen höherer Art nimmt mit steigender Inhibitorkonzentration zu. Die maximalen Spannungen entsprechen einer Zunahme der Energiedichte des Kupfers um 1,5 kcal/g-Atom. Die Eigenspannungen zeigen Erholungserscheinungen bei Zimmertemperatur. Die Mikrohärtigkeit der Niederschläge nimmt beim Lagern ebenfalls ab. Bestrahlung mit Röntgenlicht beschleunigt die Erholung sowohl der Eigenspannung als auch der Härte.

H. Ahlborn, Clausthal, untersuchte das Wachstum und die Orientierung nadelförmiger Wolfram-Kristalle. Entgegen den bisher bei den meisten nadelförmigen Metallkristallen gefundenen niedrig indizierten Wachstumsrichtungen haben die Wolfram-Einkristalle höher indizierte Richtungen als Längsachse. Die Orientierung der Längsachse jedes Nadelkristalles stimmt mit der Orientierung der Längsachse des Aufwachskristalles überein. Der zum Wachstum der Nadelkristalle notwendige Materialtransport wird durch eine Oxydation und nachfolgende Reduktion beim Glühen in feuchtem Wasserstoff erreicht. Wegen der höher indizierten Wachstumsrichtung der Nadelkristalle wird angenommen, daß die im Draht vorhandenen Verunreinigungen einen erheblichen Einfluß auf die Oberflächenenergien der Kristallflächen und damit auf das Wachstum ausüben. Die ähnliche Ausbildung der beim Nadelwachstum und der Sekundär-Rekristallisation entstehenden Kristalle läßt für beide Vorgänge den gleichen Einfluß der Verunreinigungen vermuten.

H. H. Stadelmaier, Raleigh, N.C. (USA), berichtete über ternäre Verbindungen zwischen Übergangsmetall, B-Metall und Nichtmetall. In ternären Legierungen dieser Komponenten findet

man bevorzugt eine Einlagerungsverbindung, deren Struktur aus dem flächenzentriert kubischen Gittertyp hervorgeht. Die Metallatome sind weitgehend geordnet, die Nichtmetall-Atome besetzen die oktaedrische Gitterlücke zwischen sechs T-Metallatomen. Der Prototyp dieser ternären Phase ist Fe₃AlC, bei der die Atome maximal geordnet sind, so daß die Struktur dem Perowskit-Typ entspricht. Die untersuchten Systeme umfassen die T-Metalle Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt sowie die B-Metalle Mg, Al, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb. Der Gang der Gitterparameter sowie des Gehalts an B-Metallen und Nichtmetall rechtfertigt die Annahme, daß es sich um Elektronenverbindungen handelt. Ersetzt man Kohlenstoff bzw. Stickstoff durch Bor, so erhält man ebenfalls ternäre Verbindungen, bei denen jedoch die Sechserkoordination um das Nichtmetall-Atom verlorengeht.

Die Brucharbeit als Qualitätszahl und Werkstoffeigenschaft behandelte *K. Matthäus*, Kiel. Die Arbeit, die ein Metall bei der Verformung bis zum Bruch aufnimmt, ist durch Gleitwiderstand und Formänderungsvermögen bestimmt. Die Brucharbeit ist weitgehend unabhängig von der Beanspruchungsart und der Beanspruchungsgeschwindigkeit. Da sie auch weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung, Wärmebehandlung und Festigkeit des Werkstoffes ist, aber durch Alterung, Ausscheidungen und Werkstoff-Fehler beeinflusst wird, ist sie zur Kennzeichnung der Werkstoffqualität geeignet. Die Größe der Brucharbeit und ihre Unabhängigkeit von der Festigkeit des Werkstoffes ist durch den Mechanismus des Gleitvorganges bedingt. Durch Gitterstörungen wird der Gleitwiderstand in dem gleichen Maße erhöht, in dem sich die Gleitwege verringern. Anscheinend besteht auch ein Zusammenhang mit der beim Gleiten auftretenden Volumenänderung.

