ergab, auf 1000 Teile Alkohol etwa 4 bis 4,5 Teile Pyridin enthalten. 1000 Teile Alkohol ergeben praktisch wenigstens 7500 bis 8000 Teile 10- bis 12⁰/₀-igen Essigsprit, der alsdann in 1000 Teilen 0,50 bis 0,60 Teile Pyridin enthält. Bei einem derartigen Essigsprit wurden 0,527 g Pyridin in 1 Liter gefunden. Auf Grund der Pyridinbestimmung und des Essigsäuregehaltes läßt sich hiernach annähernd berechnen, ein wie großer Anteil des zur Essigbereitung verwendeten Branntweins mit Pyridinbasen vergällt gewesen war.

Über den Einfluß einiger vegetabilischen Proteide auf den Weizenkleber.

Von

B. von Fenyvessy.

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut der Universität Budapest.
(Direktor: Hofrat Prof. L. v. Liebermann.)

[Eingegangen am 18. März 1911.]

Die Kenntnisse, die wir über den Mechanismus der Kleberbildung besitzen, verdanken wir zumeist chemisch-analytischen Arbeiten. Im nachfolgenden werde ich versuchen, einige experimentelle Beiträge zu dieser Frage zu liefern.

Die Versuche wurden nach folgendem Plan ausgeführt: Die zu untersuchenden Eiweißkörper, die aus den entsprechenden Körnern bzw. Mehlen in möglichst reinem und unverändertem Zustande isoliert waren, wurden mit einer bestimmten Menge eines bestimmten Weizenmehles innig vermischt und das Gewicht, sowie einige andere Eigenschaften (Farbe, Konsistenz, Klebrigkeit etc.), vornehmlich aber die Backfähigkeit des aus diesen Gemischen sowie aus dem reinen Weizenmehl gewonnenen Klebers festgestellt.

Des näheren wurde dabei folgenderweise vorgegangen: Die abgewogenen Mehlproben wurden mit der halben Menge gesättigter Gipslösung zu Teigen verarbeitet; nach halbstündigem Stehen bei 37⁰ C erfolgte das Auswaschen des Klebers — ebenfalls mit Gipswasser von etwa 20⁰ C —, wobei die vom Teig ablaufende Flüssigkeit zunächst eine geräumige Porzellanschale, dann ein feines Sieb passieren musste. Der feuchte Kleber wurde sofort gewogen. Die Bestimmung des Trockenklebers fand — nach dem Vorschlage von Neumann und Salecker¹⁾ — bei 120⁰ C statt.

Zur Bestimmung der Backfähigkeit des Klebers benutzte ich den v. Liebermann'schen Backapparat. Bezüglich der Konstruktion und Handhabung desselben verweise ich auf die Originalmitteilung²⁾. Auch erscheint es hier nicht am Platze, auf die Diskussion der prinzipiellen Frage einzugehen, wie weit die Bestimmung der Backfähigkeit des Klebers — mit welchem Apparat immer ausgeführt — zur Beurteilung der Backfähigkeit des Mehles bzw. des Teiges selbst verwertbar ist. Ich möchte nur — gegenüber dem ablehnenden Urteil mehrerer Autoren³⁾ — an die an amtlich klassifizierten Mehlproben ausgeführten Versuche M. Renner's⁴⁾ erinnern, die u. a. zu

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 15, 735.

²⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 1009.

³⁾ Vergl. z. B. Maurizio, Getreide, Mehl, und Brot. S. 287 f.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 234.

dem Ergebnisse führten, daß aus jenen Mehlen, welche nach dem Lieberman'schen Verfahren untersucht die besten Kleber liefern, auch Gebäcke von größtem Volumen erhalten wurden. Was endlich den Apparat selbst anbelangt, so muß ich gegen die von Maurizio geäußerte, jedoch allem Anschein nach nicht auf eigene Versuche gegründete abfällige Kritik ganz entschieden Stellung nehmen. Durch sehr zahlreiche Versuche konnte ich mich überzeugen, daß die Methode einfach und bequem ist und bei gehöriger Beachtung der Vorschrift in Parallelversuchen recht gut übereinstimmende Ergebnisse liefert. Damit ist aber gesagt, daß die Methode zur objektiven, zahlenmäßigen Feststellung einer sehr wichtigen Eigenschaft des Klebers vorzüglich geeignet ist.

