

40294-i



A
47155

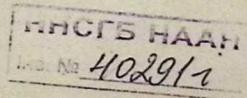
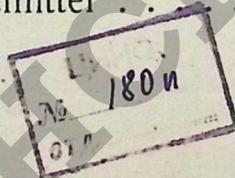
3248
KOLLOIDCHEMISCHE TECHNOLOGIE

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik

L 69
Herausgegeben von
DR. RAPH. ED. LIESEGANG
2., vollständig umgearbeitete Auflage

TEIL 7

- Molkereiprodukte Von William Clayton-London
- Lipoide Von Bruno Rewald-Hamburg
- Zuckerindustrie Von Erich Gudermann-Gronau (Hann.) 4.886
- Mehl und Brot Von E. Berliner-Frankfurt a. M.
- Bierbrauerei und Kolloid-chemie. (Mit 2 Abbildungen) . . . Von Fritz Emslander-Regensburg
- Pflanzenschutz Von A. Chwala-Wien
- Düngemittel Von A. Retter-Hamburg



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1932

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Molkereiprodukte von Dr. Sc. William Clayton-London	862
Kolloidnatur der Milch 862 — Milchschaum 863 — Rahm 865 — Butter 867 — Margarine 870 — Käse 872.	
Lipoide von Dr. Bruno Rewald-Hamburg	875
Einteilung 875 — Vorkommen 876 — Allgemeine Eigenschaften 877 — Darstellung 878 — Anwendung 878 — Herstellung der Emulsionen 878 — Verwendung der FettEmulsionen in der Leder-, Textil- und Margarine-industrie 879 — Phosphatide in der Schokoladen-, Teigwarenindustrie, in der Bäckerei, in der pharmazeut. Industrie 882 — Phosphatide als Schädlingsbekämpfungsmittel 884 — Phosphatide als Wurstbindemittel 884.	
Zuckerindustrie von Erich Gundermann-Gronau (Hann.)	886
Einleitung 886 — Auslaugen der Schnitzel 886 — Koagulation der Kolloide 888 — Scheidung 890 — Physikal. Vorgänge der Saturation 891 — Oberflächenspannung 892 — Filtration 892 — SO_2 -Saturation des Dünnsaftes 893 — Eindampfen des Saftes 894 — Kristallkochen 894 — Aktivkohlefiltration 897 — Melasse 898.	
Mehl und Brot von Dr. E. Berliner-Frankfurt a. M.	900
Einleitung 900 — Die Mehlbereitung 900 — Die Teigbereitung 903 — Einzelbestandteile des Mehles 907 — Kolloidchemie von Gliadin und Glutenin 911 — Die Rolle der Lippide im Teige 914 — Die Brotbereitung 915 — Schlußbetrachtung 916.	
Bierbrauerei und Kolloidchemie von Fritz Emslander-Regensburg	917
Wissenschaftliches 917 — Mälzerei 919 — Sudhaus 921 — Gärung 923 — Lagerung 925 — Haltbarkeit 926 — Vollmundigkeit 928 — Schaumhäftigkeit 928 — Nährwert des Bieres 929 — Bier als Diagnostikum 930.	
Pflanzenschutz von Dr. A. Chwala-Wien	931
Gruppeneinteilung 931 — Warum ist die kolloidchemische Betrachtungsweise für die Pflanzenschutzmittel und für den praktischen Pflanzenschutz von Bedeutung? 932 — Besprechung der kolloidchemischen Beziehung bei den einzelnen Gruppen (Allgemeines) 932 — Arsenpräparate 933 — Verbindungen des Bariums 939 —, der Kieselfluorwasserstoffsäure 939 —, des Kupfers 939 —, des Quecksilbers 943 —, Schwefel 943 — Cyanverbindungen 944 — Nikotin-, Pyrethrum-, Mineralöl- und Teerpräparate 945 — Schutzkolloide, Seifen, Netz- und Haftmittel 945 — Chemische und Dispersoid-Analyse 946 — Schwebefähigkeit 949 — Dispersoidanalytische Filtration 949 — Mikrophotographische Aufnahmen 950 — Benetzungsfähigkeit 950 — Haftfähigkeit 950 — Stabilität 950 — Ladungssinn 951 — Schlußbemerkung 951.	
Düngemittel von A. Retter, Dipl.-Chemiker, Hamburg	952
Einleitung 952 — Kolloidchemische Eigenschaften des Ackerbodens 952 — Ziele der Bearbeitung des Bodens 953 — Humusbildung in der Natur 953 — Unentbehrlichkeit der mineralischen Düngesalze 954 — Aufschluß der natürlichen Kalkphosphate auf biochemischem Wege 955 — Aufschluß durch kolloidfreie Vermahlung 955 — Kolloide Kiesel säure als Düngestoff 956 — Entwicklung der Kolloidchemie in der Düngewirtschaft 956.	

1935: 89

WILLIAM CLAYTON
MOLKEREIPRODUKTE

Kolloidchemische Anschauungen auf dem Gebiete der Molkereiprodukte.

Von D. Sc. William Clayton-London¹⁾.

Kolloidnatur der Milch. Die Fabrikation von Butter, Margarine und Käse bietet zahlreiche Probleme kolloidchemischer Art²⁾. Die Grundlage für das Verständnis aller Molkereiprodukte bildet das kolloidchemische Studium der Milch. Hier liegt deren hauptsächlichste Basis und ihr Ursprung.

Kuhmilch ist durchschnittlich zusammengesetzt aus:

Wasser	87,27%
Fett	3,64%
Milchzucker	4,88%
Kasein	3,02%
Albumin	0,53%
Asche	0,71%

Milch hat ein spezifisches Gewicht von 1,029—1,033 und gefriert bei —0,5345 C°. Der p_H frischer Milch liegt bei ungefähr 6,89³⁾, doch ist die physikalisch-chemische Erklärung dafür schwierig⁴⁾. Sie basiert auf den Gleichgewichten der Puffersysteme Kalziumphosphat-Zitrat-Eiweiß.

Merkwürdigerweise sind nur wenige Arbeiten über die Oberflächenspannung der Milch erschienen. Carapella und Chimera⁵⁾ behaupten, daß die Oberflächenspannung im umgekehrten Verhältnis zum Fettgehalt der Milch steht, während Behrendt⁶⁾ angibt, daß das Fett keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung hat, sondern daß Proteine und Fettsäuren die ausschlaggebenden Faktoren sind. Nach Dahlberg und Hening⁷⁾ nimmt die Oberflächenspannung der Milch mit steigendem Fettgehalt und durch Alterung ab, während sie durch Pasteurisieren erhöht

¹⁾ Deutsch von E. Lottermoser.

²⁾ Clayton, Colloid Problems in Dairy Chemistry, Brit. Assoc. Colloid Rep. 2, 96—117 (1918). — Leroux, Rev. gen. sci. 36, 178 (1925) für den Zeitraum von 1921—1925 mit 48 Literaturangaben. — Palmer, The Chemistry of Milk and Dairy Products Viewed from a Colloidal Standpoint, Journ. Ind. and Eng. Chem. 16, 631—635 (1924). — Porcher, La Constitution du Lait, Bull. Soc. Chim. Biol. 5, 270—296 (1923). — Le Lait 8, 97—112, 188—200 (1923); 5, 1—30 (1925). — Le Lait au Point de Vue Colloidal, Thèse pr. à la Fac. d. Sc. de Lyon, Nr. 88, 530ff. (Lyon 1929). — Rahn und Sharp, Physik der Milchwirtschaft (Berlin 1928). — Richmond, Milk, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry 4, 362—381 (1924).

³⁾ Faber und Hadden, M. Kl. f. Nordamer. 6, 245—261 (1922). — Milroy, Biochem. Journ. 9, 215 (1915). — Schultz, Journ. Dairy Sci. 5, 383 (1922).

⁴⁾ Fundamentals of Dairy Science (New York 1928), Kap. 6.

⁵⁾ Rev. d'Hygiène et de Medicine Infantile 9, 167—178 (1910).

⁶⁾ Zeitschr. f. Kindhik. 38, 209—217 (1922).

⁷⁾ New York Agric. Expt. Station, Techn. Bull. 113, 42 (1924).

wird. Durch Abkühlung sinkt sie wie erwartet ab¹⁾. Nach Kopaczewski²⁾ beträgt die Oberflächenspannung der Milch 52,8 Dynen bei 15°C.

Milch ist eine Emulsion³⁾. Sie enthält das Fett zu Kugelchen von durchschnittlich annähernd 3 μ Durchmesser dispergiert. Die Grenzen der Kugeldurchmesser liegen bei 0,1 und 10 μ . 1 ccm Milch enthält ungefähr $2-4 \times 10^{12}$ Fetttröpfchen⁴⁾. Von verschiedenen Autoren sind Untersuchungen über die Teilchengröße der Fetttröpfchen ausgeführt worden⁵⁾. Die Art des adsorbierten Proteins, das eine Membran um die Fettkugelchen bildet, ist noch umstritten, doch wird Kasein als das wahrscheinlichste angesehen⁶⁾.

Wenn die Fettkugelchen durch das spezifisch schwerere Milchserum an die Oberfläche steigen, bildet sich der Rahm. Dicker Rahm enthält ungefähr 56% Fett und 39% Wasser, dünner annähernd 29% Fett und 64% Wasser. Der Fettgehalt bewegt sich innerhalb sehr weiter Grenzen und der Prozentgehalt an Fett ist dem spezifischen Gewichte des Rahmes umgekehrt proportional. van Dam und Sirks⁷⁾ und van der Burg⁸⁾ haben das Maß des Aufstieges der Fettkugelchen in der Milch studiert und gute Übereinstimmung mit Werten, die aus dem Stokeschen Gesetz berechnet waren, gefunden. Ausgezeichnete Untersuchungen zur kolloidchemischen Erklärung des Aufrahmens sind von Rahn⁹⁾ sowie von Troy und Sharp¹⁰⁾ ausgeführt worden.

Milchschaum. Frische Milch schäumt leicht beim Schütteln. Das Auftreten von Schaum ist bei kolloiden Systemen wohlbekannt und beruht auf der Anhäufung kolloider Teilchen in der Grenzfläche Luft-Flüssigkeit. Thermodynamisch kann dies so gedeutet werden, daß beim Auflösen einer Substanz in einer Flüssigkeit die Oberflächenspannung des Lösungsmittels geändert wird und dadurch Konzentrationsänderungen in der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft eintreten. Wenn die Oberflächenspannung infolge der Gegenwart des gelösten Stoffes abnimmt, muß sich dieser in der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft anreichern. Das stimmt mit dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes überein, nach dem die größte Stabilität der Grenzflächen im allgemeinen dann erreicht ist, wenn die Oberflächenergie ein Minimum ist. Dieser Sonderfall des oben erwähnten Prinzipes wird gewöhnlich als Gibbs-Thomsonsche Regel bezeichnet, und die Erscheinung der Konzentrationsänderung in der Grenzfläche wird Adsorption¹¹⁾ genannt.

Schüttelt man Milch zum Zwecke der Schaumerzeugung, so wird die Grenze, die Luft und Flüssigkeit scheidet, verstärkt, und eine beträchtliche Adsorption der Milchkolloide tritt ein. Schaum ist eine ungeheure, häutchenartige Flüssigkeitsfläche, die in ein Gas eingetragen ist. Die Gasblasen bestehen infolge der Anwesen-

¹⁾ Quagliarello, La pediatria 24, 1—11 (1919).

²⁾ L'Etat Colloidal et l'Industrie 1, 134 (1925). — S. a. Burri und Nußbaumer, Biochem. Ztschr. 22, 90 (1909). — Bauer, Biochem. Ztschr. 82, 362 (1911).

³⁾ Clayton, The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment (London 1928), 218, 265.

⁴⁾ Schellenberger, Milch-Ztg. 22, 817 (1893). — Wöll, Journ. Agric. Sci. 6, 446 (1892).

⁵⁾ Svedberg und Estrup, Kolloid-Ztschr. 9, 259—261 (1911). — Rahn und Sharp, I. c. 35. — Holm in Fundamentals of Dairy Science (New York 1928), 154.

⁶⁾ Anderson, Trans. Farad. Soc. 19, 106—111 (1923). — Titus, Journ. Biol. Chem. 76, 237—250 (1928). — Müller, Landwirtschaftliche Versuchsstat. 9, 364 (1867).

⁷⁾ Verslag. Land. Onderzoek. Rijkslandbouwproefsta 26, 106 (1922).

⁸⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 154 (1921).

⁹⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 133—154, 213—233, 309—325 (1921). — Kolloid-Ztschr. 30, 110—114 (1922).

¹⁰⁾ Journ. Dairy Sci. 11, 189—229 (1928).

¹¹⁾ Clayton, Die Theorie der Emulsionen (Berlin 1924), 45.

heit von Milchkolloiden einige Zeit in einer dauerhaften Form (Ramsdenphänomen). Ramsden zeigte an einer ganzen Anzahl kolloider Systeme, daß das adsorbierte Kolloid in gewissen Fällen zu einem solchen Grad angereichert werden kann, daß es als feste oder halbfeste Membranen „ausgefäßt“ wird. Besonders auffallend waren seine Versuche mit wäßrigen Albuminlösungen, die beim Schütteln oder Umgießen aus einem Gefäß in ein anderes einen sehr beständigen Schaum ergaben, der durch festes Albumin, das irreversibel aus der Lösung gefällt war, haltbar gemacht wurde. Er zeigte ferner, daß in einer Lösung von zwei oder mehr Kolloiden, von denen jedes, wenn es allein zugegen wäre, sich in der Grenzfläche anreichern würde, vorzüglich das eine Kolloid bei einem mehr oder weniger vollständigen Ausschluß des andern sich ansammelt. Dieses besonders stark adsorbierte Kolloid ist selbstverständlich dasjenige, welches die so bemerkenswerte Herabsetzung der Oberflächenspannung verursacht¹⁾. Der quantitative Beweis des Ramsdenphänomens für den Milchschaum wurde von Siedel und Hesse²⁾ geliefert, die ein ausgesprochenes Anwachsen des Proteingehaltes im Milchschaum gegenüber der ursprünglichen Milch fanden. Die anorganische Analyse zeigte keine Änderung.

Schaum, der ungestört auf der Milch bleibt, fällt allmählich zusammen. Schließlich liegen zarte, membranartige Falten auf der Oberfläche. Brouwer³⁾ glaubt, die Existenz von kleinen, eigenartig geformten Körpern in der Milch bewiesen zu haben. Diese waren Membranen, die durch Adsorption von Protein an Gasblasen eigenartig geformt waren und in der Milch zurückblieben, nachdem die Gasblasen zusammengefallen waren.

Rahn⁴⁾ zeigte, daß durch Hinzufügen von 0,5 % Pepton zur Milch der Charakter des Milchschaumes geändert wurde, indem sich Blasen bildeten, die so untereinander platzten, daß sie sich allmählich zu immer größeren Blasen vereinigten. Das ist der Änderung im Charakter der Blasenwände zuzuschreiben, die in der Luftphase fest sind, aber sich in der flüssigen Phase wieder auflösen. Gelatinezusatz zur Peptonmilch ruft weitere Änderungen hervor, die der Verdrängung des Peptons durch die Gelatine zuzuschreiben sind. Die äußeren Wände der Blasen sind jetzt nur halbfest, und Risse in den Wänden verursachen langsames Zusammenfallen der Blasen.

Siedel⁵⁾ fand, daß ein Buttern der Milch von ungefähr 45 Minuten bei tiefer Temperatur die beim Zentrifugieren auftretende Schaumbildung verhinderte. Das Abkühlen der Milch ohne Buttern bewirkte ebenfalls keine Schaumbildung. Außerdem schäumte gekühlte, gebutterte und dann wieder mit Rahm gemischte Magermilch wie gewöhnlich, wenn sie durch einen Separator geschickt wurde. Zweierlei geht aus diesen Versuchen hervor: a) Buttern fettarmer Milch macht das Kolloid unwirksam, b) der größere Teil des Schaumkolloids ist im Rahm. Buttert man Magermilch, so entsteht ein Schaum mit nachfolgender irreversibler Koagulation der Milchkolloide. Ist so der Anlaß des Schäumens beseitigt, so hat weiteres Buttern keine Wirkung. Schaum ist reich an Milchkolloiden infolge der merklichen Adsorption, die an der ungeheuren Grenzfläche Fett-Wasser stattfindet. Daß die

¹⁾ Arch. f. Anat. Phys. 517—534 (1894). — Proc. Roy. Soc. 72, 156—164 (1903). — Ztschr. f. physik. Chem. 47, 336 (1904).

²⁾ Hildesheimer Molkerei-Ztg. 638 (1900).

³⁾ Nederlandsch. Tijdschr. Geneeskunde 67, 409—410 (1925). — Verslag. Land. Onderzoek. Rijkslandbouwproefsta 18, 46—59 (1923).

⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 30, 341—346 (1922).

⁵⁾ Rahn, I. c. 343.

Milchproteine sich um die Fettkügelchen konzentrieren, ist quantitativ durch analytische Untersuchungen an Magermilch, Rahm und Butter bewiesen worden¹⁾.

Bei Schlagsahne und homogenisierter Milch oder Rahm tritt eine intensive Proteinadsorption ein, wodurch Systeme von großer Stabilität entstehen. Die Adsorption erfolgt bei Schlagsahne an der Grenzfläche Luft—Flüssigkeit, während homogenisierte Milch oder Rahm an der Grenzfläche flüssig—flüssig adsorbieren²⁾.

Rahn erhebt die Frage nach der chemischen Natur der Substanz, die das Schäumen der Milch und des Rahmes verursacht. Er zeigt, daß sie nicht identisch mit Laktalbumin ist, weil dieses bei genügendem Erhitzen der Milch koaguliert und die Milch trotzdem noch fähig ist, zu schäumen. Er bezweifelt weiter, daß Kasein dafür verantwortlich ist, da saure Milch oder Rahm, in der das Kasein ausgeflockt ist, noch schäumen kann. Er glaubt, daß ein drittes Protein in der Milch besteht, dessen Isolierung mehrere Forscher für sich in Anspruch nehmen³⁾.

Die nähere Erforschung des Milchschaumes in seiner Beziehung zur Temperatur, dem Eiweißgehalt und der Oberflächenspannung der Milch verlangt noch starke Beachtung. Leete⁴⁾ findet, daß die Neigung zum Schäumen zwischen 20 und 30°C ein Minimum zeigt. Unter 20°C nimmt diese Neigung langsam zu, während sie oberhalb 30°C sehr stark ansteigt. Rahn⁵⁾ zeigte, daß Rühren von Magermilch bei verschiedenen Temperaturen von einem schnellen Sinken der Neigung zum Schäumen in dem Maße wie die Temperatur steigt begleitet wird. Ferner ist der Schaum auf kalter Milch vollkommen verschieden im Charakter von dem auf warmer, besonders in der Art seines Zusammenfallens.

Rahm.

Milch enthält gegen 3,6 % Fett, das als Emulsion von hoher Beständigkeit anwesend ist. Beim Stehen steigt der größere Teil des Fettes als Rahm an die Oberfläche. Man hat sich lange gestritten, ob die Fettkügelchen in der Milch von einer Membran oder von einer gelatinösen, schleimigen, halbflüssigen Substanz, die gewöhnlich mit dem aus dem Dänischen übernommenen Namen „Hüllmembran“ bezeichnet wird, umgeben seien. Struve⁶⁾ glaubte, daß diese Membran aus unlöslichem Kasein bestände, während Babcock⁷⁾ sie für Milchfibrin hielt. Schmid⁸⁾ beweist in seiner Arbeit „Die mikroskopische Untersuchung der Kuhmilch“ die Gegenwart einer Membran um die Fettkügelchen. Dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung bei Emulsionen überein, daß gewisse emulgierende Stoffe an der Grenzfläche flüssig—flüssig so fest adsorbiert sind, daß sie häufig irreversibel „gefällt“ sind. Anderson⁹⁾ hält das Kasein für den die Emulsion herbeiführenden Stoff, während Hattori¹⁰⁾ ihn als ein neuisoliertes Protein, das Haptein, anspricht.

¹⁾ Rahn, *Forsch. Geb. Milchwirts.* 1, 313—319 (1921).

²⁾ Wiegner, *Kolloid-Ztschr.* 15, 105—123 (1914). — Buglia, *Kolloid-Ztschr.* 2, 353—354 (1908). — Sobbe, *Milchwirts. Zentr.* 34, 503—506 (1914).

³⁾ Storch, *Milch-Ztg.* 259 (1897). — Voeltz, *Pflüg. Arch.* 102, 373. — Hammarsten, *Ztschr. f. physiol. Chem.* 8, 467 (1884). — Sebelien, *Ztschr. f. physiol. Chem.* 9, 445 (1885). — Schloßmann, *Ztschr. f. physiol. Chem.* 22, 197 (1896).

⁴⁾ S. *Fundamentals of Dairy Science*, 172.

⁵⁾ *Physik der Milchwirtschaft*, 16.

⁶⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* 27, 249 (1883).

⁷⁾ *Milch-Ztg.* 17, 809.

⁸⁾ *Milch-Ztg.* 50, 18.

⁹⁾ *Trans. Farad. Soc.* 19, 106 (1923).

¹⁰⁾ *Journ. Pharm. Soc. Japan.* 516, 123—170 (1925).

In der Technik wird der Rahm von der Milch durch Zentrifugen getrennt, und obgleich manche interessante Tatsachen damit verbunden sind, besonders vom Standpunkte des Zerstörens der Emulsionen¹⁾, hat doch diese zentrifugale Trennung keinen unmittelbaren Einfluß auf das in diesem Beitrag behandelte Kolloidthema. Um zu einer befriedigenden Erklärung der Butterbildung zu kommen, muß das Aufrahmen der Milch nach älteren Methoden, die auf ungestörtem Einfluß der Schwere beruhen, betrachtet werden.

Bis in die neuere Zeit war die allgemein anerkannte Ansicht über die Aufrahmung durch die Schwere, daß sie von den verschiedenen spezifischen Gewichten des Fettes und der wäßrigen Phasen, und von der Viskosität der wäßrigen Phase abhänge. So bemerkt der amerikanische Autor Hunziker²⁾: „Wenn die Viskosität der Milch nicht größer als die des Wassers wäre, würden die Fettkügelchen sogleich in der gleichen Weise an die Oberfläche emporsteigen, wie in Wasser gegossenes Öl an die Oberfläche steigt.“ Eine neue Arbeit von Rahn³⁾ hat gezeigt, daß die gewöhnliche Ansicht über das Aufrahmen unvollständig und in Hinsicht auf den Viskositätsfaktor allein ganz unhaltbar ist.

Das gewöhnliche Aufrahmen der Milch durch die Schwere kann auf drei Wegen durchgeführt werden:

1. Durch Stehen der Milch in flachen Pfannen von 5—10 cm Tiefe während 24—36 Stunden. Der Rahm wird mit einem Schaumlöffel entfernt, doch werden 0,5—1% des Rahmes in der Magermilch zurückgehalten.

2. Durch Stehen der Milch in tiefen Pfannen (Tiefe etwa 50 cm), die in kaltes Wasser gesetzt sind. Die Magermilch wird vom Boden abgezogen und das in der Magermilch zurückgehaltene Fett beträgt nur ungefähr 0,2%. Diese Methode hat Bancroft⁴⁾ treffend folgendermaßen beurteilt: „Die Milchfachleute haben bemerkt, daß entgegen aller Erwartung der Rahm schneller und vollständiger in einem tiefen Gefäß als in einer flachen Pfanne aufsteigt. Die feineren Teilchen werden von den größeren erfaßt und aufwärts gerissen, weil die Konzentration der größeren Teilchen, bezogen auf die Einheit des Querschnitts bald hoch genug steigt, um eine filtrierende Wirkung auszuüben. . . . Niemand hat Versuche über eine mögliche Beziehung zwischen der Konzentration, bei der die Filtration beginnt, und der Konzentration, bei der die Fluidität den Wert 0 hat, gemacht.“

3. Durch Verdünnen mit Wasser: der frischen Milch wird heißes oder kaltes Wasser bis zu ein Viertel oder ein Drittel ihres Volumens zugesetzt. Der dabei verfolgte Gedanke ist, daß das Herabsetzen der Viskosität des Milchserums das Aufsteigen der Fettkügelchen beschleunigt. Die Ergebnisse sind jedoch nicht sehr gut, denn ungefähr 0,7% des Butterfettes geht in der Magermilch verloren.

Rahn⁵⁾ hat gezeigt, daß die Viskosität der Milch erhöht und das Aufrahmen beschleunigt werden kann. Die Zunahme der Viskosität wiederum kann durch Zusatz von wasserlöslichen Kolloiden, z. B. Gelatine, bewirkt werden. Von warmer Milch von 40°C, die Gelatine enthielt, berichtet Rahn⁶⁾: „Der Zusatz der Gelatine bewirkte also schnellere Aufrahmung, größere Rahmschicht, einen lockeren Rahm mit geringerem Fettgehalt, eine sehr viel vollständigere Ausscheidung des Fettes.“

¹⁾ Clayton, Die Theorie der Emulsionen (Berlin 1924), 116.

²⁾ The Butter-Industry (Illinois 1920), 68.

³⁾ Kolloid-Ztschr. 30, 110—114 (1922).

⁴⁾ Applied Colloid Chemistry (New York 1921), 193.

⁵⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 133 (1921). — Vgl. a. Palmer and Anderson, Journ. Dairy Sci. 9, 1—14 (1926).

⁶⁾ Kolloid-Ztschr. 30, 110 (1922).

im Rahm, also eine fettärmere Magermilch, trotzdem die innere Reibung weit über die Höchstgrenze normaler Milch, die bei etwa 2,4 liegt, hinausgeht. Diese Versuche sind mit Gelatine sowie mit anderen Stoffen wiederholt worden; selbst bei einer Zähigkeit von 5,61 wurde eine erheblich bessere Rahmausbeute erzielt als bei unbehandelter Milch.“

Andere Kolloide, wie Traganth, Gummiarabikum, Pepton und Albumin beschleunigten in kleinen Mengen zugesetzt das Aufrahmen. Durch Zusatz von Nichtkolloiden, wie Zucker, verzögerte sich das Aufrahmen trotz Zunahme der Viskosität. Diese Ergebnisse verlangen deutlich eine neue Deutung der Erscheinung des Aufrahmens der Milch. Hervorgehoben werden müssen mehrere wichtige Arbeiten von Sakurei¹⁾, Brouwer²⁾ u. a.³⁾, die sich direkt auf diese Materie beziehen.

Rahn zeigte ferner, daß die durch Erhitzung verhinderte Aufrahmung der Milch (früher der Beladung der Fettkügelchen mit koaguliertem Protein zugeschrieben) auf den normalen Betrag gebracht werden konnte, durch Zusatz von Gelatine oder einem anderen beschleunigenden Kolloid nach dem Erhitzen. Aus der Messung der Geschwindigkeit des Aufstieges der Fettkügelchen in der Milch unter verschiedenen Bedingungen schloß Rahn, daß die Fettkügelchen in der Rohmilch nicht einzeln aufsteigen, sondern sich zu Klümpchen zusammenschließen, die einen größeren Auftrieb besitzen. In der Rohmilch gibt es zahlreiche solche Klumpen; selten sind sie in erhitzter Milch. Darin liegt der wesentliche Unterschied in der Art der Aufrahmung. Erhitzen zerstörte das Zusammenballen der Fettkügelchen. Der Zusatz von Albumin, Gummiarabikum und Gelatine erhöhte das Zusammenballen infolge der Bildung einer adsorbierten, klebrigen Hülle, die das Zusammenkleben der Kügelchen, wenn sie aufeinanderprallen, ermöglicht. Der analytische Beweis für die Anreicherung an den Fettkügelchen wurde für den Fall des Gelatinezusatzes dadurch erbracht, daß Stickstoffbestimmungen von Rahm und Magermilch ausgeführt wurden. Ein Ansteigen des Betrages des zugefügten Kolloids verursachte einen lockereren Rahm von geringerem Fettgehalt. Die Adhäsion des die Hülle bildenden Kolloids wird durch Erhitzen verringert, die Kügelchen steigen einzeln auf und geben eine dichtere Rahmschicht.