Die Kaltaushärtung von Aluminium-Zink- und Aluminium-Silber-Legierungen wird nach *V. Gerold*, Stuttgart, von kugelförmigen Entmischungszonen verursacht, die nach dem Abschrecken der Legierung entstehen. In beiden Legierungen existiert eine metastabile Mischungslücke, die die Konzentration der Legierungsatome in und außerhalb der Zonen bestimmt. Bereits kurze Zeit nach dem Abschrecken hat sich der übersättigte Mischkristall vollständig entmischt. Zu Beginn sind die an Legierungsatomen angereicherten Zonen noch klein (ca. 20 Å ϕ) und zahlreich. Im Verlauf der Auslagerung tritt ein Zonenwachstum ein, wobei sich die Zahl der Zonen verringert, das Gesamtvolumen aller Zonen aber konstant bleibt. Die Rückbildung der Kaltaushärtung in Al-Ag-Legierungen oberhalb 180 °C wird nicht durch eine Rückbildung der Zonen hervorgerufen, sondern durch eine Verengung der Mischungslücke oberhalb dieser Temperatur.

W. Stöfel, Darmstadt, untersuchte Entmischungsvorgänge im System Kupfer-Sauerstoff an der Oberfläche von Kupfer-Einkristallen. Kugelförmige Einkristalle wurden bei 5·10⁻⁵ bis 1·10⁻³ Torr getempert. Dabei entsteht eine homogene Lösung von O₂ in Cu, ohne daß es zu einer Oxydbildung an der Oberfläche kommt. Beim Abkühlen entmischt sich die Lösung. Im Hochtemperaturmikroskop wurden nadelförmige Oberflächenausscheidungen von Cu₂O beobachtet. Gleichzeitig bilden sich in der Nähe der ausgeschiedenen Cu₂O-Kristallite Stufen in der reinen Kupferoberfläche. Diese Stufen werden als Anzeichen einer Vor-Ausscheidung von Sauerstoff gedeutet. Ein Stufenhof in der Umgebung eines Cu₂O-Kristalliten wäre dann ein mit Sauerstoff stark übersättigtes Gebiet, in dessen Innerem die eigentliche Ausscheidung unter Bildung eines Cu₂O-Kristalliten eingetreten ist. [VB 495]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

24. bis 26. Mai 1961 in Konstanz

Aus den Vorträgen:

K. H. E. Y. N. S., Hamburg: *Die chemischen Grundlagen der Maillard-Reaktion.*

Die Maillard-Reaktion betrifft besonders die Umsetzung von Kohlenhydraten mit Proteinen, Peptiden, Aminosäuren und anderen Aminogruppen-Donatoren. Die aus beiden Substanzklassen herrührenden Umwandlungs- und Abbauprodukte können in vielfältigen Reaktionswegen chemische Umsetzungen miteinander eingehen, wobei Zeit, Temperatur, Konzentrationen, pH, Begleitsubstanzen, Luftzufuhr und andere äußere Einflüsse entscheidend sein können.

Es ist gelungen, die ersten Umsetzungsprodukte der monomeren Kohlenhydratbausteine mit den wichtigsten Aminosäuren zu synthetisieren. Der Reaktionsmechanismus sowie die Untersuchungen der Eigenschaften dieser Substanzen liefern neue Einsichten hinsichtlich des weiteren Ablaufes der Bräunungsreaktionen.

Es wurde nachgewiesen, daß mehrere Reaktionswege zu Melanoidinen führen, die letzten Endes als Polymere und Copolymere reaktionsfähiger niedermolekularer Zwischenprodukte aufgefaßt werden können. Hierbei lassen sich Reaktionen nachweisen, bei denen die Kohlenstoffkette der Kohlenhydrat-Komponenten erhalten bleiben. Andere Reaktionswege verlaufen über Spaltungsprodukte, speziell der 3-Kohlenstoffreihe.