Bei der Herstellung der Eiweißkörper, deren Einfluß auf den Weizenkleber festgestellt werden sollte, bediente ich mich der von Th. Osborne und seinen Mitarbeitern angegebenen Methoden¹⁾; auf eine ausführliche Schilderung derselben glaube ich verzichten zu dürfen. Es sei nur bemerkt, daß ich bei der Präparation alles zu vermeiden suchte, was zu einer Veränderung der betreffenden Eiweißkörper hätte führen können. Eine solche Gefahr liegt z. B. bei der Herstellung des Gliadins in dem allzu starken Einengen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade, bei der Herstellung des Glutenins aber in der etwas längeren Einwirkung oder höheren Konzentration der Natronlauge. Da diese Gefahren leicht vermieden werden konnten und da ich mich noch versichern konnte, daß die fertigen Präparate ihre charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse aufwiesen, so glaube ich — indem ich mich noch auf die von Osborne hierfür vorgebrachten Gründe berufe — annehmen zu dürfen, daß ich die betreffenden Eiweißkörper in jener Form in den Händen hatte, wie sie in den Samen vorhanden sind.

Ich lasse zunächst die Mitteilung der Versuche folgen, die ich in der eingangs erwähnten Weise mit den beiden Weizenproteiden Gliadin und Glutenin ausgeführt habe. Die Rolle, welche diese beiden Stoffe in der Kleberbildung spielen, läßt sich schon auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften derartig deuten, daß den eigentlich charakteristischen Bestandteil des Klebers das Gliadin darstellt; „allein reicht es aber zur Bildung des Klebers nicht aus, denn es liefert eine weiche flüssige Masse. . . Das Glutenin ist wesentlich, um den Kern zu liefern, an den sich das Gliadin anhängt. . .“²⁾.

Die von Girard und Fleurent begründete und von Fleurent weiter entwickelte Methode zur Beurteilung der Backfähigkeit des Weizenmehles besteht bekanntlich in der quantitativen Bestimmung des Gliadins und Glutenins. Nach Fleurent sollen die beste Backfähigkeit jene Mehle aufweisen, die das Gliadin und Glutenin in dem Verhältnis 75:25 enthalten. Wenn auch die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes von mehreren Seiten bestritten wurde, so ist andererseits wiederholt bestätigt worden, daß das quantitative Verhältnis der beiden Kleberproteide zueinander maßgebend für die Güte des Klebers ist.

Ich habe nun in den nachstehenden Versuchen den Gehalt des Weizenmehles an Gliadin bzw. Glutenin durch Zusatz des betreffenden isolierten Proteids erhöht und glaube aus den Beobachtungen, die ich an dem Kleber dieser künstlich veränderten Mehle gemacht habe, einige Schlüsse auf die Bedeutung des Gliadins und des Glutenins für die Qualität, namentlich für die Backfähigkeit des Weizenklebers ziehen zu dürfen.

¹⁾ Vergl. Griessmayer, Die Proteide der Getreidearten etc.

²⁾ Osborne und Vorhees in Griessmayer's Die Proteide etc. S. 129.

I. Versuche mit Weizen-Gliadin und -Glutenin.

a) Zusatz von Gliadin.

Bezeichnung des Weizenmehles	Zugesetztes Gliadin zu 10 g Mehl	Gewicht des Klebers		Ausdehnung des gebacke- nen Klebers
		feucht	trocken	
No. 2 f	0	3,80 g	—	30 ccm
	0,5 g	5,02 „	—	45 „
No. 0 g	0	4,20 g	1,13 g	40 ccm
	0,5 g	5,10 „	1,64 „	55 „
	1,0 „	5,92 „	1,96 „	77 „
	2,0 „	7,70 „	—	115 „

Aus dieser Tabelle geht also hervor:

1. daß das dem Mehle zugesetzte Weizengliadin — wie das schon Osborne festgestellt hat — quantitativ in den Kleber eintritt. Die Wasseraufnahme erfolgte in meinen Versuchen nicht in dem von Osborne angegebenen Verhältnisse (1 Tl. Trockensubstanz, 2 Tle. Wasser).