Butter.

Wenn Milch oder Rahm gebuttert wird, ballen sich die Fettkügelchen zusammen und bilden Körnchen, die dann zusammen zu einer Masse von scheinbar homogenem Gefüge verarbeitet werden. Der durchschnittliche Fettgehalt der Butter beträgt 83,5 %, der Wassergehalt ist ungefähr 13 %. Über die genauen Veränderungen, die bei der Verbutterung des Milchfettes eintreten, bestehen noch abweichende Meinungen. Die Verfechter der „Hüllenmembrantheorie“ glauben, daß die schleimige Substanz, die die Fettkügelchen einhüllt, abgerieben wird und die Kügelchen sich darauf vereinigen. Nach einer Theorie von Fleischmann, die kürzlich von Pratolongo⁴⁾ erneuert wurde, läuft der Butterprozeß auf eine

¹⁾ Biochem. Ztschr. 149, 525—533 (1924).

²⁾ Chem. Zbl. 1, 524 (1926).

³⁾ Van Rossem, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 33 (1925). — Palmer and Anderson, Journ. Dairy Sci. 9, 1—14, 171—191 (1926). — Sherwood and Smallfield, Journ. Dairy Sci. 9, 68—77 (1926). — Beck, Biochem. Ztschr. 156, 471—481 (1925). — Van Dam und Sirks, Verslag. Land. Onderzoek. Rijkslandbouwproefsta 26, 106—186 (1922); 29, 94—109, 137—152 (1924). — Troy and Sharp, Journ. Dairy Sci. 11, 189—229 (1928).

⁴⁾ Giorn. chim. ind. applicata 6, 3—10 (1924).

Verdichtung der überschmolzenen Fettkügelchen hinaus. Es ist jedoch wohlbekannt, daß das Fett durch bloße Abkühlung verdichtet werden kann und keine Butterbildung stattfindet.

Gegenwärtig herrscht die Ansicht, daß die Fettkügelchen in der Milch eine adsorbierte Proteinhülle haben. Während des Butterns oder des Einröhrens von Luft wird das Protein wieder an die ungeheure Grenzfläche Luft—Flüssigkeit adsorbiert. So behauptet Rahn¹⁾, daß während des Butterns die Proteinhüllen, die durch die Berührung mit der Luft koagulierten, darauf durch die Schüttelbewegung gesprengt werden, das Schäumen aufhört, und die Fettkügelchen sich zu kleinen, traubenartigen Butterklümpchen vereinigen. Er zeigte später²⁾, daß Butter so lange als die Flüssigkeit schäumt, erzeugt werden kann, selbst wenn das Fett in den Rahmteilchen flüssig ist; doch werden unter diesen Bedingungen die Agglomerate von flüssigem Fett durch die heftige Bewegung wieder zerstört, und der Butterertrag ist gering. Die zur Butterbildung nötige Zeit steigt in dem Maße, wie die Temperatur fällt; bei 5°C bildet sich praktisch keine Butter mehr.

Hittcher³⁾ fand, daß die Anfangstemperatur beim Buttern des Rahmes und des Fettinhaltes schwerlich irgendwelchen Einfluß auf die Größe der Agglomerate der gebildeten Butter hat. Er machte die interessante Beobachtung, daß das Gefrierenlassen des Rahmes vor dem Buttern bei gewöhnlichen Temperaturen das Buttern sehr beschleunigt. Wahrscheinlich hängt dies mit einer Änderung der physikalischen Eigenschaften der Proteinhülle zusammen. Folgende Arbeiten sind in Zusammenhang mit dem Vorhergehenden von Bedeutung:

Hittcher, Eingehende Studien über das Verfahren der Butterbereitung. Landw. Jb. 51, 489—562 (1918).

Rahn, Untersuchungen über den Butterungsvorgang. Teil I: Eine Oberflächenspannungstheorie. Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 309—325 (1921); Teil II: Wirkung der Temperatur. L. c. 2, 76—94 (1922).

Rahn, Die Bedeutung der Oberflächenspannungerscheinungen für den Molkereibetrieb. Kolloid-Ztschr. 30, 341—346 (1922).

Andere Abhandlungen sind im Literaturverzeichnis⁴⁾ vermerkt.

Die Butterkerne werden zu einer homogenen Masse verarbeitet, die sich unter dem Mikroskop als eine verdichtete Wasseremulsion in Fett erweist, dem Gegenteil des Emulsionstypus, wie ihn Milch oder Rahm zeigt. Die physikalischen Bedingungen beim Buttern, vor allen Dingen die Temperatur, haben einen tiefgehenden Einfluß auf die Butter, besonders in bezug auf ihren Wassergehalt. Die hauptsächlich in dieser Beziehung zu berücksichtigenden Faktoren sind der Fettgehalt, die Azidität, die Viskosität des Rahmes und der Grad der angewandten Bewegung. Mit einem Rahm, der 30—45% Fett enthält und bei einer Temperatur zwischen 13 und 18°C gebuttert wird, sollte man gute Ergebnisse erzielen. Wenn Rahm reift, entsteht Milchsäure, die Viskosität des Rahmes sinkt und das Buttern wird leichter. Das Kasein flockt aus, wenn die Azidität zu hoch steigt, und man

1) Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 309—325 (1921).

2) Forsch. Geb. Milchwirts. 2, 76—94 (1922).

3) Landw. Jb. 51, 489—562 (1918).

4) Van Dam, Landw. Versuchsstat. 86, 393 (1915). — Milchwirts. Zentr. 52, 1—4 (1923). — Fischer and Hooker, Fats and Fatty Degeneration (New York 1917). — Gortner, American Colloid Symposium 1, 410 (1923). — Hunziker, The Butter-Industry (Illinois 1920), Kap. 10. — Rahn und Sharp, Physik der Milchwirtschaft, Kap. 6.

findet dann in der Buttermasse Kaseinklumpchen. Das Buttern darf nicht zu rasch und heftig ausgeführt werden, weil dann der Feuchtigkeitsgehalt durch den Einschluß von Buttermilch in den Butterkernen zu hoch ist. Auch muß man das Buttern einstellen, sobald die Butterkörnchen die Größe kleiner Erbsen erreichen, da sonst die Körnchen sich vereinigen und zuviel Buttermilch zurückhalten, die dann nicht wieder ausgewaschen werden kann.

Palmer¹⁾ hat das Buttern des Rahmes untersucht, indem er ein mit großen platinierten Platinelektroden ausgestattetes Butterfaß benutzte und bei konstanter Temperatur arbeitete (16°C). Es wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während des Butterns verfolgt. Trägt man als Ordinate den Widerstand des Rahmes in Ohm und als Abszisse die Zeit in Minuten auf, so wurde eine Kurve erhalten, die ein scharfes Maximum zeigte. Der Widerstand wuchs in dem Maße, als das Buttern fortschritt, erreichte ein Maximum nach ungefähr 10 Minuten, blieb 30 Minuten praktisch konstant und fiel dann bis zur Leitfähigkeit der Buttermilch. Dies ist als ein Beweis für die Umwandlung des Rahmes als Typus einer Öl-Wasseremulsion in Butter (Wasser-Ölemulsion) anzusehen.

Palmer²⁾ berechnete aus Storchschen Angaben, daß die Wassertröpfchen in der Butter sehr zahlreich und fein verteilt sind. Palmer hat auch berechnet, daß die Fläche, die die Grenzfläche Fett-Wasser in 540 g Butter einnimmt, gut 1000 qm beträgt, eine wichtige Tatsache im Hinblick auf das Ranzigwerden, das während des Lagerns eintritt.

Disperse Phase	Durchmesser in mm	Anzahl pro cbmm
Fettkügelchen im Rahm	0,010—0,0016	15—25 × 10 ⁶
Wassertropfen in Butter	0,047—0,0011	3—13 × 10 ⁶

Außer dem Buttern von Milch oder Rahm sind noch andere Methoden zur Abtrennung des Butterfettes vorgeschlagen worden. So behauptet Clavel³⁾, daß Rahm erhalten werden kann, wenn man die Milch durch hindurchströmende Gase in einen Schaum verwandelt. Gießt man die so vorbehandelte Milch durch ein feines Sieb, so hält dieses das Fett zurück. Das ist ein Beispiel für das Ramsdenphänomen bei der Adsorption, und die Methode ist angewandt worden, um andere Emulsionen in technischen Operationen zu trennen⁴⁾. North⁵⁾ schlägt vor, Rahm bei 13°C zu schlagen und dann mit 1—4 Volumteilen heißen Wassers zu verdünnen, um das Fett zu schmelzen, den Klumpen darauf durch einen Molken-separator und schließlich durch eine Ölzentrifuge zu schicken. Methoden, die von der Änderung des Kaseinzustandes abhängen, sind Alexander⁶⁾ und Stevenson⁷⁾ patentiert worden. Der erstere erhitzt Milch unter Druck, um das Kasein aufzulösen und so die Abtrennung des Fettes zu erleichtern. Die Methode des letzteren besteht darin, Salzsäure hinzuzufügen, bis der p_H des Milchserums 3 ist. Dadurch wird das gefällte Kasein wieder aufgelöst.

¹⁾ American Colloid Symposium 1, 410 (1923).

²⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 16, 634 (1924).

³⁾ D.R.P. 314090 (1918).

⁴⁾ Karpinsky, Engl. Pat. 177498 (1922). — Edser, Engl. Pat. 157490 (1922).

⁵⁾ Am. Pat. 1416053 (1922). — Engl. Pat. 206918 (1922).

⁶⁾ Am. Pat. 1401853 (1921).

⁷⁾ Am. Pat. 1397663, 1397664 (1921).

Margarine.

Margarine ist ein Butterersatz, in dem das Milchfett der Butter durch eine Mischung von tierischen und pflanzlichen Fetten und pflanzlichen Ölen ersetzt wird. Die Fettmischung wird zu einer homogenen Flüssigkeit geschmolzen und mit Milch, die vorher pasteurisiert und dann durch Impfen mit Milchsäurebakterien-Reinkulturen angesäuert wurde, emulgiert. Die Emulsion wird dann mit Hilfe einer gekühlten, rotierenden Trommel oder durch einen Sprühregen von eisgekühltem Wasser erstarren gelassen. Auf diesem Wege werden Flocken oder Körnchen erzeugt, die Butterkörnchen vortäuschen. Die Margarineteilchen werden dann zwischen Walzen zu einer homogenen Masse verknetet. Schließlich wird das Produkt in einem Mischer, der mit Hilfe von rasch rotierenden Messern die Masse zerreißt und durchmischt, gesalzen.

Diese Industrie¹⁾ eröffnet ein interessantes Untersuchungsgebiet in der Kolloidchemie und -physik, da ihre Hauptprobleme mit Emulsionen verbunden sind. Die moderne Auffassung der Emulsionen möge kurz wie folgt zusammengefaßt werden²⁾. Eine stabile Emulsion besteht aus einer Flüssigkeit, die in Tröpfchenform in einer anderen, die das Dispersionsmittel bildet, dispergiert ist. Die Stabilität hängt ab von der Gegenwart einer adsorbierten schützenden Hülle um die dispergierten Kugelchen. Als adsorbierte Stoffe kommen Seife, Gelatine, Gummi, Milchkolloide usw., und in manchen Fällen feste Teilchen wie Kohle, Kieselsäure, Metalloxyde usw. in Betracht. Von zwei Flüssigkeiten A und B können zwei Emulsionsreihen, nämlich A in B und B in A, von allen Konzentrationen bis zu 99 % der dispersen Phase hergestellt werden. Welche Flüssigkeit das Dispersionsmittel bildet, das die andere tröpfchenförmige Flüssigkeit umgibt, beruht auf den relativen Benetzungskräften der Flüssigkeiten für den emulgierenden (schützenden) Stoff. Das steht in quantitativer Beziehung zu dem Randwinkel der flüssigen Grenzfläche mit dem adsorbierten emulgierenden Stoff.

Im Handel befinden sich Margarinen, die Emulsionen sowohl vom Wasser-in-Öltypus, als auch vom Öl-in-Wassertypus darstellen. Ein gutes Mittel, sie zu unterscheiden, besteht darin, ihre elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen³⁾. Der Emulsionstypus hängt wesentlich vom Herstellungsverfahren ab. Der Gebrauch von Milch in einer Margarineemulsion befördert natürlich den Öl-in-Wassertypus in Übereinstimmung mit der beobachteten Regel, daß wasserlösliche Kolloide den Öl-in-Wassertypus und öllösliche Kolloide den Wasser-in-Öltypus befördern. Da die Volumina der Ölphase zur wäßrigen Phase sich wie 5:1 verhalten, sind die Margarinetechniker so verfahren, daß die wäßrige Phase (Milch + Wasser) in dem Öl dispergiert wurde. Läßt man unter konstantem Rühren den wäßrigen Anteil langsam in das ganze Öl laufen, so bildet sich eine Emulsion, die, obgleich von Natur aus bei diesen Arbeitstemperaturen (25—50°) instabil, durch sofortiges Abkühlen stabil gemacht wird.

Nur wenige wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit der Margarinetechnologie befassen, sind veröffentlicht worden, obwohl der Verfasser⁴⁾ über physikalisch-chemische Untersuchungen von beträchtlichem Interesse berichtete. Die Patentliteratur weist einige in kolloidchemischer Beziehung interessante Arbeiten auf.

¹⁾ Clayton, Margarine (London 1920).

²⁾ Clayton, Die Theorie der Emulsionen (Berlin 1924).

³⁾ Clayton, Brit. Assoc. Rép. on Colloid Chemistry 2, 114 (1918).

⁴⁾ Clayton, Kolloid-Ztschr. 28, 202 (1921). — Ztschr. d. dtsch. Öl- u. Fettind. 46, 321 (1926). — Margarine-Journ. 2, 13, 503 (1920).

So wurde Blichfeldt¹⁾ ein Patent erteilt für den Gedanken, daß eine stabile Margarineemulsion des Öl-in-Wassertypus entstünde, wenn die Ölphase langsam in die wäßrige Phase unter konstanter Bewegung eingetragen würde. Das ist grundsätzlich richtig, da unter günstigen mechanischen Bedingungen die Milchkolloide den Öl-in-Wassertypus verlangen. Verschiedene wasserlösliche Kolloide sind bei der Darstellung von Margarineemulsionen des Öl-in-Wassertypus angewandt worden, z. B. Gelatine, Eigelb, Lezithin, Kasein. Andererseits sind Patente erteilt worden für den Gebrauch von emulgierenden Stoffen, die den Wasser-in-Öltypus befördern würden.

Schou²⁾ schlägt vor, ein gereinigtes vegetabilisches Öl bei 250°C zu oxydieren, bis Gelatinierung einsetzt. Das Produkt wird auf 100°C abgekühlt und mit dem Doppelten seines Volumens an kaltem Öl gemischt. Dieses „gelatinisierte Öl“ ist ein ausgezeichneter Stoff, Wasser-in-Ölemulsionen darzustellen. Ein Zusatz von ungefähr 1% zu frischen Ölen gestattet die Emulgierung von ungefähr 70% des Wasser- oder Milchvolumens. Scheinbar ist Schous Öl so oxydiert worden, daß sich in dem molekularen Gefüge polare Gruppen entwickelten, die das Produkt automatisch in den Stand setzten, Wasser zu dispergieren³⁾.

Ayres⁴⁾ hat sich die Anwendung von Kokosnussölstearin als eines öllöslichen Kolloides, das die Dispersion von Wasser in Öl befördert, patentieren lassen. In diesem Falle sind der Betrag des hinzugefügten Stearins und die Emulgierungs-temperatur einander so angepaßt, daß das Stearin als eine wirkliche Suspension zugegen ist, und es wird selbstverständlich viel leichter vom Öl, als vom Wasser benetzt. Der Gedanke ist hervorragend.

Die Margarineemulsion der Praxis ist sehr kompliziert zusammengesetzt. Wenn die Öle und Fette mit gesäuerter Milch emulgiert werden, muß dem Einfluß von Milchsäure, Milchkolloiden und Kaseinflocken auf die Emulsion Rechnung getragen werden.

Eine ins Einzelne gehende Untersuchung wird gefordert in bezug auf den Emulsionstyp in der Margarine und auf praktische Fragen wie Plastizität und Ausbreitungsfähigkeit, Verderben beim Lagern, Lösung und Diffusion des Salzes und der Schutzmittel, und das Ausschwitzen der Feuchtigkeit, besonders von in Papier eingewickelten Sorten. Die Homogenisierung der Emulsionen entgegen-gesetzter Typen bietet ebenfalls ein reiches Feld für technische Untersuchung. Selbst dem anscheinend so einfachen Mischprozeß hat man nicht die Beachtung, die er verdient, geschenkt. Es ist jetzt klar, daß es ein Optimum des Rührrens und ein Optimum der Mischungszeit gibt. Diese Bemerkungen gelten für alle Emulsionen in allen Industrien⁵⁾.

Interessant ist, daß der Gasgehalt von Butter und Margarine untersucht worden ist. Das Gas (Luft) wird während des Emulgierens, Knetens und besonders während des Mischens hineingebracht. Rogers⁶⁾ fand, daß frische Butter 10 Volumprozente Gas ($O_2 = 20\%$, $N_2 = 33\%$, $CO_2 = 47\%$) liefert. Rahn und Mohr⁷⁾ geben als Ergebnis der Analyse von 290 Butterproben an, daß 100 g 4,2 ccm Gas

¹⁾ Engl. Pat. 4505 (1912).

²⁾ Engl. Pat. 178885, 187298, 187299 (1922).

³⁾ Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).

⁴⁾ Am. Pat. 1467081 (1923).

⁵⁾ Clayton, Die Theorie der Emulsionen (Berlin 1924), 96. — Journ. Soc. Chem. Ind. 45, 288 (1926). — Stamm und Kraemer, Journ. f. phys. Chem. 30, 992—1000 (1926). — Huber, Journ. Econ. Entomol. 18, 547 (1925).

⁶⁾ U. S. Dept. Agric. Bur. Anim. Ind. Bull. 162, 5—69.

⁷⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 211—224 (1924).

liefern; die Grenzen liegen bei 0,97 und 8,38 ccm. Margarine enthält in der Regel mehr Gas als Butter, weil sich während der Herstellung mehr Gelegenheiten zum Eindringen des Gases bieten¹⁾.

Unsere Aufmerksamkeit zieht jetzt die recht interessante Wirkung des Salzzusatzes (NaCl) zu einer Emulsion auf sich. Hunziker²⁾ hat ausführlich die Ursache der Flecken in gesalzener Butter untersucht. Ausgezeichnete Mikrophotographien begleiten seinen Bericht. Diese Flecken kommen nur in gesalzener Butter vor und beruhen auf osmotischen Wirkungen infolge unvollständiger Salzverteilung. Wenn das Salz der Butter in einem Mischer zugegeben wird, schmelzen die emulgierten Wasserkügelchen zusammen und nehmen an Zahl ab. Darauf folgendes Durcharbeiten sollte genügen, die Salzkonzentration auszugleichen und die Kügelchen (jetzt Salzlösung) gleichmäßig zu verteilen. Die großen Kügelchen müssen wieder annähernd auf die Größe der ursprünglichen Wassertröpfchen heruntergebracht werden. Die Flecken treten in unvollständig oder ungleichmäßig hergestellter Butter ungefähr 6—12 Stunden nach der Butterung auf. Dieselben Effekte werden auch bei der Margarine gefunden.

Beachtung verdient auch die neue Arbeit von Platt und Fleming³⁾ über die Frage der Spezialmargarinen für Pasteten. Solche Fette werden „verkürzte Fette“ genannt und werden als Ersatz für Butter und Schweineschmalz verwendet. Platt und Fleming erörtern das „Verkürzen von Fetten“ im Lichte der neueren Theorien der Grenzflächenspannung und Ölhäutchen, einschließlich der Harkins-Langmuirschen Ansichten über die molekulare Orientierung an Grenzflächen.

Zum Schluß muß bemerkt werden, daß Butter und Margarine vom physikalisch-chemischen Standpunkte als die gleiche Substanz aufgefaßt werden können. Butter ist nur eine Emulsion von Wasser-in-Öl, während Margarine sowohl eine solche von Wasser-in-Öl als auch von Öl-in-Wasser sein kann. Das hängt von der Darstellungsweise ab. Butter stellt die Umkehrung einer Emulsion durch mechanische Mittel dar und ist tatsächlich eine zufällige Emulsion. Das Wasser wird nur nach dem Buttern in die Butterkörnchen hineingebracht und wird weiter hineingetragen und verteilt, wenn die Masse homogenisiert wird. Was die Margarine anbelangt, so ist das Wasser hier in einem wahren Emulsionszustande, da das Produkt eine reine Emulsion war, die dann durch Abkühlen in die feste Form übergeführt wurde.

Käse.

Käse ist ein Milchprodukt und enthält als wichtigsten Bestandteil das Kasein. Man fabriziert ihn in großer Mannigfaltigkeit. Die verschiedenen Sorten enthalten 25—30% Wasser, 22—33% Eiweiß, 13—42% Fett und 3—7% Asche.

Man läßt Milch durch Zusatz von Lab gerinnen und schneidet später die koagulierte Masse zur Erleichterung des Auspressens der Molken in Stücke. Um daraus Käse herzustellen, werden die Stücke dann zusammengeknetet, gesalzen und reifen gelassen.

Die Struktur von Käse durchläuft alle Grade von teigigem bis zu körnigem Gefüge verschiedener Härte. Die physikalische Chemie dieses Gegenstandes beschäftigt sich hauptsächlich mit der Umwandlung des weichen Milchklumpens in eine mehr oder weniger zähe oder elastische Masse, wie sie Käse darstellt. Die

¹⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 1, 360—362 (1924).

²⁾ Journ. Dairy Sci. 3, 77—106 (1920).

³⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 15, 390 (1923).

Strukturänderungen, die während der Herstellung von Käse eintreten, sind jetzt noch Gegenstand der Forschung, während über die Teilchengröße und die Funktionen der Fettkügelchen gegenwärtig keine Veröffentlichung vorliegt.

Käse ist ein kolloides System, und seine Struktur spiegelt die Einwirkung von Elektrolyten (hauptsächlich Säuren) auf seine Bestandteile wieder. Dem Einfluß des Hauptbestandteiles Kasein ist zuzuschreiben

- a) das Verschmelzen der Fettkügelchen in dem Maße, wie sich die gerinnende Milch verdichtet,
- b) das Zurückhalten der Molken im Quark,
- c) die durch bakterielle und enzymatische Einwirkung erfolgenden Veränderungen im Kasein.

Die Kolloidchemie ist an dem Problem der Milchgerinnung durch Lab stark interessiert. Diese sehr verwickelte Angelegenheit ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, und selbst jetzt bestehen noch Meinungsverschiedenheiten.

Fenger¹⁾ hat gezeigt, daß Lab die Fähigkeit besitzt, bei 40°C in 10 Minuten das mehr als 2000000fache seines Gewichtes an frischer Milch zu koagulieren. Der Einfluß der Temperatur auf die Funktion von Lab ist von Rupp²⁾, Dominicus und Rotunda³⁾ und Porcher⁴⁾ studiert worden. Der Einfluß von Konzentration, Zeit und Wasserstoffionenkonzentration wurde von Grimmer⁵⁾ und van Dam⁶⁾ untersucht.

Verschiedene Theorien über die Labfunktion sind von Mellanby⁷⁾, Wright⁸⁾, Bang⁹⁾, Schryver¹⁰⁾, Alexander¹¹⁾ und Fuld¹²⁾ aufgestellt worden. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der ganzen Sachlage ist von Palmer und Richardson¹³⁾ gegeben worden, die folgenden Schluß ziehen: „Es ist nicht möglich, die Milchgerinnung durch Lab richtig zu verstehen, wenn man sie von irgendeinem beliebigen Standpunkt betrachtet. Beide Reaktionsphasen, die Einwirkung des kolloiden Lab auf die Kaseinate und die Gerinnung des dadurch entstehenden Parakaseinats sind kolloidchemischer Natur. Mindestens drei wichtige Fragen, von denen keine bis jetzt vollkommen befriedigend beantwortet werden kann, stehen im Zusammenhang mit der Labwirkung. Wie ist die genaue Beschaffenheit des kolloiden Kalziumkaseinats in der Milch? Wie vollzieht sich die Umwandlung in dieses Kolloid, das für die gesteigerte Affinität für Kationen verantwortlich ist? Wie bewirkt das kolloide Enzym Lab diese Umwandlung?“

Die letztgenannten Autoren glauben weiter, daß „der ultramikroskopische Befund und die zahllosen experimentellen Beobachtungen deutlich darauf schließen lassen, daß der Labgerinnungsklumpen ein instabiles, rasch synärierendes Gel amorpher Teilchen von Kalziumparakaseinat, von denen jedes seine Eigenart

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 45, 249 (1923).

²⁾ U. S. Dept. Agric. Bur. Anim. Ind. Bull. 166 (1913).

³⁾ Ann. v. scuola agr. Portici 17, 1—20 (1922).

⁴⁾ C. R. 182, 1247 (1926). — S. a. Mattick and Hallett, Journ. Agric. Sci. 19, 452 (1929).

⁵⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 2, 457—481 (1925); 3, 361 (1926).

⁶⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 58, 295 (1908).

⁷⁾ Journ. Physiol. 45, 345 (1912).

⁸⁾ Biochem. Journ. 18, 245 (1924).

⁹⁾ Skand. Arch. Physiol. 25, 105 (1911).

¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc. (B) 86, 460 (1913).

¹¹⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 15, 254 (1923); 16, 974, 1282 (1924).

¹²⁾ Beitr. Chem. Physiol. Path. 2, 169 (1902).

¹³⁾ American Colloid Symposium 3, 128 (1925).

behält, darstellt. . . . Die Fällungsreaktion beruht auf der Valenzwirkung des fällenden Ions . . . Es existiert auch ein bestimmtes Temperaturbereich für das Kalziumparakaseinatgel.“

Nur wenige und meist weiter zurückliegende Arbeiten sind über die physikalische Chemie von Käse selbst veröffentlicht worden. Die Wirkung des Säuregrades auf die Struktur ist am Edamer Käse studiert worden¹⁾. Wichtig ist auch der Feuchtigkeitsgehalt²⁾. Die Elastizität der in der Milch durch das Labferment hervorgerufenen Flockung ist von Allemann und Schmid³⁾ studiert worden, während Marquardt⁴⁾ eine ausgedehnte Untersuchung über die physikalische Chemie der Weichkäsebereitung durchgeführt hat.

Ein Problem von beträchtlicher Wichtigkeit bedeutet für die Käsefabrikation das Maß der Salzdiffusion von der Oberfläche des Käses in sein Inneres. Die einzige Veröffentlichung in dieser Beziehung, in der darüber ausführlich berichtet wird, stammt von Mrozek⁵⁾, der ausführt, daß neben der Salzdiffusion auch eine Wasser- osmose besteht. Scheinbar hat man dem möglichen Einfluß des Salzes im Käse auf die Teilchengröße der Fettkügelchen keine Aufmerksamkeit geschenkt.

¹⁾ Boekhout und de Vries, Rev. gen. Lait 7, 285 (1909). — van Dam, Rev. gen. Lait 8, 169 (1910); 9, 151 (1911). — Watson, Journ. Dairy Sci. 12, 289 (1929).

²⁾ Van Slyke, New York (Geneva) Agric. Expt. Sta., Bull. 207 (1901).

³⁾ Landw. Jb. (Schweiz) 30, 357 (1916). — Vgl. a. Guittonneau, C. R. 180, 1536 (1925).

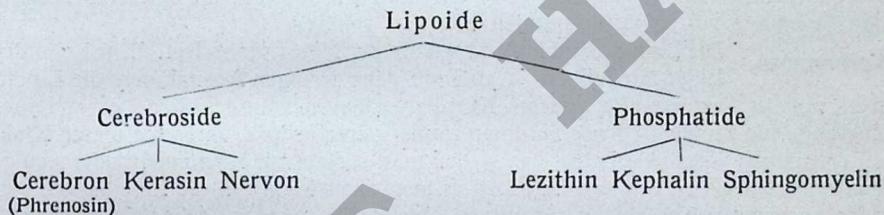
⁴⁾ Journ. Dairy Sci. 10, 309 (1927).