Die Rolle der Aldosylamin- und Ketosylamin-Umlagerungen der primär gebildeten N-Glykoside wurde erörtert. Es kann gezeigt werden, daß ein bei dieser Umlagerungsreaktion durchlaufenes labiles Zwischenprodukt zu Bräunungsprodukten führt. Dieses Zwischenprodukt läßt sich auch auf dem Wege einer Rückumlagerung bzw. Rückspaltung der Zucker-Aminosäuren-Derivate erreichen.

Das Studium von Modellreaktionen liefert wichtige Hinweise für die Bräunungsreaktionen. Mit weitgehender Sicherheit kann angenommen werden, daß Reaktionen der Zuckerbräunung (Ka-

ramelisation) grundsätzlich nach den gleichen Reaktionsprinzipien ablaufen, wie die Veränderungen, die an den Zuckermolekülen in Gegenwart von Aminogruppen-Donatoren schneller und im größeren Ausmaß katalytisch bewirkt werden. Eine entscheidende Aktivierung eines Reaktionsweges kommt dadurch zustande, daß N-Diglykosyl- bzw. N-Difruktosyl-Verbindungen der Aminogruppen-Donatoren (z. B. der Aminosäuren) zur Abspaltung eines reaktionsfähigen Molekülteiles führen, das dann leicht der Umwandlung zu Hydroxy-methylfurfural unterliegt. Ferner läßt sich die bei der Maillard-Reaktion auftretende Abspaltung von Kohlendioxyd erklären. Niedere Bruchstücke der Reaktionspartner, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, sind Stoffe vom Typ des Acetols, Glycerinaldehyds, Dihydroxyacetons, Brenztraubenaldehyds und Diacetyls. Auch die Entstehung von Reduktionskörpern läßt sich in einigen Fällen klar aufzeigen.

K. TÄUFEL und H. RUTTLOFF, Potsdam-Rehbrücke: Zur biochemischen Saccharid-Bestimmung mit Preßhefe (mit besonderer Berücksichtigung von Milchbackwaren).

Als rasch, zuverlässig und ohne besonderen apparativen Aufwand zum Ziel führendes analytisches Verfahren zur Auftrennung von Saccharid-Gemischen hat sich die Vergärung mit handelsüblicher Preßhefe erwiesen; sie ermöglicht, wie an Hand von Modellgemischen gezeigt worden ist, innerhalb relativ kurzer Zeit die quantitative Differenzierung von Systemen, z. B. aus Maltose/Glucose, Raffinose/Maltose/Glucose usw., wenn unter Einhaltung optimaler Bedingungen gearbeitet wird (z. B. gesteigerte Sauerstoffzufuhr, Vergärung unter Rühren).

Dieses „Rührverfahren“, das auf Reinzuchthefer sowie Einhaltung steriler Bedingungen verzichtet, wird auf die Bestimmung von Lactose in Milchgebäck angewendet. Gemäß den bei der papierchromatographischen Verfolgung des Gär- und Backvorganges gesammelten Erfahrungen läuft die Analyse in solchen Objekten im Prinzip auf eine Differenzierung des Systems Lactose/Maltose hinaus, was nach den angestellten Modellversuchen möglich ist. Es wurde eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Lactose mit befriedigender Genauigkeit ($\pm 5\%$) in Milchgebäck, auch bei Anwesenheit von Saccharose, ermittelt werden kann. Die Versuchsdauer beträgt einschließlich Extraktion der Saccharide aus der Krume etwa 4 h; bei der bisher üblichen gährungsanalytischen Bestimmung nach M.W. Fuhrer-Sneath werden allein für die Vergärung der Zucker 30 h benötigt.

H.-D. BELITZ, Berlin: Abbauprodukte von Eidotter-Proteinen.