2. daß die Backfähigkeit des Klebers mit steigendem Gliadin-gehalt zunimmt.

Es sei noch bemerkt, daß die Kleber mit künstlich erhöhtem Gliadiningehalt bei der üblichen qualitativen Prüfung sich nicht wesentlich von einem natürlichen guten Kleber unterscheiden.

b) Zusatz von Glutenin.

Bezeichnung des Weizenmehles	Zugesetztes Glutenin zu 10 g Mehl	Gewicht des Klebers		Ausdehnung des gebacke- nen Klebers
		feucht	trocken	
No. 2 f	0	3,80 g.	—	30 ccm
	0,5 g	5,05 „	—	15 „
No. 0 g	0	4,20 g	1,13 g	40 ccm
	0,5 g	5,05 „	1,60 „	15 „
	1,0 „	5,90 „	—	0

Durch das dem Mehle zugesetzte Glutenin wird also das Gewicht des Klebers ebenfalls erhöht, die Backfähigkeit desselben aber herabgesetzt bzw. vernichtet. Der glutenreiche Kleber weicht von dem normalen durch erhöhte Konsistenz und verminderte Elastizität ab.

Die beiden Versuchsreihen zeigen deutlich und in Übereinstimmung mit den allgemeinen Ansichten, in welcher Weise die Qualität des Klebers von seiner chemischen Zusammensetzung abhängt.

II. Versuche mit Roggen-Gliadin.

Das alkohollösliche Proteid des Roggenmehles ist nach Osborne mit dem Weizengliadin identisch. Die nachstehenden Versuche zeigen, daß das Roggengliadin bei der Kleberbildung in der Tat die Rolle des Weizengliadins ersetzen kann.

Bezeichnung des Weizenmehles	Zugesetztes Roggen-Gliadin zu 10 g Mehl	Gewicht des Klebers		Ausdehnung des gebacke- nen Klebers
		feucht	trocken	
No. 0 g	0	4,20 g	1,13 g	40 ccm
	0,5 g	5,20 „	1,58 „	52 „
	1,0 „	5,82 „	—	68 „

Die Tatsache, daß das Roggenmehl trotz seines Gliadiningehaltes keinen richtigen Kleber liefert, wird allgemein damit erklärt, daß es kein Glutenin enthält. Osborne selbst argumentiert allerdings umgekehrt, indem er das gluteninähnliche Präparat, welches er aus Roggenmehl — zwar in unreinem Zustande — isoliert hat, deshalb nicht für Glutenin hält, weil das Roggenmehl keinen Kleber liefert.

Wäre nun die obige Erklärung richtig, so müßte aus einem Roggenmehl, dem man Weizenglutenin zusetzt, eine dem Weizenkleber ähnliche Masse gewonnen werden können. Ich habe eine ganze Reihe von derartigen Versuchen angestellt, aber stets mit negativem Ergebnis. Dies war übrigens gar nicht anders zu erwarten, denn es ist allgemein bekannt, daß man selbst aus einem kleberreichen Weizenmehl, dem Roggenmehl in genügender Menge zugesetzt wurde, keinen Kleber gewinnen kann.

Ich glaube daher, daß die Unfähigkeit des Roggenmehles, Kleber zu liefern, nicht oder wenigstens nicht allein durch den Mangel an Glutenin bedingt ist, sondern dadurch, daß es Substanzen enthält, die das Zusammentreten der Kleberteilchen verhindern.

Es wird die Aufgabe weiterer Versuche sein, die Existenz solcher Substanzen nachzuweisen.

III. Versuche mit Hordein und Zein.

Außer dem Weizen- und Roggenkorn enthalten noch die Gersten- und Maiskörner alkohollösliche Proteide, nämlich Hordein und Zein. Ich habe auch diese auf ihren Einfluss auf den Weizenkleber in der obigen Weise untersucht.

Das Hordein vermehrt das Klebergewicht, setzt aber die Backfähigkeit herab.

Die mit Zein ausgeführten Versuche kann ich nicht gut verwerten. Es bildet nämlich eine hornartige Masse, die sich sehr schwer verreiben läßt; im Teige quellen die Teilchen kaum auf und lassen sich im Kleber als sandartige Körnchen erkennen. Die Backfähigkeit des Weizenklebers scheint das Zein unter solchen Verhältnissen nicht zu beeinflussen.