⁵⁾ Forsch. Geb. Milchwirts. 4, 391 (1927).

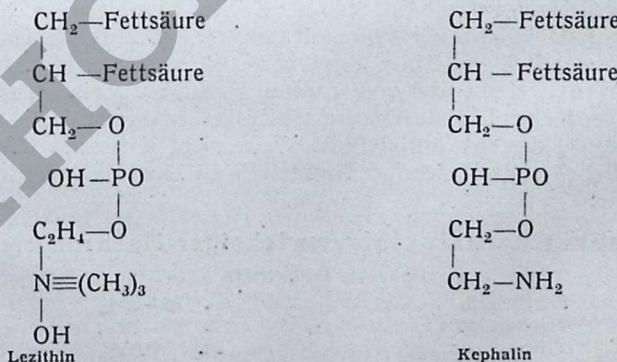
Die Lipoide.

Von Dr. Bruno Rewald-Hamburg.

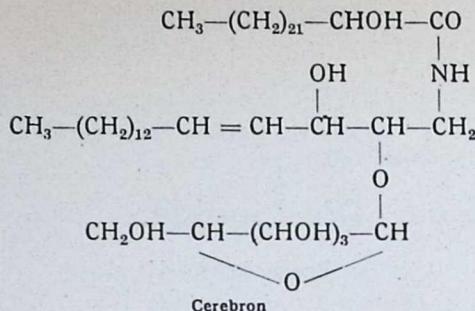
Einteilung. Die Nomenklatur der Lipoide ist heute noch schwankend, da von verschiedenen Autoren für dieselbe Körperklasse ganz verschiedene Bezeichnungen gewählt werden. Eine scharfe Abgrenzung ist aber notwendig. Um von vornherein die Körper, die unter dem Begriff Lipoide zusammengefaßt werden sollen, ganz scharf zu umreißen, diene folgendes Schema:



Hiernach sind Phosphatide die Stoffe, die als Basis stets Glyzerin enthalten. Zwei der Hydroxylgruppen sind, analog wie bei den Fetten, mit Fettsäureradikalen besetzt, während die dritte OH-Gruppe durch eine Phosphorsäure verankert ist, die ihrerseits wieder eine organische Base enthält. Das Schema der bekanntesten Phosphatide ist demnach folgendes:



Die Cerebroside haben eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung. Sie sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß sie stets einen Zucker, und zwar Galaktose, enthalten. Außerdem kommt immer eine Fettsäure vor, endlich ist auch hier eine organische Base fest im Molekül verankert, Sphingosin. Die Konstitution des Hauptvertreters dieser Gruppe, des Cerebrons, ist folgende:



Nicht zu den Lipoiden zu rechnen sind die Sterine (Cholesterin, Phytosterin, Ergosterin, Stigmasterin usw.). Diese Körperklasse hat ganz andere Eigenschaften, es sind stets einfache oder mehrfach ungesättigte Alkohole, während die Lipide stets Ester sind und immer in ihrem Molekül mindestens ein Fettsäureradikal enthalten müssen, stets auch eine organische Base. Außerdem sind alle natürlich vorkommenden Lipide hochkolloide Substanzen, während die reinen Sterine zu den besonders gut kristallisierenden Körpern gehören.

Vorkommen. Die Lipide sind äußerst weit in der Natur verbreitet. Eine besondere Eigentümlichkeit ist, daß mit ganz geringen Ausnahmen, die Lipide stets nur als Begleitstoffe anderer Körper vorkommen und sich daher in reinem Zustande nie finden. Ferner kommen immer verschiedene Vertreter dieser Klasse untereinander vergesellschaftet vor, so daß man es stets mit einem mehr oder weniger buntem Gemisch zu tun hat. Auch ist es bemerkenswert, daß die Lipide fast stets mit den eigentlichen Fetten zusammen angetroffen werden, daher findet man bei genauer Untersuchung in so gut wie allen Fetten stets Lipide, ganz gleich ob es sich um Extraktionsfette oder Preßfette handelt. Ferner ist es aber in gleicher Weise beachtenswert, daß auch alle Eiweißarten in ihrer natürlichen Zusammensetzung — also ohne chemische oder physikalische Weiterbehandlung — Lipide enthalten. Und nicht zum wenigsten charakteristisch ist, daß auch bei genauer Untersuchung sich herausgestellt hat, daß die Zuckergruppe gewisse Beziehungen zu den Lipoiden hat. Wissen wir schon seit langem, daß z. B. die Galaktose ein integrierender Bestandteil der reinen Cerebroside ist, so haben die Arbeiten von Schulze und Winterstein und von anderen Forschern gezeigt, daß auch insbesondere die pflanzlichen Lipide immer einen Zucker, und zwar ein Di- oder Polysaccharid, enthalten, das sich auf einfache Weise nicht abtrennen läßt.

Über den Gehalt einiger wichtiger Naturstoffe an Lipoiden unterrichtet nachstehende Tabelle:

Phosphatidgehalt einiger wichtiger Naturstoffe.

a) tierische Rohstoffe

Frischeigelb	8—10%
Trockeneigelb	16—18%
Milch	ca. 0,05%
Gehirn (Rind)	ca. 6%
Leber (Hund)	1,6—2,9%
Muskel (Rind)	ca. 2%
Niere (Rind)	ca. 2%
Knochenmark (Hund)	4,5—5%
Butter	0,5—1,2%
tierische Fette	Spuren.

b) pflanzliche Rohstoffe

Lupine	1,6—2,2%
Erbse	1—1,2%
Linse	1—1,2%
Sojabohne	1,6—2,1%
Weizen	0,4—0,5%
Roggen	0,5—0,6%
Mais	0,2—0,3%
Baumwollsamen	0,8—0,9%
*Kakaobohnen	0,07—0,3%

Allgemeine Eigenschaften.

Das Hauptmerkmal der Lipoide ist ihre Eigenschaft mit vielen anderen Stoffen haltbare Emulsionen zu bilden und selbst in Wasser zu typischen Gelen zu quellen. Während Lipoide, besonders die vom Typus der Phosphatide, in ihrer Konstitution gewisse Analogien zu den Fetten aufweisen, ist diese Eigenschaft der Gelbildung ein ganz charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, das auch vielfach zur Erkennung vorhandener Lipoide dienen kann. Denn die Lipoide haben — zum Unterschied von fast allen anderen bekannten Kolloiden — mit den Fetten das gemeinsam, daß sie mit Fettlösungsmitteln leicht löslich sind. So kann man z. B. mit Äther, Chloroform, Benzol, Benzin und vielen gechlorten Kohlenwasserstoffen die meisten Lipoide in Lösung bringen. Nach Verjagung des Lösungsmittels bleibt dann das Lipoid zusammen mit dem Fett zurück. Fügt man jetzt etwas Wasser hinzu, so wird das etwa vorhandene Lipoid quellen, während naturgemäß das Fett sich nicht verändert. Das gequollene Lipoid ballt sich nach kurzer Zeit in Flocken zusammen und kann so leicht von dem klaren Öl oder Fett durch Zentrifugieren getrennt werden. Dies ist eine häufig sehr gut anwendbare Vorprobe auf das Vorhandensein von Lipoiden.

Andere organische Lösungsmittel verhalten sich gegenüber Lipoiden verschieden. Alkohol löst nur manche, insbesondere die Lezithine, aber nicht die Cerebroside und Kephaline. Azeton ist ein sehr gutes Fällungsmittel für alle Lipoide, jedoch bei großem Überschuß von Fetten können gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussungen stattfinden. Das gleiche gilt für Essigester, der besonders in der Kälte sehr gut fällend wirkt. In diesen beiden letzteren Mitteln hat man gute Präparate in Händen, um die Lipoide von den Fetten im allgemeinen zu trennen.

Mit den Eiweißkörpern bilden die Lipoide sehr häufig „Verbindungen“. Man konnte bis heute nicht feststellen, ob es sich um echte chemische Verbindungen oder nur um physikalische Anlagerungen handelt. Wahrscheinlicher ist das letztere, da man es nie mit konstanten Verhältnissen zu tun hat und eine einfache Alkoholbehandlung eine quantitative Trennung bewirkt. Aber andererseits sind diese Lipoide wieder so fest an das Eiweiß „gebunden“, daß alle sonst so leicht lösend wirkenden Lipoidlösungsmittel — wie Äther, Benzol usw. — auch bei noch so langer Einwirkung und bei Siedetemperaturen — eine restlose Extraktion nicht bewirken können. — Auch verhalten sich derartige „Lezitalbumine“ — die ja praktisch in großen Mengen hergestellt werden — in gelöster Form wie reine Eiweißkörper ohne daß man die Lipoidkomponente bemerken könnte. Die physikalischen Eigenschaften haben sich nicht geändert.

Sehr beachtlich ist es auch, daß Lipoide imstande sind, große Mengen Zucker in sich aufzunehmen, ohne daß dadurch die Eigenschaften der Lipoide merklich verändert werden. Während sonst Zucker in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, können derartige Lipoid-Zuckerkomplexe leicht vollkommen klar in vielen organischen Lösungsmitteln gelöst werden, ohne daß

auch nach Monaten irgendwelche Veränderungen, besonders Abscheidungen, sich zeigen. Man kann technisch hiervon Gebrauch machen um Zucker „alkohol-löslich“ zu machen!

Betrachtet man die merkwürdigen Eigenschaften dieser Körperklasse, so findet man Brücken zu den anderen wichtigsten Gruppen — den Eiweißstoffen, den Fetten und in gewisser Hinsicht auch den Zuckern — geschlagen. Mit den Fetten finden wir das gemeinsame in der chemischen Konstitution, mit den Eiweißstoffen in dem Gehalt an Aminogruppen und in den kolloiden Eigenschaften, zu den Zuckern in der Möglichkeit mit diesen Komplexe zu bilden, wie sie sonst zwischen Vertretern zwei so grundverschiedener Klassen kaum vorkommen. Was aber die Lipoide ganz besonders auszeichnet, ist, daß sie — trotzdem stets nur in geringen Mengen vorhanden — dennoch auf die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Materien einen ganz besonderen Einfluß ausüben. Wir können heute mit Sicherheit behaupten, daß insbesondere die kolloiden Eigenschaften dieser Körperklassen an sich wie auch die Eigenschaften, die andere Gruppen durch den Gehalt an Lipoiden erfahren, für den Ablauf vieler Naturprozesse von größter Bedeutung sind. Die Technik hat aber neuerdings hiervon gleichfalls Nutzen gezogen, nachdem man die besonderen Eigenschaften der Lipoide erkannt hat und nachdem man sie in größerem Maßstabe herstellen kann.

Darstellung. Die Darstellung gründet sich stets auf eine Extraktion. Am gebräuchlichsten zur Gewinnung des tierischen Lezithins ist die Extraktion von Eigelb. Man extrahiert das getrocknete Eigelb mit Methyl- oder Äthylalkohol bei mäßiger Wärme, trennt von dem ungelösten Eiweiß, dampft den alkoholischen Extrakt bis zur Trockne, behandelt mit eisgekühltem Essigester zur Lösung des mitextrahierten Eieröles. Der Lezithinrückstand wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit; man erhält so ein hochwertiges Eilezithin.

Viel bedeutungsvoller ist heute die Gewinnung von Pflanzenphosphatiden. Man extrahiert z. B. Sojabohnen mit einem Gemisch aus Alkohol und Benzol und dampft das Lösungsmittel in gewohnter Weise ab. Zugleich mit dem Öl werden auch die Phosphatide extrahiert. Durch Zugabe geringer Mengen Wasser werden letztere ausgeschieden und durch Schleudern von dem überschüssigen Öl getrennt. Die Weiterverarbeitung zu konzentrierten Produkten kann nach dem Eindampfen geschehen. Die wichtigsten Methoden sind geschützt¹⁾.

Anwendung. Seitdem die Phosphatide in großen Quantitäten und zu relativ billigen Preisen erhältlich sind, hat sich das Anwendungsgebiet außerordentlich erweitert. Man hat bald erkannt, daß insbesondere dort, wo es sich um die Herstellung von Emulsionen handelt, die Lipoide eine ganz hervorragende Rolle spielen. So benutzt man schon heute diese Körper in ausgedehntem Maße in der Technik. Besonders die Nahrungsmittelindustrie, die Leder- und Textilindustrie haben den Vorteil der Verwendung von derartigen Lipoiden erkannt, ohne daß hiermit auch nur andeutungsweise die Möglichkeiten erschöpft sind.

Herstellung Die Herstellung rein wässriger Emulsionen stößt dann auf keine Schwierigkeiten, wenn man zu Anfang die Vorsichtsmaßregel der Emulsionen. ergreift, daß man nicht zu große Mengen Wasser auf einmal verwendet, sonst tritt nur ein langsames Quellen ein und es bedarf oft relativ

1) D.R.P. 200253, 210013, 223593, 236605, 260886, 261212, 272057, 291494, 298373, 304889, 315941, 382912, 432377, 438329, 439387, 464554, 479353, 480480, 485676, 505354, 511851; Am. Pat. 1586145; Franz. Pat. 371391, 390683, 410819; Holl. Pat. 17442, 18441; Engl. Pat. 222463 (1925), 285417 (1928), 311436 (1928); Schwed. Pat. 59870.

sehr langer Zeiten, bis eine vollkommen homogene kolloide Lösung sich gebildet hat. Zweckmäßig geht man dabei so vor, daß man gleiche Mengen von Lipoid mit lauwarmem Wasser (ca. 40° C) in einem geeigneten Gefäß miteinander innigst vermischt bzw. zerreibt. Das Wasser wird begierig von dem Lipoid aufgenommen und man erhält in relativ kurzer Zeit eine pastenförmige homogene Masse. Jetzt fügt man noch einmal das gleiche Quantum Wasser hinzu und mischt dieses in gleicher Weise unter. Hat man auf diese Art eine Vormischung hergestellt, so gelingt es leicht, durch weitere Zugabe von Wasser nunmehr jede beliebige Verdünnung herzustellen. Diese Lösung ist eine rein kolloide und nach Sterilisation in geschlossenen Gefäßen sehr lange Zeit haltbar; an der Luft zersetzt sie sich rasch. Gegen Alkalien ist sie sehr beständig, gegen Säuren äußerst empfindlich. Es genügen schon geringe Säurekonzentrationen, um eine Ausflockung zu bewirken. Da viele Lipoide, besonders die pflanzlichen, Kohlenhydrate enthalten, die bei Gärung Säuren bilden, so ist die leichte Zersetzung sehr verdünnter Lösungen erklärlich. Durch Zugabe geeigneter Antiseptika ist dem vorzubeugen. Auch Zugabe von Salzen bewirkt ein minder oder rascher hervortretendes Aufräumen. Anorganische Salze wirken hierbei ungünstiger als organische. Man vermeide deshalb bei der Herstellung derartiger Emulsionen auch zu hartes Wasser. Man beachte ferner, daß auch viele Metalle mit Lipoiden Verbindungen bilden, so insbesondere Kadmium, Kupfer und andere Schwermetalle. Hierdurch wird natürlich auch die Bildung von Kolloiden in Gegenwart derartiger Verbindungen unmöglich gemacht, da diese „Lipoidsalze“ fast stets unlöslich sind.

Ferner ist es wichtig, manchmal ganz geringe Mengen von Alkalien, am besten organische, wie z. B. Triäthanolamin, hinzuzufügen. Die Lipoide, besonders wenn sie viel Kephalin enthalten, haben von Natur eine ganz schwach saure Reaktion, so daß es zweckmäßig erscheinen kann, diese Säuremenge vorher abzustumpfen. Auf diese Weise wird die Stabilität der Emulsion beträchtlich erhöht. Derartige wässrige Lipoidemulsionen können für sich in der Technik angewendet werden. Sie dienen z. B. als Weichmachungsmittel in der Textilindustrie. Meistens jedoch wendet man sie nicht in dieser Form an, sondern benutzt sie, um andere Stoffe, die an sich keine Emulsionen geben, durch Zusatz von Lipoiden „wasserlöslich“ zu machen¹⁾.

Fettemulsionen. Die Lederindustrie verwendet seit jeher zur Herstellung ihrer Licker Emulgatoren, insbesondere Eigelb. Das Problem ist hier, die Fette, die zur Herstellung guter Leder benötigt werden, insbesondere also die Trane, Klauenöl, Rizinusöl usw. in eine solche Form zu bringen, daß sie leicht in das Leder eindringen, um dieses dauernd geschmeidig zu machen. Da die gewöhnlichen Fette diese Eigenschaften — Emulgierbarkeit mit Wasser — nicht haben, andererseits aber Eigelb viele Nachteile aufweist, nicht zum wenigsten die Gerinnbarkeit des Eiweißes bei höheren Temperaturen — so mußte man den Weg chemischer Behandlung der Fette gehen — man sulfurierte sie und machte sie auf die Weise „wasserlöslich“. Dadurch wurde aber selbstverständlich auch der ganze Charakter der Fette sehr stark verändert. Auch trat die unerwünschte Erscheinung auf, daß die Löslichkeit so groß wurde, daß bei nachfolgender Wässerung ein erheblicher Teil der Fette wieder ausgeschwemmt wurde. Hier konnten die Lipoide mit Erfolg verwendet werden. Durch ihre große Fettlöslichkeit gelingt es leicht, z. B. ein Gemisch herzustellen — bei mäßiger Erwärmung — das aus

¹⁾ D.R.P. 424748, 426743, 461004, 474269, 241564; Engl. Pat. 19344 (1913).

25 Teilen Lipoid und 75 Teilen Tran besteht. Nimmt man hiervon einen Teil und mischt ihn mit ca. 3—4 Teilen Wasser (am besten möglichst salzarmem) bei einer Temperatur von 40—50° C, so bekommt man ein gelbes, homogenes, gleichmäßiges Gemisch, besonders wenn man geringe Mengen Alkali (Ammoniak) zufügt, um die stets vorhandenen freien Fettsäuren im Tran zu neutralisieren. Mit diesem Licker kann man dann sofort die Fettung der Leder vornehmen (6 kg hiervon genügen, um ca. 250 kg Rohnaßhaut zu verarbeiten). Die Aufnahme des Tranes ist eine ganz vorzügliche und da das Lipoid selbst in diesem Falle als reines Fett wirkt, hat man eine doppelte Wirkung. Außerdem verankert das Lipoid nicht nur sich, sondern auch den zugesetzten Tran schon nach kurzer Zeit so fest in der Haut, daß ein späteres Auswaschen unmöglich ist.

Vielfach wendet man das Pflanzenlipoid aber auch derart an, daß man damit gebrauchsfertige Licker herstellt, die also eine bestimmte Zusammensetzung haben und die stets einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Lipoid aufweisen. Dann hat der Gerber es nicht mehr nötig, sich selbst die einzelnen Mischungen zuzubereiten. Die besondere Wirkung aber der Lipoide hier beruht ausschließlich auf den kolloiden Eigenschaften, auf der Vermittlerrolle, Substanzen, die sonst miteinander nicht direkt in Lösung gebracht werden können, in homogene haltbare Gemische zu verwandeln¹⁾.

Die Textilindustrie gebraucht für ihre verschiedenen Stufen der Fabrikation eine ganze Reihe von Emulsionen, um die Fettung der Fäden bei der Spinnerei und Spulerei zu bewirken, sie braucht Bäder, durch die während der Zurichtung die Gewebe gezogen werden, um z. B. der Kunstseide eine besondere Geschmeidigkeit und einen hohen Glanz zu verleihen. In der Beuche müssen die verwendeten Rohstoffe feinst verteilt sein — kurz, bei fast allen Stufen dieser so sehr verzweigten Industrie handelt es sich darum, kolloide dünne Lösungen herzustellen. Auch hier hatte man bisher häufig von den sulfurierten Ölen Gebrauch gemacht — aber es hat sich erwiesen, daß die Sojaphosphatide eine ganz hervorragende Rolle bei der Fabrikation spielen können. Bäder, die nur geringe Mengen Lipoid enthalten, bewirken auf der Kunstseide einen Glanz wie er sonst nicht zu erreichen war, außerdem wird der Griff so weich und seidenartig, wie es bisher nie beobachtet wurde.

In all diesen Fällen ist es notwendig, mit möglichst weichem Wasser zu arbeiten, da sonst der Kalkgehalt sogar zersetzend wirkt. Sehr vorteilhaft ist es, geringe Mengen eines schwachen Alkalies zuzufügen, wobei insbesondere in neuer Zeit sich Triäthanolamin als wirksam erwiesen hat.

Die Herstellung der Emulsionen stößt aber manchmal auf Schwierigkeiten, weil das pastenförmige feste Lezithin immer eine gewisse Zeit zum Quellen braucht, besonders wenn es sich um große Quantitäten handelt. Nicht immer kann man auch den Weg beschreiten, das Phosphatid vorher in Fetten zu lösen, weil man vielfach auch Emulsionen benötigt, die möglichst fettfrei sein sollen. Für solche Fälle hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die Phosphatide, besonders die pflanzlichen, in geringen Mengen organischer Lösungsmittel zu lösen; dann gelingt die Suspension in Wasser sehr leicht, man kann auch selbstverständlich das Lösungsmittel wieder verjagen, wenn erforderlich²⁾.

In der Margarineindustrie werden derartige Lezithin-Fettemulsionen schon

¹⁾ D.R.P. 175381, 514399, 516187, 516188, 480157; Franz. Pat. 642682, 647456; Holl. Pat. 22981; Norw. Pat. 45804; Engl. Pat. 121133 (1920), 306672 (1928).

²⁾ D.R.P. 231233, 370039, 438328; Franz. Pat. 693887, 693528, 675902; D.R.P. 470954.

seit langer Zeit in größtem Umfange angewendet¹⁾. Die Margarine an sich ist ja schon eine Emulsion, eine Wasser-in-Öl-Emulsion, bestehend aus 84 % eines Fettgemisches (das wechselnd ist je nach der Jahreszeit und auch nach Preis) und 16 % Wasser, meistens nicht direkt aus solchem, sondern aus Magermilch bestehend. Aber diese Emulsion, die in besonderen Kirnen (Emulgatoren) hergestellt wird, zeigt meistens doch nicht die Struktur, die man von einer solchen Mischung erwartet, sie ist nicht fein genug, insbesondere sind die Wassertropfen nicht feinst verteilt, emulgiert. Um hier eine besondere Wirkung zu erzielen, nahm man früher Eigelb, heute fast ausschließlich Phosphatide. Schon ein so geringer Zusatz wie 0,2—0,3 % eines ca. 60 %igen Phosphatids bewirkt eine erhebliche Verbesserung der Struktur der Margarine, insbesondere werden die Wasseranteile feinst emulgiert. Das beruht natürlich darauf, daß Phosphatide imstande sind, einerseits mit dem vorhandenen Wasser Emulsionen zu bilden, andererseits sich in den Fetten zu lösen — bei richtiger Temperatur muß daher eine kolloide Emulsion entstehen, wodurch die Bildung von Wassertropfen verhindert wird. Unterstützt wird diese Erscheinung häufig noch durch Verwendung geeigneter Fette, insbesondere gehärteter Fette, die auch gute Emulsionsbildner sind. In der Margarine bewirkt das Phosphatid noch eine andere Erscheinung, die auch auf die besondere kolloide Eigenschaft zurückzuführen ist. Reine Fette lassen beim Erhitzen etwa vorhandenes Wasser oder auch zugesetztes Wasser unter kleinen Detonationen bei großer Blasenbildung entweichen. Fügt man Phosphatide hinzu, so bemerkt man, daß das Wasser nur ganz allmählich unter Bildung eines feinen, stehenden Schaums fort geht. Das mit Hilfe der Phosphatide in feinster, kolloider Beschaffenheit verteilte Wasser in der Margarine ruft die gleiche Erscheinung hervor, wie wir sie bei der Butter beobachten, die bekanntlich auch lipoidreich ist. Man kann den Unterschied am besten beobachten, wenn man z. B. mit einem reinen Kokosfett — und in einem solchen mit 0,3 % Phosphatide — einen Bratversuch durchführt. Die Margarinefabrikation hat schon seit vielen Jahren die praktische Nutzanwendung hieraus gezogen.

Eine weitere aber noch recht umstrittene Frage ist die, ob geringe Mengen Phosphatid — es handelt sich um Zehntel Prozente und noch weniger — eine schützende Wirkung auf Öle ausüben können. Fast stets ist in Ölen eine geringe Menge Wasser noch enthalten, die mit der Zeit zersetzt auf diese einwirken kann. Bekanntlich treten in gealterten Ölen Ranziditätserscheinungen auf, die bis heute noch nicht restlos geklärt sind, jedenfalls schreibt man dem Wasser hierbei eine entscheidende Rolle zu. Wenn dem aber so ist, so ist es leicht erklärlich, daß die Phosphatide hier günstig wirken können, indem sie den Ölen die geringen Mengen Wasser durch feste Bindung entziehen und so diesen „Katalysator“ wasserunschädlich machen. Das Problem ist interessant genug, weiter verfolgt zu werden²⁾.

Fettemulsionen besonderer Art spielen seit langen Jahren in der Therapie eine wichtige Rolle: Lebertranemulsionen. Sowohl in der Humanmedizin, aber besonders auch in der Veterinärpraxis verwendet man mit Vorteil derartige Produkte, die im Wesen ja nur darin bestehen, daß man den tierischen Lebertran — meistens zu 40 % — mit Wasser — 60 % — in eine dauernd haltbare Emulsion bringt. Da aber Tran und Wasser ohne weiteres nicht mischbar sind, mußte man

¹⁾ D.R.P. 142397, 175381, 183689, 221698, 408911; Engl. Pat. 18201 (1909); Am. Pat. 1014690; Engl. Pat. 8589 (1914), 295884 (1928); Am. Pat. 1762077; Norw. Pat. 40515; Schwed. Pat. 63824; Engl. Pat. 129165 (1919), 1744 (1910).

²⁾ D.R.P. 439130; Am. Pat. 1575529; Franz. Pat. 606110.

von jehler Emulgatoren anwenden, meistens in Form von Gummitragant, Gummirabikum, Gelatine, Agar Agar oder ähnlichem. Das alles aber sind pflanzliche Rohstoffe, die in der Hauptsache durch ihre Kohlenhydratkomponente wirken, wobei auf der anderen Seite die Gefahr leichter Zersetzung, besonders von Gärungen, besteht. Für derartige Zwecke ist naturgemäß gerade Lezithin oder ein anderes Phosphatid das gegebene. Besonders in der tierärztlichen Praxis macht man schon einen recht ansehnlichen Gebrauch von derartigen Emulsionen, die mit Lezithinzusatz hergestellt werden, wobei man auch den weiteren Vorteil hat, daß man therapeutisch hochwirksame Substanzen mit einverleibt, die gerade der jugendliche Organismus benötigt.

Phosphatide in der Schokoladenindustrie. Es blieb bisher vollkommen unbeachtet, daß die Kakaobohnen von Hause aus einen gewissen Gehalt an Lipoiden aufweisen. Wenn auch diese Tatsache als wahrscheinlich vorausgesetzt werden konnte, so konnte doch nicht vermutet werden, welche Bedeutung den Phosphatiden insbesondere zukommt. Die Untersuchung ergab, daß normalerweise zwischen 0,07—0,25 % Phosphatide in den Kakaobohnen vorkommen. Diese sind jedoch scheinbar sehr fest gebunden, besonders an das Eiweiß, jedenfalls nur sehr wenig im Fett gelöst. Beim Pressen der Bohnen geht in die Kakaobutter so gut wie kein Phosphatid, auch nicht, wenn die Bohne vorher geröstet oder alkalisiert wird. Dagegen reichert sich nach dem Pressen im Rückstand (Kakaopulver) das Phosphatid entsprechend an. Trotzdem nun also in jeder Bohne, in jedem Kakaopulver auch in jeder Schokolade natürliche Mengen von Phosphatiden vorkommen, bewirkt ein weiterer ganz geringer Zusatz von Phosphatiden ganz auffällige Erscheinungen in der ganzen Struktur der Schokolade. Fügt man 0,2—0,4 % Reinphosphatid hinzu, während der Fabrikation in der Conche oder im Melangeur, so beobachtet man schon nach ganz kurzer Zeit eine sonst nicht erreichbare Leichtflüssigkeit der ganzen Masse — eine Erscheinung, die nur physikalisch-kolloidchemisch erklärt werden kann. Denn auch die Schokolade selbst stellt ein kolloides System dar, das hier durch den Zusatz eines anderen Kolloides stark beeinflußt wird. Die Technik zieht natürlich den praktischen Nutzen daraus, indem sie durch diesen geringen Zusatz eines Phosphatides eine viel leichtere Verarbeitbarkeit ihrer Produkte erzielt, da in kürzerer Zeit und mit weniger Kraft ein besser verarbeitbarer Rohstoff entsteht; daß hiermit häufig auch eine wesentliche Materialersparnis (Kakaobutter) erzielt wird, ist eine nicht unerwünschte Nebenerscheinung.