Die Trennung der Proteinkomponenten des Eidotters bereitet wegen des hohen Lipidgehaltes erhebliche Schwierigkeiten. In letzter Zeit konnten neben dem schon länger bekannten Phosvitin zwei weitere phosphorhaltige Proteine, α -Lipovitellin und β -Lipovitellin isoliert werden, die einheitlicher sind, als die früher beschriebenen Komponenten Lipovitellin und Lipovitellin. Die genannten drei Proteine repräsentieren 99 % des gesamten Proteinphosphors im Eidotter. Davon entfallen 76 % auf Phosvitin und 11 % bzw. 12 % auf die Vitelline¹.

Diese Phosphoproteide wurden nach der Extraktion des Lipid-Anteils mit Pepsin und Trypsin hydrolysiert. Phosvitin wird dabei wegen seines außerordentlich hohen Phosphor-Gehalts nur in geringem Maß gespalten. Den stärksten Abbau erleidet α -Vitellin. In präparativen Ansätzen wurden sodann aus den enzymatischen Partialhydrolysaten durch Fällung mit Blei-Ionen im sauren Milieu Phosphopeptide isoliert. Aus Phosvitin wurde so eine höhermolekulare und eine niedermolekulare Fraktion erhalten. Die Produkte wurden durch ihr atomares Stickstoff-Phosphor-Verhältnis und durch Bausteinanalysen gekennzeichnet. Aus den Analysen ergaben sich Rückschlüsse auf die Anordnung der Phosphoserin-Gruppen im Molekül. Diese Fragen sind von Bedeutung im Zusammenhang mit neueren Arbeiten, nach denen eine Phosphat-Übertragung von ATP auf Casein und Phosvitin möglich ist, die im Falle des Phosvitins reversibel ist².

G. WILDBRETT, Weihenstephan: Insektizidrückstände in Lebensmitteln.

Unter den organischen Insektiziden besitzen Halogenkohlenwasserstoff-Verbindungen eine größere Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen und enzymatischen Umsetzungen als Phosphorsäureester und Carbamate. Daher sind Insektizidrückstände in Lebensmitteln vorwiegend bei ersteren zu erwarten. Nach Verfütterung oder äußerlicher Anwendung gegen Parasiten bei Milchtieren oder bei Geflügel wird ein Teil der Halogenkohlenwasserstoffe unverändert über die Milchdrüse bzw. in den Eiern wieder

ausgeschieden. Es ist bisher noch unbekannt, mit welchen Mengen an Insektizidrückständen im mitteleuropäischen Erzeugungsraum zu rechnen ist, da bisher kaum nennenswerte Marktkontrollen in dieser Richtung vorgenommen wurden. Vorbeugende Maßnahmen wie die Beachtung der vorgeschlagenen Karenzzeiten, bevorzugte Anwendung weniger stabiler Wirkstoffe für die letzte Insektenbekämpfung vor der Ernte und intensive Beratung des Erzeugers durch den Pflanzenschutzdienst können dazu beitragen, die Rückstände in Lebensmitteln zu vermindern.

H. W. EICH, Saarbrücken: IR-spektroskopische Untersuchungen von Kunststoff-Folien.

In Kunststoff-Folien, die zur Verpackung von Lebensmitteln dienen, läßt sich der Übergang von Weichmacher auf die Lebensmittel IR-spektroskopisch nachweisen. Hierbei wird die Abnahme der für den Weichmacher charakteristischen Banden gemessen. Um die Untergrundabsorption zu berücksichtigen, wurde bei den Messungen die Extinktion abgezogen, welche die durch Äther-Extraktion vom Weichmacher befreite Folie im Wellenbereich der für den Weichmacher charakteristischen Banden aufweist. Da es sich bei den Weichmachern der untersuchten Folien um Ester handelte, wurde zu den Untersuchungen in den meisten Fällen die Veränderung der CO-Bande bei $5,80\mu$ herangezogen. Untersucht wurden Folien aus Polyvinylidenchlorid, Zellglas und aus PVC. Die Folie wurde bei verschiedenen Temperaturen in Schmalz bzw. Erdnußöl gelagert. Die größten Weichmacherverluste wurden bei einer Folie aus Zellglas nachgewiesen, während bei einer PVC-Folie ein Weichmacherverlust erst beim Behandeln der Folie mit Schmalz bzw. Erdnußöl bei 100°C stattfand.