Nach dem bisher Gesagten scheint also die Fähigkeit, in Gemeinschaft mit dem Glutenin eine Masse zu bilden, die die charakteristischen Eigenschaften des Klebers aufweist, unter den sämtlichen von mir untersuchten Cerealienproteiden nur dem Gliadin (bezw. den beiden Gliadinen) zuzukommen.

Hingegen scheint die Rolle des Glutenins nicht spezifisch zu sein, denn außer dem schon erwähnten Hordein stimmt noch das denaturierte Eiweiß, ja selbst Kaolin und Talk (wahrscheinlich aber noch die verschiedensten anderen unlöslichen Substanzen) mit dem Glutenin darin überein, daß sie, dem Weizenmehl in Pulverform zugesetzt, vom Kleber aufgenommen werden und seine Backfähigkeit vernichten.

Zum Schlusse möchte ich noch über einen Versuch berichten, dessen Ergebnis mir in mancher Beziehung interessant erscheint:

Osborne macht darauf aufmerksam, man solle die alkoholische Lösung des Gliadins auf dem Wasserbade nicht zu stark einengen, da das Erhitzen in schwachem Alkohol leicht zur Denaturierung des Gliadins führen könne. Ich habe nun etwa 10 g eines gereinigten Gliadinpräparates in 70⁰/o-igem Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade auf ein ganz geringes Volumen eingengt. Die abgeschiedene Substanz behandelte ich dann solange mit heißem 70⁰/o-igem Alkohol, bis nichts mehr in Lösung ging.

Der ziemlich beträchtliche Rückstand wurde in der üblichen Weise mit absolutem Alkohol entwässert und vom Alkohol befreit. Diese alkoholunlösliche Substanz war in 0,2⁰/o-iger Natronlauge löslich und schied sich bei der Neutralisation in weißen Flocken aus. 1 g dieser Substanz mit 10 g Weizenmehl vermischt und nach dem beschriebenen Verfahren untersucht, lieferte einen Kleber von entsprechend erhöhtem Gewicht, der aber bei dem Backen gar nicht aufging.

Durch Erwärmen mit Wasser wurde also das Gliadin in eine Substanz übergeführt, die sich bezüglich ihrer Löslichkeit und ihrer Einwirkung auf den Kleber genau wie das Glutenin verhält. Es liegt nahe, anzunehmen, daß eine derartige Umwandlung des Gliadins unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Wärme auch in den Körnern bezw. in den Mehlen stattfinden kann. Die nach dem üblichen Verfahren hergestellten Gluteninpräparate müßten dann neben dem lysinhaltigen Eiweißkörper, auch das denaturierte Gliadin enthalten. In diesem Sinne ließe sich von einer Umwandlung des Gliadins in Glutenin sprechen.

Über die galvanische Kupferbestimmung in Konserven.

Von

cand. pharm. **K. Lakus.**

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut Königsberg.

[Eingegangen am 21. März 1911.]

In einer bemerkenswerten Abhandlung über Konservenkupferung beschrieb C. Brebeck¹⁾ eine Bestimmung des Kupfers durch Niederschlagen an einer Platinschale mit Zinkkontakt. Das an und für sich nicht neue, aber von Brebeck erstmals obigem Zwecke nutzbar gemachte Verfahren hat aus Gründen seiner Einfachheit rege Beachtung gefunden. Anlaß zu Diskussionen gab hauptsächlich die analytische Vorbehandlung des Materials. Brebeck läßt die salzsaure Aschelösung durch Ammoniakfällung von Aluminium, Eisen etc. befreien und schlägt im wieder angesäuerten Filtrat das Kupfer nieder. In einer recht interessante Einblicke in die Technik der Konservenkupferung bietenden Abhandlung beanstandet G. Graff²⁾ die Sonderung des Ammoniakniederschlages, weil er nicht unbeträchtliche Kupfermengen zurückhalten soll. Graff extrahiert die Konservenasche mit Salpetersäure, verjagt diese, nimmt mit Salzsäure auf, macht zur Entfernung von Säureüberschuß ammoniakalisch und

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907 **14**, 548.

²⁾ Diese Zeitschrift 1908, **16**, 459.