Auch in anderer Hinsicht, beim Abpressen der Kakaobutter, bei der Kakasherstellung, tritt etwas Analoges ein. Man ist bisher gezwungen, dieses Pressen bei hohen Drucken — bis 400 Atm. — durchzuführen; ein geringer Zusatz von Phosphatiden — hier genügen unter Umständen schon 0,1 % — bewirkt, daß der ganze Preßprozeß viel besser vor sich geht. Nicht nur, daß die Flüssigkeit der Masse ein leichteres Abpressen an sich bewirkt, man muß sogar zu Anfang vorsichtig vorgehen, damit die sehr dünne Masse nicht zu sehr schäumt. Sehr vorteilhaft aber ist, daß besonders im Endstadium des Preßvorganges auch bei niedrigeren Drucken, in kürzerer Zeit nur, dementsprechend bei niedrigeren Temperaturen, sehr gute Resultate erzielt werden. Auch hier haben wir es mit einer Beeinflussung der gesamten Struktur einer an sich kolloiden Masse durch eine andere zu tun, wobei besonders auffällig die minimalen Mengen sind, die eine so große Wirkung entfalten¹⁾.

¹⁾ Am. Pat. 1660541, 1781672; Engl. Pat. 262239 (1926), 330450 (1930); Franz. Pat. 678792; Norw. Pat. 49116; Belg. Pat. 362624.

Phosphatide in der Teigwarenindustrie. Teigwaren werden im allgemeinen nur unter Verwendung von Mehl und Wasser hergestellt, unter Zusatz von Salz — besonders hochwertige Teigwaren erhalten einen Eigelbzusatz, also auch schon indirekt einen Lezithinzusatz durch das Eigelb. Gibt man aber gewöhnlichen „Wassernudeln“, also solchen ohne Eigelbzusatz, einen geringen Zusatz von Phosphatiden, so beobachtet man sehr bald, daß die Bindefähigkeit des Mehles sehr stark erhöht wird. Während gewöhnliche Teigwaren, besonders wenn sie nur aus kleberarmen europäischen, besonders deutschen Inlandsmehlen hergestellt werden, eine ungehinderte Quellung erleiden, d. h. mit anderen Worten vollkommen zerfallen und ihre Struktur verlieren, verhindert ein fast minimaler Zusatz von Phosphatiden diese unerwünschte Erscheinung; es kann so erzielt werden, daß die Nudeln ihre Form völlig bewahren. Teige nur mit Wasser, erreichen in gleichen Zeiten bei gleicher Temperatur das doppelte Volumen als jene, die mit Phosphatiden versetzt sind; „je höher der Dispersitätsgrad (Lezithinemulgierung) der adsorbierenden wie auch der zur Adsorption gelangenden Kolloide ist, desto unlösbarer ist der gesamte Adsorptionskomplex und um so weniger werden die Stoffe beim Kochen gehemmt“ (Ziegelmayer). Ein besonderer praktischer Vorteil ist mit dieser Eigenschaft der Phosphatide verbunden — man kann heute — was früher vollkommen ausgeschlossen war — aus reinem deutschen Weizen Teigwaren (ohne Eizusatz) herstellen, wenn man relativ geringe Quanten Phosphatide dem Teig untermengt. Der Zusatz des Kolloids, Phosphatid, bewirkt also auch hier, selbst bei kleinster Dosierung, eine Verbesserung des gesamten Gefüges.

Phosphatide in der Bäckerei. Daß die Mehle von Hause aus gewisse Mengen Phosphatide enthalten, ist seit langem bekannt, aber nicht oder nur wenig bekannt ist, daß ein geringer Zusatz von Phosphatiden zum Teig eine wesentliche Verbesserung in dem ganzen Backprozeß bewirkt. Fügt man nach der Gare noch das Phosphatid dem Teig bei, so beobachtet man nicht nur, daß die Bräunung der Kruste eine bessere ist, man erkennt gleichzeitig, daß das Volumen der Gebäcke bei sonst ganz gleichen Bedingungen erheblich vergrößert ist und daß die Porenbildung im fertigen Brot viel feiner, gleichmäßiger ist. Diese Beobachtungen sind unabhängig voneinander an den verschiedensten Stellen gemacht worden. Das Bäckereigewerbe hat hier in dem Kolloid, Phosphatid, einen Stoff in der Hand, der eine ausgezeichnete und exakt feststellbare günstige Wirkung auszuüben imstande ist. Das ist um so bemerkenswerter, als sonst gleichartige Erscheinungen nur durch ausgesprochen chemische Mittel zu erzielen sind, durch Salze, Oxyde, Peroxyde — kurz durch Stoffe, die während des Backprozesses chemisch einwirken. Bei den Phosphatiden kann nur eine kolloidchemische Reaktion in Frage kommen, da eine Zersetzung — wie nachgewiesen — nicht stattfindet. Es findet sicher eine feinere Verteilung der einzelnen Bestandteile statt, ein gleichmäßigeres Aufgehen des ganzen Teiges, ein wahrscheinlich verlangsamtes, aber daher besser durchgebildetes Aufgehen, wodurch die feinere Porenbildung und das größere Volumen sich zwanglos erklären. Natürlich bleiben hier wie in vielen anderen Fällen, noch viele Rätsel zu lösen¹⁾.

Phosphatide in der pharmazeutischen Industrie. Die erste praktische Anwendung haben die Phosphatide in der pharmazeutischen Industrie gefunden, aber naturgemäß hauptsächlich wegen ihrer therapeutischen Wirkung als Träger einer organischen Phosphorkomponente. Aber ganz abgesehen hiervon — wobei es ja nicht auf die kolloide Beschaffenheit als

¹⁾ Engl. Pat. 328075 (1930); Schweiz. Pat. 153 975.

solche ankommt — können die Phosphatide auch einen besonderen Einfluß gerade wegen ihrer kolloiden Beschaffenheit ausüben. Wir wissen heute noch relativ sehr wenig über das Verhalten eingeführter Substanzen in den Organismus, es ist daher auch nicht viel über die Phosphatide bekannt. Es existiert natürlich eine Anzahl von Arbeiten, die sich mit dem Vorkommen und den Eigenschaften der Phosphatide in den einzelnen Organen befassen, aber nur sehr wenige zuverlässige Angaben sind vorhanden, die sich mit dem Schicksal von Phosphatiden als solchen bei Zufuhr per os abgeben, insbesondere sich aber das Problem gestellt haben, ob die ausgesprochen kolloiden Eigenschaften der Phosphatide eine irgendwie geartete Verbesserung des Verdauungsvorganges für die Phosphatide selbst bzw. den damit versetzten Nahrungsmitteln bedingen. Wenige Versuche, die darüber existieren, zeigen, daß die Phosphatide selbst Nahrungsmittel par excellence sind. Viel zahlreicher sind jene Arbeiten, die die Einwirkung von Phosphatiden für die Zubereitung verschiedener Pharmazeutika behandeln. Auf Lebertran wurde schon hingewiesen; ähnlich können Phosphatide aber auch als Zusätze zu Salbengrundlagen dienen, da durch die kolloiden Eigenschaften sich feinste Emulsionen herstellen lassen, wie sie gerade in der Pharmazie aber auch in der Kosmetik für Kreme usw. besonders erwünscht sind. Hier bestehen noch die besonderen Vorteile, daß man es mit einem absolut neutralen, indifferenten Stoff zu tun hat, der anderen Körpern große Geschmeidigkeit verleiht und feinste Verteilung hervorruft. So kann man z. B. auch Seifen herstellen, die nach dem Verseifungsprozeß der Fette durch einen Zusatz von Phosphatiden sehr vorteilhaft beeinflußt werden, deren Schäumungskraft vergrößert wird, weil der Phosphatidzusatz den Schaum besonders fein verteilt und die Bläschen fest bindet, so daß ein „stehender“ Schaum erzielt wird. Wie immer genügen hier kleinste Mengen, um größte Wirkungen hervorzurufen¹⁾.

Phosphatide als Schädlingsbekämpfungsmittel. Für die Schädlingsbekämpfung müssen die Giftstoffe — ganz gleich welcher Art diese sind — in feinste Verteilung gelangen, damit sie beim Zerspritzen oder Zerstäuben auf eine möglichst große Fläche sich verteilen lassen. Es kommt hinzu, daß dafür Kolloide bevorzugt werden, weil einfache wäßrige Lösungen ein zu schnelles Eintrocknen der verspritzten Substanzen bewirken und weil damit zusammenhängend natürlich ein starker Wind ein schnelles Abstauben bewirkt, bei Regen ein vorzeitiges Abwaschen. Fügt man nun den zu verspritzenden Stoffen Phosphatide hinzu, so erreicht man hierdurch alles das was man anstrebt: eine feine Verteilung der Salze oder Stoffe, die als Schädlingsmittel wirken sollen, ein Haften an den Blättern und Blüten, ohne daß Trockenheit oder Regen — wenn nicht zu stark — ein Abblasen oder Abwaschen bewirken. Es kommt hinzu, daß auch die Atmung der Pflanzen nicht leidet, da ein zu starkes Verstopfen der Poren nicht eintritt. Die Phosphatide sind infolge ihrer kolloiden Beschaffenheit hier die idealen Verteilungsmittel²⁾.

Phosphatide als Wurstbindemittel. Eine eigenartige Anwendung haben ganz neuerdings die Phosphatide in der Praxis auch noch dadurch gefunden, daß bei der Wursterstellung — insbesondere bei Koch- und Brühwürsten —, durch den Zusatz von Phosphatiden wesentliche Verbesserungen erreicht werden können. Viele Fleischsorten haben eine geringe Bindefähigkeit,

¹⁾ D.R.P. 223593; 241564; 268103, 279200, 287743, 302229, 303537; 330673, 355569, 389298, 399148, 435823, 470954, 375620, Öst. Pat. 107587; Schweiz. Pat. 127256, 136239; Engl. Pat. 3950 (1913); Holl. Pat. 2583; Öst. Pat. 67680, 110850; Engl. Pat. 23613 (1911), 15047 (1914), 20928 (1911), 418 (1910).

²⁾ D.R.P. 476293.

die für die Wurstfabrikation von großem Nachteil ist. Man hat schon andere Mittel benutzt, um diesen Mangel aufzuheben, aber geringe Mengen von Phosphatiden — es genügen 0,5—2 % — bewirken, daß das Fleisch bindiger wird und die Faser sich besser aufschließt, quillt und dadurch eine bessere Wasserdurchdringung ermöglicht.

Hiermit sind die Möglichkeiten der Verwendung der Phosphatide für die technische Verwertung noch keineswegs erschöpft, große Gebiete befinden sich noch in Bearbeitung, weitere werden sicher noch erschlossen werden, denn die Eigenschaften gerade dieser Körperklasse sind derartige, daß man mit Bestimmtheit annehmen kann, daß hier neue Wege sich auftun werden. Mit der Vervollkommenung der Darstellung wachsen auch die Möglichkeiten der Verwendung. Wohin wir aber auch blicken — immer sind es die besonderen physikalisch-chemischen, insbesondere die kolloiden Eigenschaften, die diese Stoffe so wertvoll für die Industrie gemacht haben — und in noch größerem Umfange in Zukunft sicherlich noch machen werden.

Zuckerindustrie.

Von Erich Gundermann - Gronau (Hann.).

Einleitung. Die Aufgabe der Zuckertechnik ist es, aus der Zuckerrübe einen organischen molekulardispersen Stoff, den Rohrzucker, möglichst rein und mit möglichst großer Ausbeute in kristallisierter Form zu gewinnen. Dieser Aufgabe wirken neben anderen sog. Nichtzuckerstoffen die in den Säften enthaltenen Kolloide entgegen. Andererseits finden während des ganzen Erzeugungsganges kolloidchemische Vorgänge statt, deren günstiger oder weniger günstiger Verlauf die Fabrikation ganz wesentlich beeinflussen. Es ist daher für die Zuckertechnik von Wichtigkeit, die aus der Rübe und den Hilfsstoffen der Fabrikation in den Saft gelangenden Kolloide und ihr Verhalten im Betriebe, sowie die sich in diesem abspielenden kolloidchemischen Vorgänge zu kennen. Im Rahmen dieses Aufsatzes ist es nicht möglich, die Kolloide selber eingehend zu besprechen. Ich kann hier nur erwähnen, daß es sich in erster Linie um Eiweiß- und Pektinstoffe, Saponine und einige anorganische Kolloide handelt. Im übrigen muß ich mich jedoch auf die in diesem Falle wichtigeren kolloidchemischen Vorgänge des Betriebes beschränken.

Auslaugen der Schnitzel. Der Gang der Fabrikation ist so, daß die Rüben zuerst gewaschen, dann geschnitzelt und darauf in die sog. Diffusionsgefäß eingefüllt werden. Die in diesen Gefäß vor sich gehende Entzuckerung bzw. Entsaftung der Rübenschitzel beruht z.T. auf osmotischen Vorgängen. Durch die Erwärmung der Schnitzel innerhalb der Gefäßbatterie wird das Protoplasma der Pflanzenzelle, das eine semipermeable Membran darstellt, von der Zellwand abgehoben, es tritt Plasmolyse ein und der Zellinhalt kann nun in die ihn umgebende Flüssigkeit diffundieren. Nach Kroener findet die Plasmolyse bei 60 bis 70° statt¹⁾. Wie Prat festgestellt hat, geht die Plasmolyse in sauren Lösungen bedeutend schneller und vollkommener vor sich als in neutralen oder alkalischen²⁾. Es ist daher anzunehmen, daß bei denjenigen Diffusionsverfahren, die mit Rücknahme der sauren Abwässer arbeiten, die Plasmolyse eher eintritt, der Diffusionsvorgang also eher beginnt als bei der gewöhnlichen Auslaugung ohne Wasserzugabe. Um die Plasmolyse und damit die Auslaugung zu beschleunigen, sind vor ungefähr 25 Jahren Verfahren aufgekommen (Brühverfahren und Diffusionsverfahren mit heißer Einmaischung), die die Erwärmung der Schnitzel auf die zur Koagulation der Plasmamasse nötigen Temperatur schon vor oder gleich nach Eintritt in die Auslaugungsgefäß vornehmen, während bei der gewöhnlichen Gefäßentsaftung diese Temperatur mehr nach der Mitte des Auslaugungsvorganges hin verschoben ist. Diese Verfahren haben ferner den Vorteil, daß diejenigen

¹⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 55, 321 (1905).

²⁾ Kolloid-Ztschr. 40, 248 (1926).

Kolloide, die bei höherer Temperatur koagulieren, schneller zur Koagulation gelangen. Der zweite kolloidchemische Vorgang bei der Entzuckerung der Rübenschnitzel ist nämlich die Ausflockung der Kolloide unter der Einwirkung der Wärme und des natürlichen Säuregehalts der Säfte. Soweit die Kolloide noch in den Zellen eingeschlossen sind, koagulieren sie in diesen. Nun ist aber ein großer Teil der Zellen durch das Zerschneiden der Rüben freigelegt, die löslichen Kolloide können also ungehindert in den Saft gelangen. Sie flocken hier z. T. aus und werden, wie Herzfeld anlässlich der Prüfung des Claesenschen Rücknahmeverfahrens feststellte, beim Durchströmen der Schnitzel von diesen „abfiltriert“. Die Arbeit mit sauren Rücknahmewässern soll, wie ebenfalls schon Herzfeld gefunden hat, die Ausflockung der Kolloide verbessern. Der Genannte will bei seinen Versuchen in Rethen Säfte bekommen haben, die fast kein koagulierbares Pektin mehr enthielten¹⁾. In neuerer Zeit ist, um die Rohsaftkolloide soviel wie möglich schon während der Auslaugung auszuflocken, wieder der an sich alte Gedanke aufgetaucht, die Einmaischäfte mit SO_2 zu behandeln. Über die hierbei erzielten Resultate hat man jedoch bisher nichts gehört. Das Verhalten verschiedener Kolloide bei Arbeit mit saurem oder alkalischem Diffusionswasser haben Kollmann²⁾ und Morgenstern³⁾ näher erläutert, doch stützen sich ihre Ausführungen mehr auf theoretische Überlegungen als auf exakte Versuche im Betriebe. Da sich beide Autoren außerdem teilweise widersprechen, sollen ihre Angaben hier nicht zitiert werden. Auf Grund der vorliegenden geringen Versuche und Beobachtungen kann man sagen, daß von den Kolloiden Eiweiß- und Pektinstoffe in den Saft übergehen, und zwar finden sich nach Andrlík im Diffusionssaft 15—23% des Eiweißstickstoffs der Rübe⁴⁾. Nach Versuchen Selliers enthalten 100 ccm Rohsaft 0,0169 g Eiweißstickstoff, von denen nur 0,0053 g durch Hitze koagulierbar, 0,0116 g durch Hitze allein nicht koagulierbar sein sollen⁵⁾. Die Saponine finden sich ebenfalls im Rohsaft, obgleich das saure Saponin eigentlich unlöslich ist, doch wird es von dem neutralen Saponin in die Solform überführt⁶⁾. Über weitere Kolloide liegt bisher kein Versuchsmaterial vor. Der Gesamtkolloidgehalt der Rohsäfte ist ganz verschieden. Er ist abhängig von den Arbeitsbedingungen des Entsaftungsverfahrens und der Beschaffenheit der Rüben sowie der Schnitzel. Je musiger und zerrissener die Schnitzel sind, desto mehr Kolloide gelangen in den Saft. Ebenso ist der Gehalt an Kolloiden bei der Verarbeitung unreifer oder erfrorener und wieder aufgetauter Rüben größer. Wie bei allen kolloiden Systemen ist auch hier die p_H -Ionenkonzentration von großer Wichtigkeit. Säfte mit höherer Azidität wiesen im allgemeinen einen geringeren Gehalt an koagulierbaren Stoffen auf als solche mit niedriger Azidität. Genaue Untersuchungen über die Menge der in Rohsäften enthaltenen Kolloidmengen sind m. W. bisher nicht ausgeführt worden. Ja, man weiß noch nicht einmal genau, ob diese Kolloide vorwiegend elektropositiver oder elektronegativer Natur sind. Badollet und Paine⁷⁾ nehmen nur negative Kolloide an. Es ist nach den bisherigen praktischen Erfahrungen aber wahrscheinlich, daß außer diesen positive Kolloide vorkommen. Man kann dieses auch auf Grund folgender Versuche annehmen: Versetzt man verdünnte Melasse,

¹⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 59, 526 (1909).

²⁾ Cbl. f. Zuckerind. 35, 1257 (1927).

³⁾ Dtsch. Zuckerind. 52, 1145 (1927).

⁴⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 58, 906 (1903).

⁵⁾ a. a. O. 58, 787 (1903).

⁶⁾ a. a. O. 76, 381 (1914).

⁷⁾ a. a. O. 64, 293 (1926).

in der sich alle nicht durch die Saftreinigung entfernten Kolloide der Rübe vorfinden müssen, mit Salzsäure, so flocken die negativen durch positive H-Ionen koagulierbaren Kolloide nach mehr oder weniger langer Zeit aus (s. meine diesbezüglichen Versuche¹⁾). Filtriert man diese Gele ab und gibt dem Filtrat Natronlauge zu, so bemerkt man nach einiger Zeit wieder das Absetzen eines gallertartigen Niederschlages. Auf Grund der Theorie über die Elektrolytkoagulation vermute ich, daß dieser Niederschlag vorwiegend aus positiven durch die negativen OH-Ionen der Natronlauge ausgeflockten Kolloiden besteht. Auch aus den Ausführungen und Versuchen Barbaudys kann man schließen, daß in Rübensaften positive und negative Kolloide zugegen sein müssen²⁾.

Koagulation der saftungsgefäßten Kolloide. Die Koagulation der Kolloide geht nun nicht nur in den Entsaftungsgefäßten vor sich. Sie beginnt hier nur und wird in der nächsten Stufe der Fabrikation, in den Rohsaftvorwärmern, fortgesetzt. Gewöhnlich wird der Saft in diesen auf 80—85° angewärmt. Bei welcher Temperatur die Flockung der Rohsaftkolloide am vollkommensten ist, ist bisher noch nicht untersucht worden. Die praktische Erfahrung hat gezeigt, daß eine hohe Anwärmung (bis 95°) fast nie nachteilig auf die fernere Verarbeitungsfähigkeit der Säfte wirkt. Smolenski ist der Ansicht, daß die übliche Anwärmung bis 80° nicht genügt, um alle koagulierbaren Eiweißstoffe auszuflocken³⁾. Rumpf will nach einem amerikanischen Patent zu demselben Zweck sogar bis 220° F. = 105° C gehen. Da die Koagulation der Kolloide, wie erwähnt, durch Zusatz von Säure gefördert wird, hat man seit Jahrzehnten die verschiedensten Säuren als Zusatzmittel zum Rohstoff vorgeschlagen, von denen besonders die schon bei der Auslaugung genannte SO₂ und die Essigsäure erwähnt seien. Daß diese Zusätze z. T. Erfolg hatten, z. T. ohne jeden Erfolg waren, lag daran, daß man bisher die nötige Menge nicht kontrollieren konnte, sondern die Säuren auf Grund von Erfahrungen willkürlich zusetzte, was bei dem schwankenden Kolloid- und Säuregehalt der Säfte oft zu schweren Mißgriffen führte. Heute hat man nun in der pH-Ionenmessung ein Werkzeug in der Hand, um feststellen zu können, bei welchem Säuregrad bzw. bei welcher pH-Ionenkonzentration die Flockung der Rohsaftkolloide am schnellsten und vollkommensten stattfindet. Leider sind solche Messungen erst wenig ausgeführt worden. Saillard hat festgestellt, daß SO₂ bei pH = 4,04 aus Rübensaft dieselben Stoffe ausfällt wie Bleiessig; Eiweiß flockt dabei in demselben Maße aus, als wenn Kupferoxydhydrat zugesetzt wäre⁴⁾. Nach Capelle und Baerts liegt das Optimum für die Ausflockung der Kolloide aus Rohsaft in saurer Lösung mit Phosphorsäure bei pH = 4,38, mit Essigsäure bei pH = 4,35, doch ist die zur Ausflockung nötige pH-Ionenkonzentration je nach der Temperatur verschieden⁵⁾. In alkalischen Lösungen soll nach den Genannten die beste Flockung mit Kalk bei pH = 10,4—10,5 eintreten. In der Praxis hat man schon, ehe es pH-Messungen überhaupt gab, den Rohsaft vor Eintritt in die Rohsaftvorwärmer mit Kalk alkalisch gemacht, was für die weitere Verarbeitung der Säfte vorteilhaft sein soll. Die negativ geladenen Rohsaftkolloide sollen nach Block bei dieser Arbeitsweise durch die positiv geladenen Kalzium-Ionen ausgeflockt werden⁶⁾, während Tödt im Gegenteil eine Ausflockung elektropositiver

¹⁾ Chem. Ztg. 53, 305 (1929).

²⁾ Chimie et Industrie 16, 984 (1924).

³⁾ Ref. Dtsch. Zuckerind. 51, 251 (1926).

⁴⁾ Ref. Cbl. f. Zuckerind. 35, 1254 (1927).

⁵⁾ Ref. Dtsch. Zuckerind. 52, 79 (1927).

⁶⁾ Cbl. f. Zuckerind. 35, 1100 (1927).

Kolloide durch die negativen Hydroxylionen vermutet¹⁾). Neben Säuren und Kalk sind im Laufe der Jahre eine ganze Anzahl kristalloider und kolloider Stoffe als Flockungsmittel für den Rohsaft vorgeschlagen worden, ferner elektrochemische Verfahren, doch haben alle diese zum größten Teil sogar patentierten Arbeitsweisen für die Praxis aus wirtschaftlichen Gründen bisher keinerlei Bedeutung erlangt. In den letzten Jahren sind eine Anzahl Fabriken dazu übergegangen, einen Teil des Saftes aus der Saturation, des sog. Schlammsaftes, zum Rohsaft zurückzunehmen. Bei dieser Arbeitsweise, durch die nach Messungen von Spengler die Absetzfähigkeit des Saftes nach beendeter Scheidung und Saturation verbessert wird²⁾), werden im allgemeinen 25% Schlammsaft zurückgeführt, doch wenden einzelne Fabriken, z. B. die nach dem Dorrverfahren arbeitende Zuckerfabrik in Stendal, bedeutend größere Mengen an. In Amerika will man neuerdings in dem Aluminiumoxyd ein wirksames und verhältnismäßig billiges Mittel für die vollständige Ausflockung der Rübensaftkolloide gefunden haben. Welche einzelnen Kolloide nun bei der Anwärmung des Rohsaftes ausgeflockt werden, ist bisher nicht vollständig festgestellt worden. Herzfeld hat in Niederschlägen von Rohsaftvorrämmern Eiweiß- und Pektinstoffe sowie anorganische Salze und organische Säuren entdeckt³⁾), wobei anzunehmen ist, daß diese letzteren von den flockenden Kolloiden adsorbiert worden sind. Andrlik und Votocek isolierten aus Rohsaftvorrämmern eine Rübenharzsäure, deren Identität mit dem schon früher von Kollrepp gefundenen Isocholesterin wahrscheinlich ist⁴⁾). Smolenski hat das Glukuronid der Rübenharzsäure, das mit dem sauren Saponin Koberts identisch ist, aus Vorrämerablagerungen abgeschieden⁵⁾.

Da anzunehmen ist, daß ein Teil der Kolloide bei der Kalkscheidung des Saftes wieder löslich gemacht wird, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese durch die Anwärmung des Saftes in die Gelform überführten Kolloide vor der Behandlung des Saftes mit Kalk abzufiltrieren. Zu diesem Zweck hatte man schon in den achtziger Jahren die sog. Eiweißfänger, Tuchfilter, die aber heute in keiner Fabrik mehr in Betrieb sind. Namhafte Fachleute, u. a. Herzfeld, der sich eingehend mit der Frage der „Eiweißfiltration“ beschäftigte, haben die Filterung des Rohsaftes verworfen, da nur 1,33—2,1% des koagulierten Eiweißes unter den Arbeitsbedingungen der Kalkscheidung wieder in Lösung gehen⁶⁾. Der Hauptgrund für das Verschwinden der Eiweißfänger aus der Praxis war aber jedenfalls nicht der Untersuchungsbefund Herzfelds, sondern die Tatsache, daß sich diese Gele durch Tücher nur sehr schwer filtrieren lassen. Um dem Saft eine bessere Filtrationsfähigkeit zu verleihen, hat man die verschiedensten Stoffe vorgeschlagen. Erwähnt sei hier nur die Mischung des Rohsaftes mit Kieselgur, die Stutzer 1905 patentiert worden ist⁷⁾). In neuerer Zeit geht man nun andere Wege und versucht durch Schleuderung mit sieblosen Schleudern die ausgeflockten Kolloide aus dem Rohsaft zu entfernen. Versuche in dieser Richtung sind auf Java sowie in der Tschechoslowakei mit Laval-Separatoren und Sharples Superzentrifugen unternommen worden. Auch in Deutschland, und zwar in der Zuckerfabrik Roßleben, hat man derartige Versuche ausgeführt. Verwendet wurden hier Westfalia-Separatoren⁸⁾.

¹⁾ Cbl. f. Zuckerind. 35, 1070 (1927).

²⁾ a. a. O. 87, 1350 (1929).

³⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 43, 1064 (1893).

⁴⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 48, 273 (1898).