W. DIEMAIR und GERHARD MAIER, Frankfurt/M.: Reaktionen von Carbonyl-Verbindungen mit Eiweiß.

Versuche zur Klärung der Reaktionsweise des Dihydroxyacetons auf der Haut ergaben, daß Dihydroxyaceton innerhalb einer Stunde bis zu einigen Tagen mit Proteinen, Aminosäuren und Ammoniumsalzen unter Braunfärbung reagiert. Es ließ sich dies in wäßriger Lösung, auf Filtrierpapier sowie in Amylopektin-Filmen beobachten. Die Reaktionen waren abhängig von der Temperatur, vom pH und vom Wassergehalt des Mediums. Ähnlich verhielten sich andere Ketone: Methylglyoxal und Alloxan färbten schneller, Brenztraubensäure und Diacetyl wesentlich schwächer.

Offensichtlich handelt es sich bei den beobachteten Reaktionen um solche im Sinne der Maillard-Reaktion. Auf der Haut dürften sie mit dem Protein und den freien Aminosäuren des Stratum corneum stattfinden, haben also nichts mit der natürlichen Pigmentbildung zu tun. Auffällig ist, daß alle geprüften Ketone sowie weitere hautfärbende (Chinon, Juglon, Ninyhydrin, 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure) sich einer Gruppe zuordnen lassen, die nach Schönberg mit α -Aminosäuren beim Strecker-Abbau reagieren. Ihre allgemeine Formel $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-$ ($n = 0, 1, 2, 3$) wird vom Dihydroxyaceton nicht geteilt. Es kann aber vermutet werden, daß dieses zuerst zu Methylglyoxal umgewandelt wird.

[VB 493]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

vom 10. bis 13. Mai 1961 in Bremen

Aus den Vorträgen:

H. ENDRES, München: Gesamtanalyse der Polyhydroxyphenole des Fichtenbastes.

Aus frisch geerntetem Fichtenbast konnten durch Extraktion mit Äthanol-Wasser (1:1) bei $50-60^\circ\text{C}$ etwa 85 % der gesamten, an Hautpulver adsorbierbaren Verbindungen gewonnen werden. Weitere 20 % sind mit kochendem Wasser aus dem so ausgelaugten Bast extrahierbar, doch zeigen sie nur noch eine schwache Phenolreaktion.

Der Alkohol-Wasser-Extrakt gibt nach Verdampfen des Lösungsmittels eine hellgelbe, glasig-amorphe Masse. Bei den Nichtgerbstoffen handelt es sich größtenteils um Harze, die durch Chloroform-Extraktion entfernt werden können. Der entharzte Extrakt ist ein Glucosid-Gemisch, das etwa 20 % gebundene Glucose enthält.

Zweidimensionale Papierchromatographie ergab, daß der Alkohol-Wasser-Extrakt ziemlich die gleiche Zusammensetzung hat, wie der früher vom Vortr. beschriebene Essigester-Extrakt. Auch die nach der Zuckerabspaltung erhaltenen Aglucon-Gemische beider Extrakte sind nahezu gleich.

Der Vergleich der säulenchromatographischen Untersuchungen beider Extrakte an Polyamid-Pulver bestätigt quantitativ die papierchromatographischen Ergebnisse. Hauptkomponenten, und zwar mit etwa 50 % bezogen auf die Polyhydroxyphenole des Bastes, sind Piceatannol-mono- und diglucoside. Mit 15-20 % sind die

¹ H. Sugano: J. Biochem. [Tokio] 45, 393 [1958].

² T. A. Sundararajan, K. S. V. Samath Kumar u. P. S. Sarma, Biokhimiya (russ.) 22, 135 [1957]; G. Burnett u. E. P. Kennedy, J. biol. Chemistry 211, 969 [1954]; M. Rabinowitz u. F. Lipman, 4th Intern. Congr. Biochem. 1958, Abstr. 4-68.