⁵⁾ Ref. Dtsch. Zuckerind. 51, 251 (1926).

⁶⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 43, 173 (1893).

⁷⁾ a. a. O. 57, 692 (1907).

⁸⁾ Chem. App. 16, 131 (1929).

Ferner hat die Chemische Abteilung des Instituts für Zuckerindustrie ausgedehnte Laboratoriumsuntersuchungen über die Ausflockung und Abschleuderung von Rohsaftkolloiden angestellt. Über alle diese Versuche liegen ausführliche Versuchsergebnisse bisher in der Literatur nicht vor. Trotzdem kann man behaupten, daß durch das Schleudern unbedingt eine günstige Wirkung auf den Saft erzielt werden muß. Selbst wenn die geflockten Kolloide bei der Kalkeinwirkung auf den Saft nicht peptisiert werden sollten, so werden durch das Schleudern doch die feinen durch Pülpfänger nicht abfangbaren Markteilchen, die sonst in der Scheidung in Lösung gehen, entfernt und damit die Menge der schädlichen nach der Saftreinigung im Saft gelösten Nichtzuckerstoffe verringert. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß in einer Zuckerfabrik seit einem Jahr ein AnschwemmfILTER der Seitz-Werke zur vollständigen Entpülpung des Rohsaftes in Betrieb ist¹⁾.

Scheidung. Die eigentliche Reinigung der Säfte zerfällt in die sog. Scheidung und Sättigung oder Saturation. In der Scheidung wird dem Saft 1,5—2,5 % vom Rübengewicht Ätzkalk in Form von Stücken oder Kalkmilch zugesetzt, und in der Sättigung wird der überschüssige Kalk mit CO_2 wieder ausgefällt. Die Reinigung des Rübensaftes mit Kalk und CO_2 ist im wesentlichen eine Entfernung von Kolloiden und ionendispersen Stoffen durch Ausflockung und Adsorption. Rein chemische Umsetzungen finden nur wenige statt. Da der isoelektrische Punkt der in alkalischen Lösungen koagulierbaren Rohsaftkolloide wie schon früher erwähnt, um $\text{pH} = 10$ liegt, wäre es an sich nicht nötig, dem Saft in der Scheidung so große Kalkmengen zuzusetzen. Man muß dies aber tun, damit in der nachfolgenden Saturation die Adsorptionsvorgänge vollkommen verlaufen, und man einen gut filtrierbaren Schlamm erhält. Für die Koagulation ist der größere Kalkzusatz im Gegenteil schädlich, da hierdurch die ausgeflockten Kolloide z. T. wieder peptisiert werden. Mit der Frage der Peptisation koagulierter Rübensaftkolloide befaßt man sich schon seit Jahrzehnten. Die diesbezüglichen Untersuchungen Herzfelds über das Eiweiß sind vorhin genannt worden. Herzfeld hat allerdings bei diesen den Fehler gemacht, daß er nur mit kalkhaltigen Lösungen gearbeitet hat. In dem Scheidesaft befinden sich aber nicht nur Kalk, sondern, worauf Sellier, der diese Frage ebenfalls studierte, hinweist, auch Alkalien, die auf das koagulierte Eiweiß einwirken, und zwar ist die Wirkung um so größer bei je höherer Temperatur und längerer Dauer die Kalksscheidung vor sich geht²⁾. Die Erkenntnis, daß eine lange Scheidedauer für die Saftreinigung vielleicht gar nicht so vorteilhaft ist, wie man bisher glaubte, bricht sich immer mehr Bahn. Wegen Mangel an exakten Versuchen kann man allerdings vorläufig nicht behaupten, daß eine lange Scheidedauer durchaus nachteilig ist, aber die Praxis hat doch festgestellt, daß man selbst mit einer ganz kurzen nur nach Minuten zählenden Scheidungszeit eine gute Saftreinigung erzielen kann, es also zum mindesten unnötig ist, den Kalk längere Zeit auf den Saft einwirken zu lassen. Je nach den Vegetationsbedingungen der Rübe liegen die Verhältnisse jedoch verschieden. Man müßte daher eigentlich entsprechend den Ausführungen Spenglers³⁾ die Scheidungsdauer und -temperatur variieren. Leider sind die kolloidwissenschaftlichen Probleme der Scheidung bisher erst wenig geklärt. Man weiß nur aus den Versuchen Claassens, daß „erhebliche Mengen Schleim in voluminöser Form“ abgeschieden werden⁴⁾. Bei

¹⁾ Dtsch. Zuckerind. 55, 117 (1930).

²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 53, 787 (1903).

³⁾ Cbl. f. Zuckerind. 35, 833 (1927).

⁴⁾ Cbl. f. Zuckerind. 37, 186 (1929).

diesem „Schleim“ wird es sich allerdings nur z. T. um koagulierte Rohsätkolloide handeln, z. T. wird er aus dem sich bei der Scheidung bildenden Monokalziumsaccharat, das nach Kunz¹⁾ entsprechend seinem Verhalten und Aussehen ein typisches Kolloid ist, bestehen.

Physikalische Vorgänge der Saturation. Mehr als mit der Scheidung hat man sich in den letzten Jahren mit den physikalischen Vorgängen der Saturation beschäftigt. Besonders sind hier die Beobachtungen und

Forschungen Blocks einerseits und Claassens und seiner Mitarbeiter andererseits wichtig. Block sieht in der Saturation eine regelrechte Kristallisation ähnlich der des Zuckers, und zwar soll das Kalziumkarbonat schalenartig an die im Saft schwebenden Kolloide ankristallisieren. Die endgültigen Kristalle sollen Kugelform haben²⁾. Claassen und Bredt beobachteten dagegen, daß der kohlensaure Kalk ganz unregelmäßig, teils amorph teils kristallinisch ausfällt und sich erst nach seiner Ausfällung an die Kolloide anlagert³⁾. Man kann sich aus diesen Beobachtungen den Saturationsvorgang ungefähr so vorstellen: Es entstehen zuerst beim Einleiten des Kohlendioxyd kolloide Körper, die „unter Zuckerabspaltung kondensierte Gallerten der schon von Lippmann und Weißberg erwähnten Zucker-Kalk-Kohlensäureverbindung darstellen“ (Bredt), und die Silin neuerdings näher studiert hat⁴⁾. Diese Gallerten lagern sich an den kohlensauren Kalk an, treten weiter zu Klümpchen zusammen und bilden schließlich die Kugelkörper, die nach Bredt wohl kristallinisches Gefüge besitzen aber entgegen der Block'schen Ansicht nicht als Kugelkristalle bezeichnet werden können. Die aus der Rübe stammenden Kolloide verringern, soweit sie schon als Gele im Saft schwelen, gegen Ende der Saturation stark ihr Volumen und lagern sich auch an die Kalkteilchen an, während die noch als Sole vorliegenden elektropositiven Kolloide bei den ihrem isoelektrischen Punkt entsprechenden pH-Ionenkonzentrationen ausflocken und dann ebenfalls zusammenschrumpfend zu dem ausgefällten Kalziumkarbonat treten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Saturation ferner Schutzkolloide verzögernd auf die Umsetzung einiger Stoffe wirken. Jedenfalls erklären sich Spengler und Brendel die nicht vollständige Ausfällung des Kalziumoxalates mit gewissen bisher ungeklärten Schutzwirkungen⁵⁾. Man muß anerkennen, daß die kolloidchemischen Vorgänge der Saturation durch die Untersuchungen von Claassen, Bredt und Block erheblich geklärt worden sind. Trotzdem bleibt noch vieles Hypothese, und es ist daher dringlich zu wünschen, daß sich die lebende Generation der Zuckertechniker weiterhin eingehend mit diesen schwierigen Problemen beschäftigen wird. Neben den erwähnten Vorgängen findet in der Saturation eine Adsorption von Farbstoffen durch das ausfallende Kalziumkarbonat und vielleicht auch durch koagulierende Kolloide statt, und es ist wahrscheinlich, daß weitere Kolloide sowie molekular- und ionendisperse Stoffe, die unter den Bedingungen der Scheidung und Saturation an sich nicht koagulierbar bzw. fällbar sind, auf diese Weise aus dem Saft entfernt werden. So hat man z. B. im Saturationsschlamm Säuren festgestellt, die leicht lösliche Kalksalze bilden, die also durch Fällung nicht ausgeschieden sein können; ferner Gips, von dem man annehmen kann, daß er ebenfalls irgendwie adsorbiert ist. Die Entfärbungswirkung frisch gefällten kohlensauren Kalkes auf Zuckerlösungen hat

¹⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 54, 940 (1924).

²⁾ Cbl. f. Zuckerind. 28, 1264 (1920/21); 29, 138 (1921/22). — Dtsch. Zuckerind. 47, 441 (1922).

³⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 70, 203 (1920); 79, 295 (1929). — Cbl. f. Zuckerind. 37, 217 (1929).

⁴⁾ Ref. Cbl. f. Zuckerind. 38, 792 (1928).

⁵⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 729 (1928).

Fr. W. Meyer studiert¹⁾ und dabei festgestellt, daß die Farbadsorption um so stärker ist, je feinkörniger das Kalziumkarbonat in der Saturation ausfällt. Es ist daher wichtig, möglichst schnell zu saturieren, wodurch mehr und kleine Kristalle gebildet werden, welche durch ihre größere Oberfläche die Adsorptionsvorgänge fördern. Auf die adsorbierende Wirkung frisch gefällten kohlensauren Kalkes ist es auch zurückzuführen, daß man mit größeren Kalkmengen eine bessere Saftreinigung erreicht als mit kleineren Kalkzusätzen.

Ein allgemeines Rezept, bis zu welcher p_H -Ionenkonzentration man den Saft mit CO_2 sättigen soll, gibt es nicht. Je nach den Vegetationsbedingungen der Rüben wird der p_H -Wert, bei dem die beste Reinigung und Filtration erzielt wird, verschieden sein. Spengler gibt für die erste Saturation $p_H = 11,2$, für die zweite $p_H = 9,2$ an²⁾.

Soweit die Kolloide im Rohsaft noch nicht ausgeflockt sind, kogulieren sie zum großen Teil in der Scheidung und Saturation oder werden in letzterer durch Adsorption entfernt. Die Hauptmenge, etwa 80% der Kolloide des Rohsaftes, findet sich, wenigstens bei normaler Arbeit, also im Saturationsschlamm (dem sog. Scheideschlamm), der in den Filterpressen vom Saft getrennt wird. Die Eiweißstoffe gehen, soweit sie unter der Kalkeinwirkung nicht zersetzt sind, fast vollständig in den Schlamm über. Von den Saponinen ist sowohl das neutrale als auch das saure im Scheideschlamm von Traegel nachgewiesen worden³⁾. Ob die Pektinstoffe durch die übliche Saftreinigung vollkommen entfernt werden, scheint fraglich. Es ist anzunehmen, daß sie z. T. in den Schlamm wandern, z. T. verändert im Saft verbleiben. Von anorganischen Kolloiden hat man Eisen, Tonerde und Kieselsäure im Schlamm gefunden.

Oberflächenspannung. Man sollte eigentlich glauben, daß die Oberflächenspannung der Säfte nach der Entfernung der meisten Kolloide aus dem Saft steigt. Das ist aber nicht der Fall, sondern die Oberflächenspannung geht im Gegenteil, wie Lindfors festgestellt hat, zurück, und zwar führt er dieses auf die aus dem Ätzkalk in die Säfte gelangte Kieselsäure zurück, die durch die Saftreinigung nur unvollkommen entfernt wird⁴⁾. Allerdings ist es bisher überhaupt zweifelhaft, ob eine genaue Proportionalität zwischen dem Gehalt der Säfte an Kolloiden und der Oberflächenspannung besteht, ja man weiß bisher noch nicht einmal genau, welche Stoffe die Oberflächenspannung von technischen Zuckerlösungen eigentlich erniedrigen. Aus diesen Gründen will ich vorläufig von der Nennung von Oberflächenspannungszahlen absehen, indem ich Interessenten auf die diesbezügliche bisher geringe Literatur verweise⁵⁾.

Filtration. Die Filtration der Säfte ist hier nur soweit von Wichtigkeit, als Schwierigkeiten bei dieser auftreten können, die auf kolloide Stoffe zurückzuführen sind. Gelangt z. B. infolge Unaufmerksamkeit des bedienenden Arbeiters ungekalkter Rohsaft durch die Scheidung und Saturation in die Filterpressen, so verschmieren die Poren der Filtertücher. Ebenso verhält sich gekalkter aber unsaturierter oder nicht fertig saturierter Saft. In allen diesen Säften befinden

¹⁾ Dtsch. Zuckerind. 52, 497 (1927).

²⁾ a. a. O. 52, 401 (1927).

³⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 75, 145 (1925).

⁴⁾ Ref. Dtsch. Zuckerind. 49, 1069 (1924).

⁵⁾ a. a. D. 49, 1069 (1924); 51, 923, 995 (1926). — Cbl. f. Zuckerind. 36, 913 (1928); 37, 37 (1929). — Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 253 (1926); 77, 464 (1927).

sich die Kolloide noch in einer Form, die die gewöhnliche Filtration behindert. Filtrationsfähig werden die Kolloide eben erst dann, wenn sie sich bei Beendigung der Saturation in koaguliertem Zustande an den ausgefällten kohlensauren Kalk angelagert haben, oder, wie man früher sagte, von diesem „eingehüllt“ worden sind. Auch mangelhafter Kalkzusatz bei der Scheidung verursacht Filtrationschwierigkeiten, da sich in diesem Falle für die ausgeflockten Gele nicht genügend Anlagerungsflächen finden. Es ist ferner beobachtet worden, daß bei Verwendung von unverseifbarem Wolfkett zum Niederschlagen des Schaumes bei der Saturation Filtrationsschwierigkeiten entstehen. Dagegen haben die diesbezüglichen Untersuchungen Schillers bewiesen, daß eine Verzögerung der Filtration durch den Zusatz von Fetten nicht stattfindet, ganz gleich, ob leicht-, schwer- oder nicht verseifbare Fette verwendet werden, wenn die zugesetzten Mengen das übliche Maß (0,0026 % auf Rübe) nicht überschreiten¹⁾. Besonders schwierig gestaltet sich die Filtration bei der Verarbeitung erfrorener oder wieder aufgetauter Rüben und unter Umständen auch bei Rüben, die lange gelagert haben. Säfte aus solchen Rüben sind besonders reich an löslichen schwer koagulierbaren Pektin- und Eiweißstoffen. Auch der bei faulen Rüben in größerer Menge verhandene Invertzucker gibt mit Kalk schleimige Verbindungen, die die Filtration behindern. So fand Saillard bei Verarbeitung erfrorener Rüben auf den Filterpreßtüchern eine zähe Haut²⁾. In der Praxis ist von mehreren Seiten die Beobachtung gemacht worden, daß bei Anwesenheit von Kohlenmonoxyd im Saturationsgase ein schmieriger Schlamm entsteht, doch konnte Kusnetzow wie schon früher Herzfeld beim Saturieren von Zuckerlösungen mit CO₂ keine kolloiden Substanzen feststellen³⁾. Von anorganischen Stoffen galten bisher Tonerde, Eisen, Kieselsäure und Magnesia hindernd für die Filtration. Nach neueren Berichten soll jedoch auch magnesia-reicher Kalk gut filtrierbaren Schlamm geben.

SO₂-Saturation des Dünnsaftes. Vielfach wird der Saft neben CO₂ auch noch mit SO₂ saturiert, wodurch er weiter entfärbt wird. Diese Entfärbung ist einerseits auf Adsorption von Farbstoffen durch die ausfallenden Kalziumsulfitkristalle, andererseits auf Reduktionserscheinungen und vielleicht auch auf Änderungen des Dispersitätsgrades der farbgebenden Kolloide zurückzuführen. Jedenfalls scheint aber die Adsorption eine wesentliche Rolle hierbei zu spielen, da der Entfärbungseffekt bei vorhergehender Kalkzugabe ein größerer ist als bei der SO₂ Saturation des Saftes ohne Kalkzusatz. Bei der heute in einigen Fabriken ausgeübten Saturation nach Weißberg, bei der der Saft anschließend an die übliche Kalkscheidung, CO₂-Saturation und Filtration zuerst mit SO₂ und dann nach abermaliger Kalkung nochmals mit CO₂ saturiert wird, wird das in den Säften teilweise lösliche Kalziumsulfit bei der Endsaturation ebenfalls durch Adsorption an die ausfallenden Kalziumkarbonatkristalle fast vollständig entfernt. Wichtig für die Entfärbung ist ferner die pH-Ionenkonzentration, die nach Kayser um so niedriger gehalten werden muß, je besser man entfärben will⁴⁾. Die Tatsache, daß mit saurerer SO₂-Arbeit eine bessere Wirkung erzielt wird als mit alkalischer ist verschiedenen Praktikern schon lange bekannt und durch die Versuche von Thielepape und P. Meier von neuem erhärtet worden⁵⁾.

¹⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 47, 408 (1897).

²⁾ Ref. Cbl. f. Zuckerind. 30, 337 (1922/23).

³⁾ a. a. O. 31, 100 (1923/24).

⁴⁾ a. a. O. 35, 722 (1927).

⁵⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79, 176 (1929).

Eindampfen des Saftes. Der mehrere Male mit CO_2 und z.T. mit SO_2 saturierte und gefilterte Dünnsaft stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von ungefähr 13—15° Trockensubstanz dar, die nun in Mehrfachverdampfern eingedampft wird. Bei dieser Eindampfung fallen in den einzelnen Körpern der Verdampfungsanlage verschiedene Mengen Niederschläge aus, die für den Betrieb schädlich sind, da sie auf den Heizflächen festbrennen und so den Wärmedurchgang behindern. Derartige Niederschläge bestehen aus Eisen, Tonerde, Kieselsäure, organischen Kalkverbindungen und Kalziumkarbonat. Um einen Teil des Kalkes schon vor der Verdampfung abzuscheiden, kocht man den Saft vielfach vorher in einem besonderen Apparat einige Zeit auf, wodurch das im Saft vorhandene Bikarbonat zerlegt werden soll. Es hat sich aber sowohl in der Praxis als auch bei Versuchen gezeigt, daß durch diese Maßnahme wenig oder gar kein Kalk abgeschieden wird, und man hat nun nach den verschiedensten Erklärungen für diese Ursache gesucht. So führt Kollmann auf Grund theoretischer Betrachtungen das Nichtausfallen des Kalziumkarbonates auf im Saft enthaltene Kolloide zurück, die auf das Karbonat eine Schutzwirkung ausüben¹⁾. In den letzten Jahren hat man versucht, durch Zusatz von Stoffen, die die Ausscheidungen in „statu nascendi“ oder schon vorher adsorbieren, die Steinansätze zu verringern. Zu diesem Zweck sind Aktivkohlen, Kieselgur, Kalziumkarbonat u. a. dem in die Verdampfer gehenden Saft beigegeben worden. Die Ansichten über die günstigen Wirkungen dieser Zusätze sind geteilt. Schlosser und Hrabowski stellen fest, daß durch CaCO_3 -Zusatz zum Dünnsaft tatsächlich eine Abnahme der löslichen Kalkverbindungen stattfindet²⁾. Ferner konnten Stanek und Pavlas eine verringерnde Wirkung durch im Saft schwebende Saturationsschlammteilchen auf die Steinansätze konstatieren³⁾, doch warnt Claassen vor einer Verallgemeinerung dieser Versuche⁴⁾. Was nun die chemische Natur der im Dünnsaft gelösten Kalkverbindungen betrifft, so nahm man von jeher an, daß es sich vorwiegend um stark lösliche aber doch ionendisperse Salze organischer Säuren handelte. Demgegenüber glauben Paine, Keane und McCalip, daß diese löslichen Kalksalze z. T. kolloiden Charakter haben⁵⁾. Es ist sogar nicht ausgeschlossen, daß ein großer Teil der Erscheinungen, die man bisher ausschließlich auf das Vorhandensein der organisch-sauren Kalksalze zurückführte, von kolloiden Saccharaten herrühren.

Kristallkochen. Der auf 50—70% Trockensubstanz eingedickte Saft gelangt im Fabrikationsgange nach meistens nochmaliger Saturation mit SO_2 in die Kristallkocher, in denen die Kristallisation des Zuckers unter weiterer Einödigung bis zur Übersättigung vor sich geht. Die Kolloide wirken hierbei nachteilig, da sie die Viskosität der bei höherer Konzentration an sich zähflüssigen Zuckerlösungen noch verstärken, wodurch die Wanderung der Zuckermoleküle behindert wird. Ferner werden Kolloide von den wachsenden Kristallen selektiv adsorbiert. Nun findet in gut gereinigten Säften von normalen Rüben bei der ersten Kristallisation weder eine wesentliche Adsorption von Nichtzuckerstoffen noch eine wesentliche Behinderung des Kristallwachstums durch die Zähflüssigkeit statt. Anders ist es bei der Kristallisation der aus dem ersten Kristallbrei (der sog. Erstproduktfüllmasse) abgeschleuderten Sirupe. Die Zuckerlösungen muß man nämlich, um sie vollständig zu erschöpfen, zwei- oder dreimal der Verkochung auf Kristall unterwerfen. In diesen Sirupen ist

¹⁾ Cbl. f. Zuckerind. 38, 1423 (1928).

²⁾ a. a. O. 37, 494 (1929).

³⁾ Ref. Dtsch. Zuckerind. 54, 801 (1929).

⁴⁾ Cbl. f. Zuckerind. 37, 852 (1929).

⁵⁾ Ref. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 111 (1928).

der Gehalt an Kolloiden größer, die Viskosität also stärker. Infolge der stärkeren Zähflüssigkeit und der damit verbundenen geringeren Beweglichkeit der Zuckermoleküle wird die Kristallisationsgeschwindigkeit einerseits behindert. Andererseits häufen sich die eine niedrige Oberflächenspannung besitzenden Kolloide an den Kristallflächen an und behindern so ebenso das Wachsen der Kristalle. Hierdurch fallen die Kristalle kleiner aus, die wirksame Adsorptionsoberfläche wird dagegen größer. Die Voraussetzungen für eine starke Adsorption (große Oberfläche und langsames Kristallwachstum) sind demnach bei der Kristallisation der Nachprodukte besonders gegeben. Werden zu große Mengen Ablaufsirupe zum Verkochen der Erstproduktfüllmasse zugezogen, so kann natürlich auch hier eine starke Adsorption von Nichtzuckerstoffen stattfinden, vor allem wenn der Ablaufzuzug schon in den ersten zwei Dritteln des Kristallisationsvorganges vorgenommen wird. Es ist selbstverständlich, daß diese durch selektive Adsorption im Zuckerkristall eingeschlossenen Kolloide die Qualität des Zuckers ungünstig beeinflussen. Es ist daher nicht möglich, aus schlecht gereinigten Säften oder aus verhältnismäßig größeren Kolloidmengen enthaltenden Sirupen einwandfreien weißen Verbrauchszucker herzustellen. Nach Beobachtungen aus dem praktischen Betriebe scheinen auch die Kristallisationsfähigkeit und die Adsorption von Kolloiden von der p_H -Ionenkonzentration abhängig zu sein. So ist beobachtet worden, daß invertzuckerfreie neutrale oder sogar saure Melassen eine niedrigere Reinheit hatten, also besser entzuckert waren als alkalische. Saillard geht sogar soweit, die nach seiner Ansicht schlechtere Qualität deutscher Rohzucker gegenüber den französischen (das trifft wohl heute nicht mehr zu, Verf.) auf das Einhalten einer zu hohen Alkalität in deutschen Rohzuckerfabriken zurückzuführen¹⁾. Mit dem Einfluß verschiedener in Zuckersäften vorkommender Kolloide hat sich u. a. Dedek beschäftigt, aus dessen Arbeiten hervorgeht, daß die Kolloide die Kristallisationsgeschwindigkeit stark „bremsen“, aber keine völlige Unkristallisierbarkeit hervorrufen können. Die Unkristallisierbarkeit der Melasse, des letzten Sirups der Zuckeraufbereitung, ist also nicht auf die Kolloide zurückzuführen, sondern hat andere Ursachen²⁾. Allerdings können Kolloide, wenn sie in größeren Mengen vorkommen, die Ausbeute an kristallisiertem Zucker vermindern.

Der fertig gereinigte Dünnsaft von ca. 15% Trockensubstanz besitzt, wie erwähnt, eine gelbliche Farbe, die jedenfalls durch Einwirkung von Kalk und Alkalien auf die im Rohsaft enthaltenen Monosen entstanden ist. Diese Farbe nimmt während des Eindampfens der Säfte entsprechend der Konzentration zu. Neben diesen Oxydationsprodukten der Monosen bilden sich jedoch während des Verdampfens und Kristallkochens neue Farbstoffe. Besonders die Farbzunahme bei der Verdampfungskristallisation ist ganz bedeutend. Nach Mehrle ist die Farbe der Kristallmasse stets um 50% höher als die Farbe der Säfte und Sirupe, aus denen die betreffende Kristallmasse gekocht ist³⁾. Alle diese Farbstoffe hat man bisher, ohne sie genau zu kennen, unter der Sammelbezeichnung „Karamellstoffe“ zusammengefaßt. Aber schon Stolle hat darauf hingewiesen, daß bei der Zuckerfabrikation verhältnismäßig wenig Karamell entsteht⁴⁾. Er hält die Überhitzungsprodukte eher für dextrinartige Körper. Nach Ansicht anderer Autoren soll die gelbe Farbe bei der Kalkscheidung durch Konkondensation der Aminosäuren untereinander oder mit Zuckern gebildet werden, und

¹⁾ Ref. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 77, 337 (1927).

²⁾ a. a. O. 77, 495 (1927). — Cbl. f. Zuckerind. 36, 13 (1928).

³⁾ Dtsch. Zuckerind. 52, 102 (1927).

⁴⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 53, 1138 (1903).

die braune Farbe der dichteren Lösungen durch weitere Kondensation und Polymerisation entstehen¹⁾. Ripp hat derartige stickstoffhaltige Farbsubstanzen auch tatsächlich dargestellt²⁾. Lundén unterscheidet auf Grund seiner spektrophotometrischen Untersuchungen zwei Farbarten, die er als Amethyst- und Karamelfarbe bezeichnet, und deren Intensität je nach der pH-Ionenkonzentration verschieden ist. Von diesen beiden Farbarten wird die jedenfalls schon aus dem Rohsaft stammende Amethystfarbe bei der Kristallisation von den Kristallen besonders stark adsorbiert³⁾. Spengler und Landt können sich auf Grund ihrer Forschungen dieser Einteilung Lundéns übrigens nicht anschließen⁴⁾. Im ganzen kann man sagen, daß unsere Kenntnisse bezüglich der Farbstoffe von Zuckersäften leider noch lückenhaft sind. Es ist auch nicht erwiesen, ob diese Farbstoffe, die ohne Zweifel zum größten Teil kolloider Natur sind, identisch sind mit den Substanzen, die bei wiederholtem Eindicken von Zuckerlösungen entstehen, und die die Kristallisationsfähigkeit beeinflussen, obgleich der Gedanke nahe liegt. Es hat sich nämlich in der Praxis herausgestellt, daß die Kristallisationsfähigkeit von Zuckersäften durch längeres Verweilen bei höherer Temperatur und Konzentration herabgemindert wird. Auf diese „Kristallisationsmüdigkeit“ mehrfach umgekochter Sirupe und der aus solchen Sirupen gewonnener Zucker ist auch die Erscheinung zurückzuführen, daß aus Nachproduktzuckern hergestellte Lösungen bei gleichem Zucker- und Nichtzuckergehalt keinen gleichwertigen Zucker wie aus frischen Rübensaften ergeben. Man hat ursprünglich als Ursache für diese Erscheinungen die Viskosität gehalten, aber schon Claassen hat vor fast 30 Jahren gezeigt, daß die Zunahme der Viskosität beim wiederholten Einkochen von Sirupen ganz unregelmäßig ist⁵⁾, diese also hierfür nicht verantwortlich gemacht werden kann. Man könnte eher denken, daß es sich hierbei um kolloide Stoffe handelt, die die Zähflüssigkeit weniger stark, die Kristallisation dagegen stark beeinflussen. Ich denke dabei an ähnliche Stoffe wie z. B. das Oxymethylfurfurol, das Troje ebenfalls in den Kochsirupen annimmt⁶⁾, und das mit Alkalien, Aminen, Asparagin- und Glutaminsäure harzartige Kondensationsprodukte bildet.

Um die sich in dichteren Zuckerlösungen bildenden Farbstoffe bzw. die Kristallisation verzögernden Überhitzungsprodukte des Zuckers zu entfernen, werden die Schleudersirupe und die gelösten Nachproduktzucker vor dem Verkochen in manchen Fabriken noch einmal mit Kalk und CO_2 oder SO_2 behandelt. Diese Behandlungsweise wird von den älteren Zuckerfachleuten meistens abgelehnt, da hierdurch nur verhältnismäßig geringe Nichtzuckermengen ausgeschieden werden. Man betrachtete eben bisher diese Frage nur vom rein chemischen Standpunkt und sagte, bei richtig geleiteter Scheidung und Saturation des Rohsaftes könnte hier keine Reinigungswirkung mehr erzielt werden, während man die adsorbierende Wirkung der Karbonate und Sulfite gar nicht berücksichtigte. Heute ist aber durch die Arbeiten von Fr. W. Meyer erwiesen, daß frisch gefälltes Kalziumkarbonat aus Nachzuckerlösungen 50% der Farbe entfernt⁷⁾. Will man den Wert oder Unwert der Saturation von Sirupen genau ergründen, so darf

¹⁾ Tschaskalick, Cbl. f. Zuckerind. 38, 374 (1925). — Simmich, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 1 (1926).

²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 627 (1926).

³⁾ a. a. O. 76, 780 (1926).

⁴⁾ a. a. O. 77, 429 (1927).

⁵⁾ a. a. O. 58, 335 (1903).

⁶⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 75, 635 (1925).

⁷⁾ Dtsch. Zuckerind. 52, 497 (1927).

man nicht allein die chemischen Veränderungen sondern muß vor allem die Änderung der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Farbe und der Kristallisationsfähigkeit durch diese Arbeitsweise feststellen, was meines Wissens bisher nicht geschehen ist. Besonders wirksam auf die Entfernung von Kolloiden aus Sirupen soll die „augenblickliche Saturation“ nach Urban sein, bei der der Lösung Kalk und CO_2 oder SO_2 zu gleicher Zeit zugesetzt werden¹⁾. In der Rohrzuckerindustrie hat man neuerdings auch mit Erfolg versucht, Abläufe mit Hilfe siebloser Schleudern von „Gummistoffen“ zu reinigen.

Aktivkohlefiltration. Die Saturation stark gefärbter Zuckerlösungen ist allerdings immer nur als eine Vorreinigung aufzufassen. Will man aus solchen konkurrenzfähigen Zucker herstellen, so muß man zu stärker entfärbenden Mitteln greifen. Als ein derartiges Mittel ist die Knochenkohle schon seit Jahrhunderten in der Zuckerindustrie bekannt. Sie wird jedoch in letzter Zeit mehr und mehr durch pflanzliche Aktivkohlen in den Hintergrund gedrängt. Der Zweck der Aktivkohlenfiltration ist neben der Entfernung von Farbstoffen, die Adsorption von farblosen Kolloiden und sonstigen anorganischen und organischen Stoffen. Die Aktivkohlen wirken hierbei nach dem Gesetz über den Gleichgewichtszustand, d. h. je weniger eine Zuckerlösung die genannten Stoffe enthält, um so früher hört die Adsorption auf. Diese Eigenschaft der Kohlen macht man sich in der Technik zunutze, indem man über Kohlen, die aus reineren Zuckerlösungen nichts mehr adsorbieren, unreinere Lösungen leitet, bis auch hier wieder das Gleichgewicht zwischen adsorbiertem Stoffmenge und Konzentration dieser Stoffe in der Zuckerlösung erreicht ist. Auf solche Weise kann man dieselben Aktivkohlen mehrmals zur Filtration verwenden. Wichtig für die Adsorption ist die Oberflächengröße der Kohlen. Flockige Kohlen die eine große Oberfläche haben, sind besser als körnige. Ein gewisser Prozentsatz körniger gröberer Teilchen ist jedoch von Vorteil, um einen porösen Filterkuchen zu bilden, wodurch die Filtriergeschwindigkeit eine höhere wird. Die Oberflächengröße ist auch nicht allein maßgebend für die Adsorptionswirkung sondern die Größe der Kapillaren ist ebenfalls von Einfluß. Ferner spielen elektrische Eigenschaften der Aktivkohlen bei den Adsorptionsvorgängen eine gewisse Rolle. Es ist daher wesentlich, den von der Darstellung und den Verunreinigungen der Kohlen abhängigen isoelektrischen Punkt zu kennen, worauf Spengler und Landt hinweisen²⁾. Nicht weniger wichtig ist die Reaktion bzw. pH -Ionenkonzentration der zur Filtration gelangenden Zuckerlösungen, weil besonders die Kolloide je nach der Reaktion der Lösungen verschieden stark adsorbiert werden. Nach Hauge und Willaman werden negativ geladene Kolloide am vollkommensten in saurer Lösung, elektropositive Kolloide in alkalischer Lösung adsorbiert³⁾. In der Praxis hat man durchweg gefunden, daß in sauren Zuckerlösungen die Farbstoffadsorption wirksamer ist als in alkalischen. Auf die Verschiedenartigkeit des isoelektrischen Punktes der Kohlen und der in technischen Zuckerlösungen vorhandenen Kolloide bezüglich ihrer elektropositiven bzw. elektronegativen Natur sind auch die Beobachtungen von Traube und Medschid zurückzuführen, daß Mischungen verschiedener Kohlen und Mischungen von Kohlen mit Erden besser entfärbten als die betreffenden Kohlen und Erden allein⁴⁾. Überhaupt ist die Wirkung jeder Aktivkohle auf unreine Zuckerlösungen eine ganz spezifische. Sowohl die oberflächen-

¹⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 74, 176 (1924).

²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 81 (1928).

³⁾ Ref. a. a. O. 77, 753 (1927).

⁴⁾ Cbl. f. Zuckerind. 38, 1399 (1927).

aktiven Stoffe als auch die Ionen werden in verschiedenem Maße adsorbiert. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Wert der zahlreichen im Handel erhältlichen Kohlen für die Zuckerindustrie festzustellen. Bei den vielen diesbezüglichen Veröffentlichungen handelt es sich aber zum großen Teil um mehr oder weniger unvollkommene Beobachtungen aus dem Betriebe. Als exakte, allerdings mehr wissenschaftliche Messungen über verschiedene Aktivkohlen sollen neben den Untersuchungen von Traube und Medschid¹⁾ nur diejenigen von Tödt²⁾ sowie Spengler und Landt³⁾ genannt werden. Die Konzentration der Zuckerlösungen ist bei der Aktivkohlenfiltration ebenfalls von Bedeutung, und zwar ist die Adsorptionswirkung, wie außer Vasatko, Spengler und Landt festgestellt haben, um so geringer je konzentrierter die Zuckerlösung ist⁴⁾. Bei Anwesenheit von Aktivkohlen wird die Saccharose in der Wärme schneller zersetzt als gewöhnlich. Sie wirken als Oxydationskatalysatoren. Nach Vasatko wächst die Zersetzung mit der Temperatur und der angewendeten Kohlenmenge, doch ist die Zersetzungskraft der einzelnen Kohlen verschieden⁴⁾. Bis noch vor kurzer Zeit war man in der Technik der Ansicht, daß pflanzliche Aktivkohlen den Kalk nicht in dem Maße aus den Säften entfernen wie die Knochenkohle. Diese Ansicht ist inzwischen revidiert worden. Bleiben die Säfte genügend lange mit den pflanzlichen Kohlen in Berührung, so findet auch bei diesen eine wesentliche Kalkadsorption statt. Andererseits aber steht fest, daß die Knochenkohle von allen Aktivkohlen die oberflächenaktiven Stoffe am wenigstens adsorbiert²⁾. Der wirksame entfärbende Bestandteil der Knochenkohle soll nach Sipjagin nicht der Kohlenstoff sondern der phosphorsaure Kalk sein, und soll dieser in chemisch reinem Zustande die Knochenkohle ganz ersetzen können⁵⁾. Dieser Ansicht kann sich Kutzew nicht anschließen. Er glaubt, die Wirkung der Knochenkohle auf die Kapillaren des Knochengerüstes zurückzuführen⁶⁾.

Um die Filtrationsgeschwindigkeit bei den feinkörnigen pflanzlichen Aktivkohlen zu verbessern, setzt man den Säften häufig mit den Kohlen Kieselgur oder Holzmehl oder auch alle beide zu, wodurch ein festerer Filterkuchen und damit eine bessere Filtrationsgeschwindigkeit erzielt wird.

Für den Kolloidchemiker sind noch die Beobachtungen von Spengler und Landt von Interesse, nach denen Aktivkohlen bei der Adsorption in unreinen Zuckerlösungen in einen höheren Dispersitätsgrad übergehen, und zwar scheinen negative Ionen hier peptisierend zu wirken⁷⁾.

Melasse. Soweit die Kolloide nicht durch die verschiedenen Reinigungsverfahren und durch Adsorption an den Zuckerkristallen aus den Säften entfernt sind, wandern sie in den letzten Sirup der Fabrikation, die Melasse, die also verhältnismäßig reich an Kolloiden ist. Nach amerikanischen Forschungen enthält sie zehnmal soviel Kolloide wie der Rohzucker. Ihr Gehalt an diesen soll 0,20—0,44 % betragen, von denen der überwiegende Teil organischer Natur sein soll. Um welche Kolloide es sich hier im einzelnen handelt, ist bisher nicht untersucht worden. Neben den durch die Einwirkung der Wärme während der Fabrikation entstandenen Kolloiden (Karamelstoffen und Dextrinen) scheinen kompliziert zusammengesetzte

¹⁾ Cbl. f. Zuckerind. 35, 1368, 1399 (1927). — Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 77, 355 (1927).

²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 253 (1926).

³⁾ a. a. O. 77, 429 (1927).

⁴⁾ Ref. Cbl. f. Zuckerind. 35, 1487 (1927).

⁵⁾ Ref. a. a. O. 34, 55 (1926).

⁶⁾ Ref. a. a. O. 34, 663 (1926).

⁷⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 78, 199 (1928); 79, 397 (1929).

Alkali- und vielleicht Kalksaccharate zugegen zu sein. Jedenfalls sind in Rübenzuckermelassen verschiedene Arten Kolloide vorhanden, wie die ausführlichen Untersuchungen von Brodowski ergeben haben¹⁾ und wie auch aus meinen diesbezüglichen Flockungsversuchen hervorgeht²⁾. Daß unsere Kenntnisse von diesen noch sehr gering sind, liegt in erster Linie in der Schwierigkeit, sie abzuscheiden, da die für derartige Arbeiten meistens benutzten Kolloidummembranen die Kolloide nicht vollständig zurückhalten und die Ultrafiltration zuviel Zeit beansprucht.

Wie aus den vorliegenden kurzen Ausführungen über die kolloidchemischen Vorgänge der Zuckerindustrie hervorgeht, ist unser Wissen um die Kolloide technischer Zuckerlösungen noch recht lückenhaft. Bei der nur wenige Monate im Jahr dauernden Rübenverarbeitungszeit der Zuckerfabriken werden sicher auch Jahrzehnte vergehen, bis alle kolloidchemischen Probleme der Zuckerindustrie nur annähernd geklärt sind. Ohne die Kolloidchemie zu überschätzen, glaube ich, daß mit fortschreitender Bearbeitung kolloidchemischer Fragen manche Unklarheit über die Vorgänge im Zuckerfabrikbetriebe schwinden und mancher technisch-wirtschaftliche Fortschritt erzielt werden wird.

¹⁾ Kolloidchem. Beih. 29, 261 (1929).

²⁾ Chem. Ztg. 53, 322 (1929).

Mehl und Brot.

Von Ernst Berliner-Darmstadt.

Einleitung. Das Getreidekorn setzt sich aus Keimling, Nährgewebe („Mehlkörper“ und „Aleuronzellen“) und Schale (Frucht- und Samenschale) zusammen. Der Keimling besteht zum größten Teile aus protoplasmatischem Eiweiß, Fett und Lipoiden, der Mehlkörper aus Stärke und Reserveeiweiß, die Schale aus Zellulose bzw. Zellulosederivaten. Aschenbestandteile sind in löslicher und unlöslicher Form im ganzen Korne verteilt, hauptsächlich aber in Keimling, Aleuronzellen und Schale angereichert. Außerdem enthält das Getreidekorn Wasser, Zuckerarten und Enzyme, von denen die beiden letztgenannten Stoffgruppen im wesentlichen ebenfalls im Keimling niedergelegt sind, der Roggen außerdem schleimartige Verbindungen. Als Brotgetreide steht bei weitem an erster Stelle der Weizen, neben ihm spielt in den nördlichen Ländern Europas und Amerikas der Roggen eine gewisse, allerdings ständig an Bedeutung abnehmende Rolle. Gerste, Mais, Reis, Hirse, Hafer und andere Gramineen werden im folgenden wegen ihrer geringen Bedeutung als Brotgetreide nicht berücksichtigt werden.

Die obige Zusammenstellung zeigt, daß die Hauptmasse des Getreidekornes, nämlich Stärke und Eiweiß, daneben aber auch Fett, Lipide und Zellulose Kolloide sind, deren Beschaffenheit und Verhalten vom kolloidchemischen Standpunkte aus bei der Verarbeitung des Kornes zu Mehl, des Mehles zum Teige und schließlich des Teiges zum Brote zu berücksichtigen sind und auch auf Grund uralter Erfahrungen im gewissen Umfange vom Müller und Bäcker schon berücksichtigt wurden, als der Begriff der Kolloidchemie noch gar nicht existierte.

Die Mehlbereitung. Die Mühlerei hat das Ziel das Getreide zu zerkleinern und aus dem mehr oder minder feinen Gemenge von Kornbestandteilen den aus Stärke und Eiweiß bestehenden Mehlkörper durch Siebung und andere ergänzende Arbeitsvorgänge zu gewinnen.

Da das spezifische Gewicht der einzelnen Kornbestandteile nur in beschränktem Maße (z. B. durch Windsichtung) zu ihrer Trennung benutzt werden kann, muß der Vermahlungsvorgang so geleitet werden, daß bei der Sichtung des Mahlgutes möglichst der ganze Mehlkörper so fein aufgelöst wird, daß er durch die Siebmaschen hindurchgeht, während Schalen- und Keimanteile unter Vermeidung von Splitter- und Pulverbildung nur soweit aufzuteilen sind, daß sie den von ihnen umschlossenen Mehlkörper freigeben und als grobe Stücke (Kleie) auf dem Sieb zurückbleiben. Der Erfolg der Vermahlung wird also sowohl von der Arbeitsweise der Zerkleinerungsmaschinen als auch von dem Verhalten der Kornbestandteile während des Mahlvorganges abhängen. Letzteres aber wird in starkem Maße nicht nur durch die Eigenstruktur der als Gele aufzufassenden Kornbestandteile, sondern auch durch die ihren physikalischen Zustand beeinflussenden Faktoren, wie Temperatur und Feuchtigkeit, bedingt.

Wenn auch dem erfahrenen Müller das verschiedene Verhalten der Rohware weitgehend geläufig ist und er ihm empirisch durch Einstellung der Maschinen und entsprechende Vorbereitung des Getreides mit Hitze und Wasser Rechnung zu tragen sucht, liegen exakte Untersuchungen über das kolloidphysikalische Verhalten des Mahlgutes unter wechselnden Bedingungen nur in geringem Umfange vor. Abgesehen davon, daß die Mühlenbauanstalten im Laufe der Jahrzehnte besonders günstige Durchmesser, Geschwindigkeiten, Voreilungen und Riffelformen der Mahlwalzen ermittelt haben, liegt ein großes Erfahrungsmaterial von Seiten der Mühlen über den Einfluß der Temperatur und Feuchtigkeit auf das Mahlgut vor, das aber einer exakten Analyse kaum zugänglich ist. Roggen verlangt eine ganz andere Müllerei als Weizen und auch die einzelnen Weizensorten verhalten sich je nach der Struktur des Mehlkernes sowie der Dicke und Zähigkeit der Schale beim Zerkleinerungsvorgange ganz verschieden.

Die zelluloseartigen Außenschichten des Getreidekernes sind sowohl ihrer chemischen Struktur als auch ihrem faser- und flächenartigen Zellaufbau nach zähe, der Vermahlung großen Widerstand entgegensezende Substanzen, doch führt ihre wiederholte Beanspruchung durch quetschende und scheerende Kräfte der Mahlwalzen eine merkliche Splitterwirkung herbei, wenn der Vermahlung nicht eine geeignete Vorbereitung des Mahlgutes mit Wasser vorhergeht. Schon bei lufttrockenem Getreide, also einer Ware von etwa 9–12 % Feuchtigkeit sind die Schalenteile ziemlich spröde und brüchig, bei einem Wassergehalte von 15–17 % des Kernes besitzt die Schale hingegen optimale Zähigkeit. In dieser Richtung netzt, wäscht und „konditioniert“ man den Weizen oder entzieht der Ware in nassen Erntejahren die entsprechenden Mengen überschüssiger Feuchtigkeit, während man dem Roggen hierin weniger Sorgfalt widmet, weil seine Schale an sich zäher ist und zudem die Ansprüche an Roggenmehle in bezug auf helle Farbe, also Schalenarmut geringer sind. Hilfsmittel zur Verbesserung des mit Wasser erreichbaren Effektes hat man wohl hier und da erprobt, besonders die Imprägnierung der Schale mit Gelatine-, Leim- oder quellungsfördernden Salzlösungen, doch haben sich solche Verfahren bisher nicht eingeführt.

Haben wir es schon bei den Schalenteilen des Getreidekernes mit einem äußerlich deutlich merkbaren Quellprozeß ursprünglich lufttrockener Gele in Beziehung mit Wasser zu tun, so tritt dieser kolloidchemische Vorgang noch deutlicher bei den Keimen zutage. Die Hauptmasse des Keimlings besteht aus quell- und besonders lösungsfähigen Eiweiß- und Lipoidmassen, welche in den Embryonalgeweben durch zarte Zellulosemembranen in kleine schachtelförmige Zellen aufgeteilt sind. Nach Seidel¹⁾ gibt es für die Getreidekeime überhaupt keine Grenze der Wasseraufnahme. Sie zerfließen in zerkleinertem Zustand förmlich in feuchter Luft. Referent fand, daß Keimeiweiß fast zu 100 % wasserlöslich ist und ein großer Teil des Rohfettes aus in Wasser ebenfalls stark quellenden Phosphatiden besteht. Im unzerkleinerten Getreidekorn allerdings schreitet der Quellprozeß der Keime nicht so stark fort, da der Wasserzusatz begrenzt ist und der unverletzte Embryo das Wasser viel langsamer aufnimmt, als der aus dem zerquetschten Keimling sich bildende kolloide Zellbrei. Die Ausscheidung der Hauptmenge der Keimlinge bietet der Müllerei keine besondere Schwierigkeit. Ihr schwammiges Gewebe wird durch den Walzendruck zu größeren Fladen ausgepreßt, welche die Siebmaschen nicht mehr passieren können.

¹⁾ K. Seidel, Die Vorbereitung des Weizens. Ztschr. f. d. ges. Getreidewesen 15, 151 (1928).

Wichtiger noch als für Schale und Keimling des Getreidekornes ist die richtige kolloidchemische Vorbereitung seines Mehlkörpers, wenigstens für die Weizemüllerei. Der Roggen hat stets einen relativ weichen Kern, welcher ziemlich unabhängig von dem Mahlverfahren allmählich zerrieben wird und sich von der Schale durch den Sichtprozeß trennen läßt. Das Innere des Weizenkornes aber ist je nach Sorte, Herkunft und Wassergehalt mehlig oder glasig, weich und bröcklig oder hart und zähe. Eine einfache Schnittprobe gibt dem Müller Aufschluß über die physikalische Struktur seines Mahlgutes, welcher er Vorbereitung und Vermahlungsweise anzupassen sucht. Im allgemeinen sind die „mehligen“ Weizen kleberärmer als die „glasigen“ und deshalb „weicher“. Ein Querschnitt durch den Mehlkörper eines Hartweizens zeigt in den fest miteinander verkitteten Endospermzellen eine horngige Grundmasse, das „Klebereiweiß“, und in diesem eingebettet, linsenförmige Stärkekörner in verschiedenen Größen. Das Klebereiweiß füllt die Zellen vollständig aus und umschließt die Stärkekörner lückenlos. Daher das glasige durchscheinende Aussehen durchschnittener Hartweizenkörner. Der Mehlkörper der Weichweizen ist porös. Sein Klebereiweiß läßt lufterfüllte Lücken zwischen den Stärkekörnern frei, so daß wir makro- und mikroskopisch statt des zweiphasigen Systems Eiweiß—Stärke des Hartweizens ein Dreiphasensystem Eiweiß—Stärke—Luft vor uns haben. Die harte und zugleich zähe Klebermasse des Hartweizens umschließt die Stärkekörner so fest, daß der Walzendruck der Vermahlungsmaschine bei der Zertrümmerung des Mehlkornes nur wenig Stärkekörner aus der Grundmasse des Klebers freimacht. Der lockere Weichweizenkern aber zerbröckelt beim Vermahlen in feine und feinste Teilchen, aus deren spärlicher Eiweißsubstanz die Stärkekörner herausfallen wie Haselnusskerne aus der geöffneten Schale. Noch im fertigen Mehle lassen sich die Strukturverschiedenheiten harter und weicher Weizen gut erkennen¹⁾ und erlauben gewisse Rückschlüsse auf die verwendete Rohware. Das Mehl aus Hartweizen besteht in der Hauptsache aus gröberen Bruchstücken des Mehlkornes mit glatten Bruchflächen von oft fast kristallähnlichem Aussehen im Mikroskop. Weichweizenmehl bildet ein Gemenge von kleinen Mehlkörperteilchen, Kleberstückchen und isolierten Stärkekörnern. Da ein zu feines „schliffiges“ Mehl selten erwünscht ist, muß der Müller Weichweizen vorsichtiger vermahlen und sichten als Hartweizen, der selbst bei scharfem Walzendruck und feiner Sichtung noch ein „griffiges“, zwischen den Fingern sich körnig anfühlendes Mehlprodukt liefert. Die große Zahl der deutschen Kleinmühlen verarbeitet meist den mehligsten deutschen Landweizen und in Amerika ist die Mehrzahl der Mühlen infolge der dortigen Anbauverhältnisse entweder für die Vermahlung von Hart- oder Weichweizen eingestellt. Die verhältnismäßig gleichmäßige Beschaffenheit der Rohware erleichtert beiden Kategorien von Mühlen die Arbeit. Hingegen sind die meisten europäischen großen und mittleren Mühlen auf die Verarbeitung einer Weizemischung angewiesen, welche oft 4—6 oder noch mehr in- und ausländische Weizensorten umfaßt und deshalb sorgfältigerer Vorbereitung bedarf. Hier setzt nun die eigentliche Kunst des Müllers ein. Er muß die ausländischen Hartweizen mit Wasser und Hitze mürbe machen, feuchte einheimische Ware gegebenenfalls durch Trocknung festigen und die Vermahlung der Weizemischung dann so führen, daß trotz der verschiedenen Kernstruktur der einzelnen Weizen ein Mehl von möglichst gleichmäßiger Korngröße resultiert. Man muß zugeben, daß der praktische Müller dieser Aufgabe in hohem Maße ge-

¹⁾ E. Berliner und R. Rüter, Mehl mikroskopie. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen: 1. Die Korngröße feingesichteter Weizenmehle 5, 13 (1928); 3. Die mikroskopische Struktur des Weizenmehlkörpers 5, 105 (1928); 4. Das Schwimmverfahren 6, 114 (1929).

recht wird. Nichtsdestoweniger liegt hier noch ein weites Gebiet brach, das der exakten Bearbeitung durch den kolloidchemisch geschulten Getreidechemiker harrt. Den praktischen Bedingungen angepaßte Mahlversuche und einwandfrei ausgeführte Siebanalysen des Mahlgutes liegen erst in geringem Umfange der Allgemeinheit vor. Eine Arbeit von W. Ostwald und W. Steinbach¹), welche den Einfluß der Temperatur des Mahlgutes auf die Teilchengröße der Mahlprodukte untersucht, kann als Vorbild für derartige Untersuchungen dienen. Haltmeier²) und andere haben in neuerer Zeit die Siebanalyse von Mahlprodukten der Getreidemüllerei eingehend behandelt und den Wert dieser Methode für die praktische Betriebskontrolle nachgewiesen. Zur Mengen- und Größenbestimmung der feinsten Teilchen im Mehle ist allerdings auch die Siebanalyse ungeeignet, da bei dem Sichtvorgang eine Verfilzung der Mehltteilchen zu größeren Komplexen eintritt. Hier dürfte eine Schleemannalyse der Mehle in geeigneten Flüssigkeitsgemischen zum Ziele führen, wie sie in einigen Betriebslaboratorien schon ausgeführt und zur Trennung von Weich- und Hartweizenteilen in Handelsmehlen auch bereits beschrieben worden ist³).

Die Teigbereitung. Wo. Ostwald⁴⁾ kennzeichnete das Mehl kolloidchemisch als eine grobe Dispersion verschiedener wasserarmer Hydrogele: des ungeformten Proteingels, des Stärkegels in Form von Stärkekörnern in der Größe zwischen 1 und etwa 60 μ und des spärlicher vorhandenen Zellulosegels der zerbrochenen Zellwände. In diesen Gelen sind molekular verteilt Salze, Zucker, Säuren, Wasser und andere Verbindungen. Die Luft bildet die kontinuierliche Phase oder das Dispersionsmittel.

Obwohl mengenmäßig die Stärke im Mehle überwiegt, da sie rund 70—80 % ausmacht, spielt sie doch bei der Teigbereitung nicht die Hauptrolle. Diese übernimmt im Weizen- und Roggengemehlteige das Protein oder der „Kleber“, allerdings in Konkurrenz mit hydrophilen Lipoiden des Keimes und der Aleuronzellen, die trotz aller Vorsicht auch in das hellste Auszugsmehl hineingelangen und sich besonders in den schalen- und keimreicherem „Nachmehlen“ unangenehm bemerkbar machen können. Im Roggengemehl beeinflußt außerdem die schleimige, sehr quell- und lösungsfähige Interzellulärsubstanz des Mehlkernes die Teigkonsistenz.

Beobachtet man unter dem Mikroskop das Verhalten eines Weizenmehlstäubchens bei Wasserzusatz, so kann man eine momentan eintretende Volumenvergrößerung des Teilchens bemerken. Die Grundmasse des Teilchens, der Kleber, reißt blitzartig etwa das dreifache seines Eigengewichtes an Wasser an sich und vergrößert durch diesen Quellprozeß dementsprechend sein Volumen. Auch die dem Kleber eingelagerten Stärkekörner und die dem Mehlteilchen anhängenden Zellmembranreste nehmen natürlich Wasser auf, doch sind diese Mengen so gering, daß sie dem Auge bei dem beschriebenen Versuch nicht sichtbar werden. Das Mehlteilchen ist also in Wasser begrenzt quellbar und bildet so einen Miniaturteig, der gänzlich andere Eigenschaften hat als das lufttrockene Mehl. Die mehr oder minder harte Masse des Klebers wird spontan weich und teigig und

¹⁾ Wo. Ostwald und W. Steinbach, Beiträge zur Kenntnis der Mahlvorgänge. Kolloid-Ztschr. 43, 355 (1927).

²⁾ O. Haltmeier, Siebanalyse zur Kontrolle der Vermahlung. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 5, 98, 114 (1928).

³⁾ E. Berliner und R. Rüter, Mehlmikroskopie. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 1, Die Korngröße feingesichteter Weizenmehle 5, 13 (1928); 3. Die mikroskopische Struktur des Weizenmehlkörpers 5, 105 (1928); 4. Das Schwimmverfahren 6, 114 (1929).

⁴⁾ Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 1. Über kolloidchemische Probleme bei der Brotbereitung. Kolloid-Ztschr. 25, 26 (1919).

gewinnt infolge der großen Wasseraufnahme physikalische Eigenschaften, wie die der Formbarkeit und Dehnbarkeit, welche dem wasserarmen Mehlkörper fehlten.

Man hat früher die plötzliche Verwandlung des spröden Mehlkörpers in eine teigige Masse durch Wasserzusatz als eine Enzymwirkung aufgefaßt und spricht noch heute zuweilen gewohnheitsmäßig von der „Kleberbildung“. Es unterliegt aber gar keinem Zweifel, daß der Kleber im Mehlkörper aller Getreidesorten fertig vorgebildet ist und nur durch den kolloidchemischen Vorgang der Quellung in Gegenwart von Wasser seine Eigenschaften so grundlegend ändert, wie es eben angedeutet wurde. Am deutlichsten tritt diese Art der Teigbildung beim Weizenmehle zutage, doch auch Mehle aus Roggen, Gerste und den anderen Gramineen sind zur Teigbildung befähigt, wenn auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher Teige graduell von denen der Weizenteige abweichen.

Die Teigbildung aus einer größeren Menge Mehl durch Wasserzusatz kommt dadurch zustande, daß die einzelnen gequollenen Mehlteilchen miteinander in Beziehung kommen und verkleben, wenn man nur einen Überschuß an Wasser vermeidet. Jedes Mehl darf nur soviel Wasser zugesetzt bekommen, als es als begrenzt quellfähiges kolloidchemisches System aufzunehmen vermag. Ein Überschuß von Wasser vermindert den Zusammenhang der einzelnen Mehlteilchen und führt in extremen Fällen nicht zu einem Teige, sondern zu einer Suspension kleiner Teigteilchen. Beim „Gießen“ des Teiges ist also die Wasseraufnahmefähigkeit des Mehles zu berücksichtigen.

Da zur Herstellung eines guten Gebäckes, sei es mit Hilfe von Hefe oder Backpulvern, ganz bestimmte Eigenschaften des Teiges nötig sind, wurde naturgemäß auf die Prüfung der Teigegenschaften von jeher Wert gelegt.

W. Ostwald¹⁾ beschreibt den Mehltiegel als eine Substanz, die sich teils wie ein fester Körper, teils wie eine Flüssigkeit verhält. Er ist von strähniger Struktur und schneidbar, aber auch plastisch und sogar einer Flüssigkeit ähnlich, indem er sich selbst überlassen, seinem Eigengewichte nachgibt und die Form eines ihn umgebenden Gefäßes annimmt. Er ist ein Polydispersoid mit Wasser als Dispersionsmittel. Im Hefeteige bildet das wasserdurchtränkte Klebereiweiß die zusammenhängende, formbare, dehbare, elastische Grundmasse. In ihr sind grob dispers verteilt die große Masse der Stärkekörner, Hefezellen, Zellmembranreste und die sich infolge der Hefetätigkeit überall entwickelnden Kohlesäurebläschen, kolloid verteilt in Solform übergegangene Bestandteile der Protein-, Stärke- und Lipoïdsubstanzen und schließlich molekular gelöst Kohlensäure, Milchsäure, Salze, Zucker und andere Abbau- bzw. Stoffwechselprodukte der enzymatischen Arbeitsvorgänge von Mehl, Hefe und Bakterien. Eine ähnliche Darstellung des mehrphasigen kolloiden Systems Teig gibt Swanson²⁾.

Dem Bäcker ist es geläufig, daß die Eigenschaften des Teiges nicht nur von der Mehlsorte abhängen, sondern auch von der Zubereitung und Behandlung des Teiges bis zum Backprozeß. Es überlagern und beeinflussen sich gegenseitig kolloidchemische und enzymatische Prozesse. Die Wasserquellung des Teiges verwandelt sich mit fortschreitender Gärung in eine Säurequellung, da erhebliche Mengen von Kohlensäure, Milchsäure entstehen, welche die Quellung der Mehleiweißstoffe gewaltig fördern³⁾. Das vom Bäcker den Teigen gewöhnlich zu-

¹⁾ W. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 1. Über kolloidchemische Probleme bei der Brotbereitung. *Kolloid-Ztschr.* 25, 26 (1919).

²⁾ C. O. Swanson, A theory of colloid behavior in dough. *Cereal Chemistry* 2, 265 (1925).

³⁾ E. Berliner und J. Koopmann, Die Struktur des Weizenklebers. *Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen* 4, 43 (1927).

gesetzte Kochsalz sowie lösliche Aschenbestandteile des Mehles wirken wiederum der Säurequellung entgegen, während Abbauvorgänge, hervorgerufen teils durch mehleigene Enzyme wie Amylasen, Proteasen und Phosphatasen, teils durch die Hefefermente, die kolloidchemischen Eigenschaften des Teiges je nach Menge, Zeit, Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration wieder quellungs- und lösungsfördernd beeinflussen. Auch die rein mechanische Behandlung des Teiges beim Durcharbeiten von Hand, besonders aber in Knetmaschinen ist derartig wirksam, daß auf diese Weise ein Teig in ähnlicher Weise „totgeknetet“ werden kann wie etwa Kautschuk durch einen falsch geleiteten Walzprozeß.

a) Teigprüfverfahren. Analog dem Materialprüfverfahren in anderen Industrien hat man natürlich versucht, mit mehr oder minder komplizierten Methoden und Apparaten die physikalisch-chemischen Teigeigenschaften möglichst zahlenmäßig festzustellen und ihre Veränderungen durch die verschiedensten Einflüsse zu verfolgen. Es ist hier nicht der Platz auf alle diese Versuche einzugehen, zumal die meisten sich nicht bewährten oder nur noch in einzelnen Betriebslaboratorien Anwendung finden. Man hat Fließ-, Druck-, Dehnbarkeits-, Elastizitäts- und Zerreißprüfungen für Teige ausgearbeitet, eine gewisse Bedeutung hat aber nur eine Gruppe von Vorschlägen bekommen, welche dem Vorbilde von Hankoczy¹⁾ folgend das Verhalten einer an ihren Rändern fest eingespannten Teigplatte von bestimmten Ausmessungen unter dem Einflusse von Druckluft oder einem zweckmäßig geformten Stempel verfolgt. Baileys Expansimeter und Chopins Extensimeter²⁾ dehnen die eingespannte Teigmembran mit Druckluft zu einer großen Blase aus, messen das Maximavolumen der Blase, also die Dehnbarkeit der Membran und die hierzu nötige Kraft. Der „Komparator“ genannte Apparat einer Schweizer Mühlenbaufirma benutzt zur Dehnung der Teigmembran bis zu ihrem Bruch einen im Längsschnitt parabolischen Kolben und zeichnet während der Festigkeitsprüfung die Dehnbarkeits- und Zähigkeitsverhältnisse des Teiges in einem Registrierapparat zeitlich auf. In letzter Zeit ist schließlich ein neuer Teigprüfungsapparat konstruiert worden, der das Verhalten des Teiges bei verschiedenem Wassergehalt verfolgt. Soweit sich aus den vorliegenden kurzen Beschreibungen ersehen läßt, wird der Widerstand des Teiges gemessen, den er bei verschiedenem Wassergehalt einer Art von Knetmaschine entgegengesetzt. Obwohl besonders der Komparator in Mühlenlaboratorien häufig anzutreffen ist, läßt sich kaum behaupten, daß er, oder ihm ähnliche Apparaturen völlig befriedigen. Es ist schon äußerst schwierig, trotz denkbar einheitlicher Versuchsanordnung aus dem gleichen Mehl zweimal einen Teig von gleichen Eigenschaften herzustellen. Aber außer dieser Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit gleicher Vorbedingungen stört noch die Unsicherheit der Interpretation der Versuchsergebnisse. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Teige werden derartig stark durch die verschiedensten Umstände beeinflußt, daß gleiche Teigeigenschaften auf ganz verschiedene Ursachen zurückgeführt werden können. Man kann mit anderen Worten aus dem gleichartigen Verhalten zweier Teige im Teigprüfapparat nicht auf ähnliches Verhalten im Gär- und Backprozesse schließen.

b) Viskosimetrie. Die klassische Untersuchungsmethode der Kolloidchemie ist die Viskositätmessung kolloidgelöster Stoffe. Es wäre merkwürdig, wenn diese

¹⁾ E. v. Hankoczy, Apparat für Kleberbewertung. Ztschr. f. d. ges. Getreidewesen 12, 57 (1920).

²⁾ C. H. Bailey und Le Vesconte, Physical tests of flour quality with the Chopin Extensimeter. Cereal Chemistry 1, 38 (1924).

Prüfungsart nicht ausgiebig die Mehlchemiker beschäftigt hätte. Es liegt auch tatsächlich ein sehr umfangreiches Material über das viskosimetrische Verhalten von Mehllösungen vor. Grundlegend waren die Veröffentlichungen von Wo. Ostwald und Lüers¹⁾²⁾, welche in großen Zügen die Viskosität von „Teiglösungen“ und „Brotlösungen“ behandelten und auch schon zur kolloidchemischen Untersuchung von Einzelbestandteilen des Mehles übergingen. Ihnen folgten zahlreiche Veröffentlichungen, besonders von amerikanischer Seite, die die Untersuchungstechnik ausbauten und die mit dem Viskosimeter erhaltenen Resultate in Beziehung zur Backfähigkeit der Mehle zu bringen versuchten.

Lüers und Ostwald¹⁾ fanden, daß die Viskosität von Mehl-Wasser-Suspensionen durch Ausmahlungsgrad, Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur und andere Faktoren stark beeinflußt wird. Sie hielten eine mittlere Viskosität für das Kennzeichnen gut backfähiger Mehle, u. a. deshalb, weil hoch ausgemahlene Mehle gewöhnlich viskosere Aufschlemmungen lieferten als helle, schalenarme Mehle. Erhitzte Mehlsuspensionen, die sie als „Brotlösungen“ bezeichneten, verhielten sich insofern umgekehrt wie unerhitzte, als gewöhnlich die aus hellen Mehlen hergestellten Brotlösungen viskoser waren als solche aus Nachmehlen. Säurezusatz fördert die Viskosität, Salzzusatz hemmt sie. Wir kommen weiter unten bei der Kritik der Viskositätsmessungen als Unterscheidungsmerkmal gut und schlecht backfähiger Mehle auf diese Punkte zurück. Lüers und Schwarz³⁾ erweiterten die von Ostwald angeregten und begonnenen Untersuchungen, benutzten aber, wie auch die meisten amerikanischen Forscher, an Stelle des Kapillarviskosimeters von Wi. Ostwald ein Torsionsviskosimeter zur Prüfung erhitzter und unerhitzter Mehl-Wasser-Aufschlemmungen. Sie fanden meist eine positive Beziehung zwischen Viskosität und Gebäckvolumen als Exponent der Backfähigkeit. Richtungsangebend für die Mehrzahl der späteren Untersuchungen waren die sorgfältigen Versuche von Sharp und Gortner^{4) 5)}. Diese Forscher bestätigten die Erfahrung, daß die Gegenwart von Salzen die Viskosität von wäßrigen Mehlsuspensionen herabdrückt, und laugten deshalb, um den Einfluß der löslichen Aschenbestandteile auszuschalten, die Mehle vor der Viskositätsmessung mit Wasser aus. Da bei $p_H = 3$ ein Viskositätsmaximum festgestellt werden konnte, empfehlen sie die Viskositätsmessung wäßriger Mehlsuspensionen nach Zusatz entsprechender Mengen von Milchsäure, ein Vorschlag, der sicherlich insofern berechtigt ist, als auch im Teige durch die entstehenden Gärungssäuren eine Säurequellung der Mehlbestandteile stattfindet, die nachzuahmen wichtiger erscheint als die reine Wasserquellung. Gortner⁵⁾ vervollkommnete dann noch diese Methode, indem er durch Variierung der Mehlkonzentration in der milchsäuren Lösung den Qualitätsfaktor der Eiweißstoffe heraushob, den er wie sein Mitarbeiter Sharp für einen Gluteninqualitätsfaktor hielt.

Nach dieser Gortnerschen Methodik wird wohl heute in den meisten Betriebslaboratorien gearbeitet, soweit man überhaupt auf Viskositätsmessungen an-

¹⁾ H. Lüers und Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 2. Zur Viskosität der Mehle. Kolloid-Ztschr. 25, 82, 116 (1919).

²⁾ Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 1. Über kolloidchemische Probleme bei der Brotbereitung. Kolloid-Ztschr. 25, 26 (1919).

³⁾ Lüers und Schwarz, Über die Beziehung der Viskosität zur Backfähigkeit der Mehle. Ztschr. f. Nahrungs- und Genußmittel 49, 75 (1925).

⁴⁾ Sharp und Gortner, Viscosity as a measure of hydration capacity of wheat flour and its relation to baking strength. Minnesota Agricult. Experim. Station. Techn. Bull. 19 (1923).

⁵⁾ Gortner, Viscosity as a measure of gluten quality. Cereal Chemistry 1, 75 (1924).

Mehlsuspensionen Wert legt. Uns will es scheinen, als ob wenigstens bei dem heutigen Stande der Mehlchemie die kolloidchemische Prüfung des Mehles als Ganzes noch nicht das Ziel einer brauchbaren Qualitätsprüfung erreicht hat und erreichen kann. Praktisch alle Einzelbestandteile eines Mehles sind entweder selbst Kolloide — wie Stärke, Klebereiweiß, Zellulose und Lipoide — oder Stoffe, auf die diese Kolloide sehr fein aber auch unter Umständen sehr verschieden reagieren, wie die Salze und Säuren in Mehlwassersuspensionen und im Teige. Man kann kaum erwarten, aus der Summe aller dieser Einzelreaktionen in einer wäßrigen oder angesäuerten Mehlsuspension ein klares Bild über das Verhalten der Mehle im Gär- und Backprozeß zu bekommen, bevor man das kolloid-chemische Verhalten von Stärke, Klebereiweiß, Lipoiden und ihre Beeinflussung durch Elektrolyte usw. im einzelnen genau kennt. Es steht fest, daß schon minimale wasser- und säurelösliche Stärkebestandteile und ihre kolloiden Abbauprodukte die Viskosität einer Stärkesuspension auch bei niedrigen Temperaturen stark beeinflussen können. Ebenso wird durch die in Lösung gehenden Eiweißstoffe einer Mehl-Wassersuspension zwar die Viskosität des Dispersionsmittels erhöht, die Viskosität des ganzen Systems hingegen gewöhnlich erniedrigt, da die Quellung der einzelnen Mehlbestandteile infolge Substanzverlustes zurückgeht und damit der Abstand der suspendierten Teilchen voneinander sich vergrößert. Es ist ferner gewagt — und die Praxis bestätigt diese Behauptung — aus dem Verhalten einer Mehlaufschlemmung auf das Verhalten des Mehles im Teige Schlüsse zu ziehen. In der Suspension liegt ein Wasserüberschuß vor, und die einzelnen Mehlteilchen sind durch eine wäßrige Lösung voneinander isoliert. Im Teige bilden die gequollenen Mehlteilchen zugleich mit dem Quellmittel eine zusammenhängende Phase. Daß sich das Verfahren der viskosimetrischen Prüfung eines Stoffes in stark verdünntem Zustande in vielen Fällen als Qualitätsprüfung bewährt hat, schließt nicht aus, daß es in unserem Falle noch nicht die gehegten Erwartungen erfüllt. Der Grund dürfte teils in der noch mangelhaften kolloidchemischen Kenntnis der Einzelbestandteile des Mehles liegen, teils auch darin, daß ein gärender Mehleig ein viel komplizierteres kolloidchemisches System ist, als etwa eine Kautschuk- oder Leimlösung.

a) Die Stärke. Um das kolloidchemische Verhalten der **Die Einzelbestandteile des Mehles.** Stärke mit Wasser als Dispersionsmittel vorwegzunehmen, so ist zu betonen, daß sie im Teige als Kolloid trotz ihres mengenmäßigen Übergewichtes zurücktritt, wenn sie auch nicht als indifferentes Verdünnungsmittel aufzufassen ist, wie man in einer kurzen Periode der Überschätzung der Mehleweißstoffe anzunehmen geneigt war. Stärke allein gibt mit Wasser angerührt zwar eine plastische Masse, der aber die anderen wichtigen Eigenschaften eines Mehleiges völlig fehlen. Auch Stärkesuspensionen haben in wäßriger oder saurer Lösung nicht im entferntesten die ausgeprägten Eigenschaften, die einer Mehlsuspension gleicher Konzentration infolge ihres Gehaltes an quell- und lösungsfähigen Eiweiß- und anderen Stoffen eigentlich ist. Ein intensiver enzymatischer Abbau der Stärkekörper beeinflußt zwar die Viskosität erheblich, aber im Teige tritt auch dies gegenüber dem Einflusse der Eiweißkörper wenigstens in Mehlen aus gesundem, nicht ausgewachsenem Getreide zurück. Es ist zu bedenken, daß im Hefe- und Sauerteige selbst nach stundenlanger Gärung nur ein geringer Prozentsatz der Stärkekörper diastatisch merklich angegriffen ist, und daß die aus diesem Angriff resultierenden Stärke- und Dextrinsole sich im Teige nicht etwa anhäufen, sondern durch die rege Gäraktivität der Hefe über Malzzucker zu Alkohol und Kohlensäure und einigen anderen Abbauprodukten

weiterverarbeitet werden. Unter diesen Verbindungen tritt aber dann fast nur noch die Kohlensäure in Erscheinung, und zwar als Teig-Auflockerungsmittel und Regulator der Wasserstoffionenkonzentration.

Mit dem Vorstehenden soll nicht etwa gesagt sein, daß die Stärke trotz ihrer mengenmäßigen Überlegenheit als Kolloid gleichgültig sei. Im Teige ist sie aber in erster Linie Hefefutter und erst im Backofen beginnt ihre Hauptrolle als kolloider Körper. Daß die Verkleisterungsfähigkeit der Stärke, ihre Widerstandsfähigkeit gegen enzymatische Angriffe, ihre spezifische Viskosität und andere chemische und physiko-chemische Eigenschaften Bedeutung haben, deuten Untersuchungen von Ostwald¹⁾, Whymper²⁾, Rask und Alsberg³⁾ und Berliner und Rüter⁴⁾ an, um nur einzelne Arbeiten herauszugreifen.

b) Die Eiweißstoffe, insbesondere der Weizenkleber. Beccari entdeckte im Jahre 1728 die merkwürdige Eigenschaft der Weizenmehle, welche sie vor allen anderen Mehlen auszeichnet, daß aus ihren Teigen durch fortgesetztes Kneten unter Wasser oder unter einem Wasserstrahle alle geformten Bestandteile des Teiges wie Stärkekörner, Schalenteile und ein großer Teil der wasserlöslichen Bestandteile ausgeschlemmt werden und schließlich eine gelbliche, kautschukartige Masse zurückbleibt, die zu etwa 80% aus den Eiweißstoffen des Mehles besteht. Dieser Körper, wegen seiner physikalischen Beschaffenheit deutsch als „Kleber“, französisch und englisch als „gluten“ bezeichnet, hat den größten Teil aller auf dem Gebiete der Mehl- und Brotchemie geleisteten Arbeit auf sich gelenkt. Die Eiweißstoffe von Roggen und den anderen Getreidearten sind nicht auswaschbar und wohl auch weniger kompliziert zusammengesetzt, weshalb wir in erster Linie auf den Weizenkleber eingehen und die Eiweißstoffe des Roggenmehles nur kurz bei passender Gelegenheit behandeln werden.

Die ursprüngliche Auffassung, daß die Menge des Klebers die Backfähigkeit eines Mehles bestimmt, besteht auch heute noch mit einer gewissen Einschränkung zu Recht. Diese Einschränkung kann kurz etwa so formuliert werden, daß zwar ein gewisses Minimum an Klebersubstanz für die Güte eines Weizenmehles unerlässlich ist und im großen und ganzen auch der Wert des Mehles als Backmehl mit steigendem Klebergehalte wächst, daß aber die Qualität des Klebers noch wichtiger als seine Quantität ist. Der quantitativen Bedeutung des Weizenklebers trägt man insofern in der Praxis Rechnung, als man fast in allen Mühlenlaboratorien und auch in den meisten Brotfabriken den Kleber auswäscht und den Feucht- oder Trockenklebergehalt des Mehles bestimmt oder an Stelle dieser bis vor kurzem noch primitiv von Hand ausgeführten Kleberbestimmung eine Proteinbestimmung im Mehl ausführt, da Kleber- und Proteingehalt der Mehle praktisch parallel laufen. In Amerika bevorzugt man die Proteinbestimmung. In Europa zieht man die Kleberbestimmung vor, die in den letzten Jahren durch amerikanische und europäische Autoren vervollkommen worden ist und neuerdings sogar durch einen einwandfrei arbeitenden Kleberauswaschautomaten neuen Antrieb erhalten hat. Dill und Alsberg⁵⁾ haben die Grundbedingungen für eine einwandfreie

¹⁾ Wo. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 1. Über kolloidchemische Probleme bei der Brotbereitung. Kolloid-Ztschr. 25, 26 (1919).

²⁾ Whymper, Colloid problems in bread-making. 3. Report on colloid chemistry, British Association Adv. Sci. 61 (1920).

³⁾ Rask und Alsberg, A viscosimetric study of Wheat starches. Cereal Chemistry 1, 7 (1924).

⁴⁾ E. Berliner und R. Rüter, Diastasestudien an Weizenmehlen. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 5, 134, 156 (1928).

⁵⁾ Dill und Alsberg, Some critical considerations of the gluten washing problem. Cereal Chemistry 1, 222 (1924).

Kleberbestimmungsmethode festgestellt, indem sie den Einfluß der Elektrolyte im Waschwasser, der Temperatur, Abstehzeit und vieler anderer Faktoren aufdeckten, eine Arbeit, die besonders in Europa dankbar begrüßt worden ist¹⁾.

Die Prüfung des Klebers auf Qualität wurde bis vor kurzem noch in ganz roher Weise ausgeführt, indem man den ausgewaschenen Feuchtkleber mit den Händen abtastete, dehnte, zerriß und dabei seine Festigkeitseigenschaften abschätzte. Prüfapparate zum Ersatz dieser gefühlsmäßigen Probe haben sich nicht durchsetzen können, wohl hauptsächlich weil die Elastizität der Klebermasse die Herstellung eines Kleberstückchens von bestimmten Dimensionen, etwa eines Würfels oder eines Stranges kaum zuläßt. An denselben Schwierigkeiten scheiterte Hankoczys Versuch²⁾, an Stelle der Teigmasse eine Kleberscheibe durch Luft bis zum Platzen aufzublasen. Ältere Verfahren von Boland³⁾ und Liebermann⁴⁾, die Ausdehnungsfähigkeit einer Kleberkugel durch Erhitzen im Ölbad auf 150° zu bestimmen, werden kaum noch angewandt.

Bahnbrechend für kolloidchemische Untersuchungen an ausgewaschenem Weizenkleber waren Untersuchungen von Wood, Hardy, Upson und Calvin. Wood beobachtete schon 1907⁵⁾ die Quellung und Lösung von Kleberstückchen in Säuren, den Rückgang der Quellung und die Zunahme der Kleberzähigkeit beim Überschreiten einer gewissen Wasserstoffionenkonzentration nach der sauren Seite, die Quell- und Lösungseinflüsse verschiedener Säuren und die quellhindernde Wirkung von Salzen. Er schloß daraus auf die große Bedeutung der im Getreidekorn während seiner Entwicklung sich ablagernden Salze und legt das Hauptgewicht auf die Elektrolytverhältnisse im Kleber. Hardy⁶⁾ entwickelte diese Theorie weiter, indem er die Festigkeit des Klebers von den anwesenden Salzen und Säuren abhängig sein ließ. Die Salze erhöhen die Haftfähigkeit der Kleberteilchen und wirken den quellenden und lösenden Säurekräften entgegen. Das Verhältnis von Salzen und Säuren ist also nach ihm ausschlaggebend. Schließlich tauchten Upson und Calvin⁷⁾ ausgestanzte Feuchtkleberscheiben in Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung und bestimmten deren Quellung in Säure sowie den Rückgang der Quellung bei Salzzusatz durch Wägung der Kleberscheibchen. Uns scheinen diese amerikanischen Arbeiten die Grundlage für die moderne Kolloidchemie des Klebers zu sein, obwohl sie nicht zu praktisch verwertbaren Verfahren ausgebaut wurden. Erst seit einigen Jahren hat sich in einer größeren Zahl von Untersuchungslaboratorien ein praktisches Prüfverfahren einzuführen begonnen, das 1929 in einer Reihe von Aufsätzen in der Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen⁸⁾ behandelt wurde. Von der Beobachtung ausgehend,

1) Siehe die Arbeiten in der Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 6, 3, 4 (1929).

2) E. v. Hankoczy, Apparat für Kleberbewertung. Ztschr. f. d. ges. Getreidewesen 12, 57 (1920).

3) Boland, Mémoire sur les moyens de reconnaître et d'apprécier les propriétés panifiables de la farine du froment à l'aide de l'aleuromètre. Bulletin, soc. encour. ind. nat. 47, 704 (1848).

4) Liebermann, Apparat und Verfahren zur Bestimmung der Qualität des Weizenklebers. Ztschr. f. Nahrungs- und Genußmittel 4, 1009 (1901).

5) Wood, The chemistry of the strength of wheat flour. Journal Agric. Sci. 2, 139, 267 (1907).

6) Hardy, An analysis of the factors contributing to strength in wheaten flours. Journ. of Agric. 17, Suppl. 4, 52 (1910).

7) Upson und Calvin, On the colloidal swelling of wheat gluten. Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1295 (1915). — The colloidal swelling of wheat gluten in relation to milling and baking. Nebraska Agric. Exper. Station Res. Bull. 8 (1916).

8) E. Berliner und J. Koopmann, 1. Kolloidchemische Studien am Weizenkleber; 2. Über die Quellung und Lösung von Weizenkleber; 3. Über die Löslichkeit des Weizenklebers in verdünnten Säuren. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 6, 57, 75, 173 (1929/30).

daß gute Kleber in einer Säurelösung von etwa $p_H = 4$ sehr stark aufquellen und nur langsam in Lösung gehen, schlechte Kleber hingegen unter schwachen Quellscheinungen sich unter gleichen Bedingungen sehr schnell zu einem trüben Eiweißsol auflösen, wurde eine Quell- und Lösungsprüfung des Klebers ausgearbeitet, welche eine zahlenmäßige Beurteilung der Kleberqualität gestattet und sich auch in der Praxis zu bewähren scheint. Daß nicht alle Qualitätseigenschaften, sondern hauptsächlich die Kleberzähigkeit mit dieser Methode erfaßt wird, muß hervorgehoben werden. Immerhin wird mit dieser Hauptkomponente der Kleberqualität eine schon recht weitgehende Klassifizierung der Kleber und damit der Mehle in bezug auf ihr backtechnisches Verhalten ermöglicht.

Unveröffentlichte Versuche des Referenten aus dem Jahre 1920 und solche von Kuhn und Richter¹⁾ weisen ebenfalls auf kolloidchemische Strukturverschiedenheiten guter und schlechter Weizenkleber hin. Die Viskosität von sauren Klebersolen ist nämlich bei gleicher Konzentration um so höher, je besser die Mehle sind, aus denen sie isoliert werden. Kuhn und Richter fanden ferner verschiedene Oberflächenspannungen der Klebersole, doch ist diese Eigenschaft noch nicht weiter studiert worden. Auch Trübungsmessungen von Berliner und Rüter an Klebersolen gaben eine Qualitätsreihe der untersuchten Kleber, welche praktisch mit der durch Quell- und Viskositätsprüfung erhaltenen Reihenfolge zusammenfällt. Die hier und da vorhandenen Abweichungen glauben die Verfasser als Anzeichen für andere physiko-chemische Eigenschaften der Kleber, wie z. B. ihre Dehnbarkeit deuten zu dürfen.

Während bisher alle Feinstrukturtheorien über den Kleber ohne experimentelle Unterlage sind und deshalb nur als Arbeitshypothesen Wert haben, wurde im Anschluß an die erwähnten Quell- und Löslichkeitsversuche eine Grobstruktur des Klebers aufgestellt, welche den Versuchsergebnissen Rechnung trägt und durch gewisse mikroskopische Beobachtungen gestützt wird. Wie man in Latex zahllose Kugelchen beobachtet, so erscheinen in der Kleberlösung schon bei schwacher mikroskopischer Vergrößerung kleine Teilchen als grobdispensierte Phase in dem mikroskopisch sonst nicht weiter auflösaren Klebereiweißsol, welche auch im unaufgelösten Wasser- oder Säurekleber sichtbar sind. Da sie der Auflösung in wäßrigen und sauren Medien sowie verdünntem Alkohol widerstehen, aber im verdünnten Alkali verschwinden, entspricht ihr Verhalten dem des Glutenins, wie es Osborne²⁾ und seine Schule festgestellt hat. Hiernach wäre also das Glutenin nicht, wie es der allgemeinen Auffassung entspricht, in Form von ultramikroskopischen Teilchen, sondern grob dispers im Kleber verteilt, und die Menge des Glutenins sowie sein Dispersitätsgrad würden die Kleberegenschaften bestimmen. Die verschiedene Viskosität der sauren Kleberlösungen käme dadurch zustande, daß die Zahl und Größe der in dem Gliadinsol suspendierten Gluteninpartikel sowie die ihnen anhängenden gequollenen Gliadin Hüllen die Zähigkeit der Klebersole bestimmen. Befreit man die Gluteninkugelchen von den ihnen anhaftenden gequollenen Gliadin Hüllen durch Autoklavenbehandlung unter Druck, so haben alle Kleberlösungen gleicher Konzentration praktisch gleiche Viskosität. Eine Nachprüfung dieser Theorie ist wünschenswert, besonders in der Richtung, ob die mikroskopisch sichtbaren Körnchen wirklich aus Glutenin bestehen. Färbungs- und andere Versuche gaben bisher noch keine eindeutige Klärung.

¹⁾ Kuhn und Richter, Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Weizenklebers. Kolloidchem. Beih. 22, 421 (1926).

²⁾ Osborne, The proteins of the wheat kernel. Carnegie Institution of Washington, Publikation Nr. 84 (1907).

Die „Gluteninkörnchentheorie“ steht im Widerspruch zu der Auffassung von Sharp und Görtner, welche den Kleber als ein äußerst fein verteiltes Gemisch von Gliadin und Glutenin betrachten und das Glutenin als den eigentlichen Quellkörper des Klebers bezeichnen. Auch die Gluteninkörnchentheorie sieht wenigstens indirekt in dem Glutenin den Körper, der dem Kleber sein Quellvermögen verleiht, aber nur insofern, als die Gluteninkörnchen, in der Grundmasse des Gliadins gleichmäßig verteilt, eine gewisse Gliadinsphäre um sich binden, die bei Säurezusatz zwar quillt, aber nicht so schnell in Lösung geht wie reines Gliadin. Diese Anschauung stützen sowohl die Tatsache, daß reines Gliadin sehr schnell und ohne erhebliche Quellung in Säuren zu einem mikroskopisch strukturlosem Sol sich auflöst, als auch die Beobachtung, daß ein Kleber in Säure um so stärker aufquillt und um so langsamer in Lösung geht, je mehr man ihn durch Gliadinentzug an Glutenin angereichert hat. Gegen die Quellfähigkeit des Glutenins spricht weiter, daß ein fast ausschließlich nur noch aus Glutenin bestehender Kleber überhaupt nicht mehr quillt, sondern zu einer lockeren nur schwer feindispersierbaren Masse in Säurelösungen zerfällt, ohne daß sich Quellerscheinungen bemerkbar machen. Mit diesen Erörterungen über die Rolle der beiden Hauptbestandteile des Klebers, Gliadin und Glutenin, kommen wir aber schon zu den Untersuchungen, welche sich mit den Einzelbestandteilen des Klebers beschäftigen.

Kolloidchemie von Gliadin und Glutenin. Osborne¹⁾ und seine Schüler führten zuerst in umfangreichen Untersuchungen eine Trennung der verschiedenen Weizenkleberbestandteile durch und studierten ihre chemische Zusammensetzung. Die Trennung wurde in der Weise durchgeführt, daß man je einen wasser-, salzwasser-, alkohollöslichen und schließlich einen in den genannten Lösungen unlöslichen Eiweißkörper isolierte. Die wasser- und salzwasserlöslichen Proteine Leukosin und Globulin treten mengenmäßig im Weizenmehl gegenüber dem Gliadin und Glutenin stark zurück. Es ist auch nicht gelungen, klare Beziehungen zwischen ihnen und der Backfähigkeit der Mehle festzustellen. Bedeutungslos sind sie sicher nicht, mindestens nicht als Indikatoren für enzymatische Abbauvorgänge im Mehl, welche die kolloidchemische Struktur des Mehlproteins sehr stark verändern können.

Sieht man von diesen beiden Proteinen, sowie von den 10—20 Prozent kohlenhydrat- und lipoidartigen Körpern des Weizenklebers zunächst einmal ab, so bleiben Gliadin und Glutenin übrig, von denen wieder das erstere als Hauptbestandteil überwiegt. Über das Mengenverhältnis von Gliadin und Glutenin besteht heute noch keine einheitliche Auffassung. Um die Hauptetappen der verschiedenen Meinungen kurz anzuführen sei nur gesagt, daß Fleurent²⁾ etwa 75 % Gliadin und 25 % Glutenin im Weizenkleber annahm. Eine Verschiebung dieses Verhältnisses sollte eine Qualitätsverschlechterung zur Folge haben. Seine These wurde aber abgelehnt, da bei späteren Untersuchungen in Mehl- und Kleberauszügen, die mit verdünntem Alkohol hergestellt wurden, niemals so große Gliadinmengen gefunden wurden, wie Fleurent angibt. Die Differenzen sind offenbar auf die verschiedene Extraktionsmethodik zurückzuführen. Der Gliadinhalt eines Mehles allein kann jedenfalls nicht als Qualitätsfaktor in Rechnung gestellt werden.

Sowohl als Gel als auch als Sol reagiert Gliadin sehr empfindlich auf Temperatur-, Salz- und pH-Einflüsse. Das aus einer verdünnten alkoholischen Lösung durch starken Wasser-, Alkohol- oder Salzzusatz oder durch Azeton ausgefällte

¹⁾ Osborne, The proteins of the wheat kernel. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 84 (1907).

²⁾ Fleurent, C. R. de l'Acad. des Sci. 128, 327, 755 (1896).

Gliadinel ist ein farbloser, äußerst klebriger, fadenziehender Körper, der im Mikroskop völlig strukturlos erscheint. In Wasser und starkem Alkohol wie in Azeton ist er fast unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Säuren, Laugen und in verdünntem Alkohol. Die Lösung des Gliadingels vollzieht sich in diesen Flüssigkeiten schnell und ohne starke Quellungerscheinungen. Schon kurze Behandlung mit Formaldehyd vernichtet aber die Löslichkeit und erzeugt ein in Säuren sehr stark quellendes und in verdünntem Alkohol unlösliches Gel. Auch Hitzebehandlung setzt die Löslichkeit des Gliadingels herab. Schon diese Beobachtung sollte zu Zweifeln Anlaß geben, ob die Definition des Gliadins als eines einheitlichen, in verdünntem Alkohol löslichen Körpers richtig ist. Die Herabsetzung der Löslichkeit des Gliadins durch Hitze- oder Formaldehydbehandlung scheint eher für gewisse Zustandsformen eines Proteins oder eines Proteingemenges als für einen gut definierten Eiweißkörper zu sprechen. In dieser Beziehung sind Untersuchungen von Sörensen¹⁾ und seinen Mitarbeitern beachtenswert, welche die löslichen Proteinstoffe als „reversibel dissoziable Komponentensysteme“ auffassen.

Das Verhalten alkoholischer Weizen- und Roggengliadinsole ist hinreichend bekannt. Lüers²⁾ fand, daß kleine Säuremengen die Viskosität von Gliadinlösungen erheblich steigerten. Starke Säuren in größeren Mengen verursachten einen starken Viskositätsabfall und schließlich Ausfällung des Gliadins. Milchsäure erzeugt stärkere Viskosität als Mineralsäuren in schwächeren Konzentrationen, in größeren Dosen Trübung ohne eigentliche Fällung. Basen erhöhen die Viskosität stark. Salze vermindern sie, und zwar Tartrate am stärksten, Chloride am wenigsten. Ein Unterschied zwischen Roggen- und Weizengliadin ist nicht festzustellen. Aus dem Verhalten des Gliadins in saurer alkoholischer und saurer wässriger Lösung schließt Lüers auf den emulsoiden Charakter der ersteren und die suspensoide Struktur der letzteren. Der isoelektrische Punkt des Gliadins liegt nach Lüers und anderen Autoren bei $pH \sim 6,5$.

Etwa 75 Vol.% Alkohol löst das Gliadin am besten, in sauren Lösungen ist seine Löslichkeit bei $pH = 2$ am stärksten, im isoelektrischen Punkt am schwächsten und dann wieder dauernd steigend auf der alkalischen Seite.

Löslichkeitsbestimmungen des Gliadins in verschiedenen Säuren und Basen, kataphoretische, polarimetrische und refraktometrische Untersuchungen lassen bei objektiver Prüfung aller Befunde nicht den Schluß zu, daß es etwa in Roggen- und Weizengehlen verschiedene Gliadine gäbe. Gegenteilige Angaben bedürfen zum mindesten der Nachprüfung, soweit sie nicht schon als widerlegt gelten müssen. Im allgemeinen zeigt das kolloidchemische Verhalten der Gliadinsole eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Verhalten des Klebers, nur daß letzterer offenbar durch die Anwesenheit der zweiten Kleber-Hauptkomponente, des Glutenins, in bestimmter Richtung modifiziert wird.

Unsere Kenntnisse über das Glutenin stehen noch auf recht schwachen Füßen. Seine chemische Konstitution wurde wie die des Gliadins und anderer Eiweißstoffe von Osborne aufgeklärt, soweit dies durch seine hydrolytische Aufspaltung in Aminosäuren möglich ist. Früher betrachtete man als Glutenin die Eiweißmenge, welche nach Entfernung der wasser-, salzwasser- und alkohol-

¹⁾ S. P. L. Sörensen, Die Konstitution der löslichen Proteinstoffe als reversibel dissoziable Komponentensysteme. Kolloid-Ztschr. 53, 102 (1930).

²⁾ Lüers, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes: 3. Kolloidchemische Studien am Roggen- und Weizenkleber mit besonderer Berücksichtigung des Kleber- und Backfähigkeitsproblems. Kolloid-Ztschr. 25, 177 (1919).

löslichen Eiweißbestandteile in Mehl oder Kleber noch übrigblieb. Neuerdings sind mehrere direkte Methoden der Gluteninbestimmung von amerikanischen Mehlchemikern ausgearbeitet und durch Aufnahme in das Methodenbuch der „Amerikanischen Vereinigung von Getreidechemikern“¹⁾ auch offiziell anerkannt worden. Es läßt sich kaum verhehlen, daß diese Methoden noch nicht als endgültige zu betrachten sind und wohl kaum die Gewähr für die Isolierung des reinen Gluteninkörpers bieten. Da zudem die quantitative Bestimmung des Gluteningehaltes von Mehlen keinen Fortschritt in dem Streben nach einer fruchtbaren Analyse der Bäckeigenschaften brachte (weil die Schwankungen der auf solche Weise ermittelten Gluteningehalte der Mehle unerheblich sind), wird man auch hier die kolloidchemische Untersuchungsmethode in den Vordergrund stellen müssen. Was sonst an Angaben über die Beschaffenheit des Weizenglutenins vorliegt, muß mit Vorsicht verwertet werden.

Glutenin ist unlöslich in wäßrigen, alkoholischen und salzigen Lösungen, löslich in Laugen und, der üblichen Auffassung nach, auch in Säuren, doch handelt es sich in letzterem Falle vielleicht eher um eine grobe Dispergierung als um wirkliche Lösung. Sharp und Gortner²⁾ fanden eine maximale Löslichkeit bei $p_H = 3$ und $p_H = 11$ und vermuteten wegen der bei $p_H = 6$ und $p_H = 8$ beobachteten minimalen Quellung von Mehlen den isoelektrischen Punkt in diesen p_H -Bereichen. Andere Angaben bezeichnen $p_H = 6,4$, 6,8 oder 7,0 als Lage des isoelektrischen Punktes. Halton³⁾ glaubte mehrere Glutenine aus Weizengehlen, mindestens deren zwei, isoliert zu haben, doch dürfte es sich eher um Fraktionen von verschieden weit durch die Vorbehandlung angegriffenen Proteinkörpern als um verschiedene Gluteninindividuen zu handeln. Die verschiedenen herangezogenen physikalischen Untersuchungsmethoden sprechen mehr für die Identität des Weizenglutenins als für das Vorhandensein mehrerer Glutenine, sofern man die zur Verfügung stehenden Isolierungs- und Untersuchungsmethoden überhaupt gelten lassen will. Daß der Dispersitätsgrad, also eine kolloidchemische Zustandsform des Glutenins vielleicht die Eigenschaften des Klebers festlegt, wurde schon von Bailey⁴⁾ als Vermutung ausgesprochen. Die bereits erwähnten Beobachtungen von Berliner und Koopmann⁵⁾ stützen diese Auffassung, falls sich ihre Annahme der Gluteninnatur der im Kleber und in Kleberlösungen mikroskopisch sichtbaren Körnchen bewahrheiten sollte, allerdings mit dem Unterschied, daß Bailey an eine ultramikroskopisch feine Verteilung des Glutenins denkt, Berliner und Koopmann aber das Glutenin als Körnchen bis zu einem Durchmesser von 1μ im Gliadin verteilt sehen und außerdem natürlich sowohl dem Gliadin als auch dem Glutenin noch eine Feinstruktur zugestehen, über die heute noch gar nichts ausgesagt werden kann.

Ob das Glutenin, wie Sharp und Gortner meinen, ein in Säuren stark quellender Körper ist, oder vielmehr nach Ansicht der eben genannten Autoren nur als grob pulverförmig verteilte Stützsubstanz indirekt das an sich leichtlösliche Gliadin in einen schwerlöslichen und um so stärker in Säuren aufquellenden Körper verwandelt, ist noch unentschieden, da eine objektive Nachprüfung beider Theorien von dritter Seite noch aussteht und nicht eher zu erwarten ist, bis

¹⁾ Methods for the analysis of cereals and cereals products. (Lancaster 1928.)

²⁾ Sharp und Gortner, Viscosity as a measure of hydration capacity of wheat flour and its relation to baking strength. Minnesota Agricul. Experim. Station. Techn. Bull. 19 (1923).

³⁾ Halton, The chemistry of the strength of wheat flour. Journ. Agric. Sci. 14, 587 (1924).

⁴⁾ Bailey, The chemistry of wheat flour. (New York 1925).

⁵⁾ E. Berliner und J. Koopmann, Die Struktur des Weizenklebers. Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 4, 43 (1927).

ähnliche Untersuchungen an wirklich reinem Glutenin angestellt worden sind, wie sie für das Gliadin schon seit einer Reihe von Jahren vorliegen.

Nach Osborne¹⁾, M. P. Neumann²⁾ und anderen enthält auch Roggen einen gluteninartigen Körper. Da nach der älteren Methodik aber als Glutenin einfach der in Wasser, Salzwasser und Alkohol unlösliche Eiweißrest der Mehle bezeichnet wird und die direkten amerikanischen Gluteninbestimmungen in Roggenmehlen negative Resultate geben, bleibt diese Frage noch strittig. Da weiter im mikroskopischen Bilde von Roggenmehlen die wiederholt erwähnte Körnchenstruktur der Eiweißstoffe fehlt und bekanntlich die Eiweißstoffe des Roggens nicht durch Auswaschen als „Kleber“ isoliert werden können, scheint es vorläufig folgerichtiger, dem Roggen einen Gluteninkörper im Sinne des Weizenglutenins abzusprechen. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die mikroskopische Betrachtung von Gerstenmehl, aus dem sich ebenfalls kein Kleber gewinnen läßt, eine Körnelung seiner Eiweißkörper aufweist, welche die des Weizenklebers an Deutlichkeit weit übertrifft. Man könnte danach annehmen, daß Roggeneiweiß zu wenig, Gersteiweiß zu viel Glutenin enthält, um einen auswaschbaren Kleber zu bilden, und daß gerade im Weizenmehl das Mengenverhältnis von Gliadin und Glutenin im Verein mit der physikochemischen Struktur des Glutenins so abgestimmt ist, daß der als Weizenkleber bekannte Adsorptionskomplex zustande kommt, doch handelt es sich hier nur um eine grobe Arbeitshypothese, die höchstens in ihren Grundzügen richtig und nach verschiedenen Richtungen der experimentellen Nachprüfung, Ergänzung und Berichtigung bedarf.

Die Rolle der Lipoide Das Hauptinteresse der meisten Untersucher hatte sich begreiflicherweise auf die Eiweißstoffe der Mehle konzentriert, im Teige da sie zweifellos die Hauptträger der kolloidchemischen Teig-eigenschaften sind. Die selbstverständliche Bedeutung der Elektrolyte, und zwar sowohl der natürlichen, im Mehle vorhandenen und im Teige durch die Gärung entstehenden, als auch die Bedeutung des in erheblichen Mengen durch den Bäcker zugesetzten Kochsalzes wurde ebenfalls in zahlreichen Abhandlungen gebührend und vielleicht sogar hier und da in übertriebener Weise gewürdigt, seitdem Jessen-Hansen³⁾ den Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Backfähigkeit in seiner klassischen Untersuchung in großen Zügen nachwies. In einem gewissen Widerspruch zu der Ansicht über die Wichtigkeit der im Teige anwesenden Elektrolyte stand die Tatsache, daß selbst große Mengen von gewissen Salzen nicht immer die erwartete Wirkung auslösen und entsprechend angesetzte Versuchsserien die Situation eher verwirrten als klärt. Man gewann schließlich den Eindruck, daß in erster Linie nicht die Aschenbestandteile der Mehle als solche, sondern ihre Träger genaueren Studiums wert sind. In der Asche aller Getreideprodukte findet man rund 50% Phosphorsäure, welche in ihr hauptsächlich als Kaliumphosphat in Erscheinung tritt. Sucht man nach der Herkunft der Phosphorsäure, so stößt man auf die früher vom Kolloidchemiker wenig beachtete phosphorhaltigen Lipoide oder Phosphatide des Getreidekernes, welche in wäßrigen Mehlsuspensionen und im Teige teils infolge reiner Quell- und Lösungsprozesse, teils in Form ihrer enzymatischen Spaltungsprodukte an den kolloidchemischen Veränderungen der Teigbeschaffenheit sowohl als Elektrolyte wie als Kolloide regen Anteil nehmen. Es ist das Verdienst von Working⁴⁾ auf diese vorher einfach

¹⁾ Osborne, The proteins of the wheat kernel. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 84 (1907). ²⁾ M. P. Neumann, Brotgetreide und Brot. 3. Aufl. (Berlin 1929).

³⁾ Jessen-Hansen, Etudes sur la farine de froment. C. R. Labor. 10, 170 (Carlsberg 1911).

⁴⁾ Working, Lipoids, a factor influencing gluten quality. Cereal Chemistry 1, 153 (1924).

unter dem Begriff „Rohfett“ wohl quantitativ mit den eigentlichen Fetten zusammen bestimmten, aber im übrigen als Kolloide nicht weiter beachteten Stoffe aufmerksam gemacht zu haben.

Working zeigte, wie durch künstlichen Zusatz von Lipoiden, welche aus den Aleuronzellen und dem Keimling des Getreidekornes gewonnen waren, die Beschaffenheit normaler Kleber so verschlechtert wurde, daß unter Umständen sogar ihre Auswaschbarkeit verloren ging, Versuche, welche von anderer Seite bestätigt werden konnten. Bailey¹⁾ wies an der Hand der spezifischen Leitfähigkeit von Mehlsuspensionen nach, daß in Berührung mit Wasser eine Aufspaltung der aschenreichen Lipoide stattfinde. Beide Beobachtungen bekräftigen die Ansicht von der doppelten Schädlichkeit der in den Kleiebestandteilen des Getreides sitzenden Lipoide für die Backfähigkeit als stark wasseranziehende und dabei allmählich zerfließende Kolloide und als Depot von Aschenbestandteilen mit starker Pufferwirkung, welche die optimale Säuerung der Teige unterbinden. In aschenarmen Vordermehlen merkt man wenig von Lipoiden, um so mehr aber in den dunkleren Nachmehlen, welche ihren Aleuronzellen- und Keimlingsgehalt schon durch ihre hohen Aschenwerte verraten.

Die Brotbereitung. Die Auflockerung der Teigmasse durch zahllose Gasbläschen, die von den im Teige gleichmäßig verteilten Hefezellen bzw. in manchen Fällen durch das zugesetzte Backpulver erzeugt werden, führt zu einem ziemlich labilen Gebilde eines Teigschaumes, welcher im richtigen Moment der „Vollgare“ im Ofen in seiner gegenwärtigen Form und Struktur fixiert werden soll. Der Hauptvorgang beim Backprozeß ist offenbar eine Verschiebung der Wasserspeicherung von den Eiweißstoffen auf die Stärkekörner. Die Eiweißstoffe des Teiges enthalten mindestens 75% Feuchtigkeit, die Stärkekörner nur einen Bruchteil davon. Bei der Erwärmung im Backofen koagulieren nun von einer gewissen Temperatur an, etwa zwischen 70 und 80° C, die Eiweißstoffe und geben während dieser Hitzekoagulation einen großen Teil ihrer Feuchtigkeit ab. Gleichzeitig aber nähern sich die Stärkekörner im erhitzten Teige der für sie kritischen Temperatur, bei der sie verkleistern oder wenigstens verquellen und durch diesen Verkleisterungsprozeß eine enorme Wasseraufnahmefähigkeit gewinnen. Es findet also im Backofen eine weitgehende Umlagerung der Wasserverteilung im Gebäck statt, indem das vorher wasserreiche Eiweißgel einen großen Teil seines Wassers an die verquellende Stärke abgibt und dabei zu einem festen, starren Eiweißgerüst irreversibel erstarrt, während die an Volumen stark zunehmende Stärkemasse trotz Wasserreichtums ihre Konsistenz nicht wesentlich vermindert, wenigstens nicht in Gebäcken aus normalen Mehlen. Ist aber z. B. ein Mehl aus ausgewachsenem, angekeimtem Getreide ermahlen oder hat der Bäcker dem Teige zuviel diastatische Enzyme in Form von Malzextrakt oder Malzimahl zugesetzt, so beginnt der Teig schon auf Gare, also vor dem Einschieben in den Ofen zu „laufen“, d. h. er verliert seine Festigkeit und sein Standvermögen und breitet sich flach aus. Die Ursache hiervon ist ein zuweitgehender fermentativer Stärkeabbau. Die Stärkekörner verflüssigen sich in niedrigere Stärke-, Dextrin- und Zuckerprodukte und rauben so dem luftigen Gebäude des aus lauter zarten Blasenwänden aufgebauten Teigschaumes seinen Halt. Geradezu katastrophalen Umfang kann dieser Vorgang unter Umständen im Backofen annehmen, da die Enzyme bei einer Erwärmung bis über 50° C immer intensiver arbeiten und im Backofen ihre Arbeit noch geraume Zeit fortsetzen, ehe die steigende Hitze sie abtötet. Auch die proteolytischen Fermente kranker Mehle, der Hefe und Bakterien

¹⁾ Bailey, Specific conductivity of water extracts of wheat flour. Sci. 47, 645 (1918).

beteiligen sich an dem Zerstörungswerk und beeinträchtigen durch den Abbau der Eiweißstoffe deren Gerinnungsfähigkeit.

Backverbesserungsmittel. Der festigende Einfluß des Kochsalzes und noch stärker wirkender Salze auf die Teigbeschaffenheit ist von Alters her bekannt. Phosphate und andere Salzverbindungen gelten als nützliche Helfer des Bäckers zur Regulierung der Teigbeschaffenheit und als Hefefutter. Mehl aus ausgewachsenem Getreide, Malzmehle und Malzpräparate sind in gleicher Weise dem Bäcker als Förderer der Teiggärung geläufig. Einen weiteren Schritt in der bewußten Anwendung anorganischer Verbindungen als Backhilfsmittel bedeutete die Entdeckung der Wirkung sauerstoffreicher Salze wie des Ammoniumpersulfates, das sowohl als Hefefutter — als saures Ammoniumsulfat nach Abspaltung des Sauerstoffes — wie auch als Oxydationsmittel die kolloidchemischen Eigenschaften des Teiges — größere Wasseraufnahmefähigkeit, Erhöhung der Teigzähigkeit und Teigelastizität — schon in kleinen Mengen überraschend verbessert. Noch intensiver wirken brom- und jodsaure Salze, die neben dem Persulfat sich ausgedehnter Verwendung in der Mühlenindustrie und im Bäckereigewerbe erfreuen. Die Wirkungsweise der brom- und jodsauren Salze — nur die ersteren pflegen in der Praxis wegen ihres niedrigen Preises Anwendung zu finden — ist noch nicht ganz geklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine chemische Veränderung der Eiweißstoffe durch die Bromsäure, welche im Laufe der Teiggärung allmählich frei wird. Minimale Mengen der genannten Salze, 1—3 g per 100 kg Mehl, rufen in besonderen Fällen ganz erstaunliche Wirkungen hervor und geben dem Müller und Bäcker die Möglichkeit, trotz wechselnder Qualität der Rohware ein brauchbares Endprodukt zu erzielen. Gerade dieser Umstand zwang aber auch die Müller der wissenschaftlichen Seite ihrer Industrie erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden und die Hilfe des Chemikers in Anspruch zu nehmen. So hat sich im Laufe der letzten 20 Jahre das Mühlenlaboratorium trotz mancher Widerstände als eine Notwendigkeit für die großen und mittleren Mühlen erwiesen, und selbst die zahlreichen kleinen Mühlen können chemische Beratung kaum gänzlich entbehren. So hat sich auch in der Müllerei die Umwandlung eines uralten Handwerkes in eine nach wissenschaftlichen Grundsätzen überwachte moderne Industrie vollzogen, ein Entwicklungsprozeß, der auch auf die Bäckerei überzugreifen beginnt und sich in den größeren Brotfabriken schon durchgesetzt hat.

Schlußbetrachtung. Wir sahen, daß von der Mehlgewinnung an über den Teig bis zur Brotbereitung Stoffe verarbeitet werden, deren kolloider Zustand in keinem Stadium des Arbeitsganges unberücksichtigt bleiben darf. Stellen schon an sich das Mehl und in noch stärkerem Maße der Teig ein sehr kompliziertes System hochmolekularer kolloider Körper dar, so erschweren noch die vom Beginn der Teigbereitung bis zum Ausbackprozeß nebeneinander laufenden Abbauvorgänge der Mehl-, Hefe- und der im Sauerteige noch dazukommenden Bakterienfermente die Übersicht und Regulierung der Teig- und Brotbereitung. Von einer klaren Erkenntnis aller Einzelfaktoren und ihrer Zusammenarbeit und einer zielbewußten Beherrschung der Verarbeitungsmethoden sind wir noch weit entfernt. Soviel aber ist sicher, daß eine Mehl- und Brotchemie ohne Kolloidchemie undenkbar ist, wenn auch die kolloidchemischen Methoden allein nicht zum Ziele führen können. Insofern scheint das Gebiet der Mehl- und Brotbereitung mit seinen Nachbargebieten zu den schwierigsten, aber auch interessantesten der kolloidchemischen Technologie zu gehören, als es zu seiner erfolgreichen Bearbeitung nicht nur kolloidchemische Kenntnisse, sondern umfassendes Verständnis für die Gärungchemie im weitesten Sinne voraussetzt.

Bierbrauerei.

Von Fritz Emslander-Regensburg.

Mit 2 Abbildungen.

Die Brauereiwissenschaft war bis zu Anfang des Jahrhunderts rein chemisch orientiert. Die Aufgaben der Chemie beruhten vor allem in Untersuchungen der Rohstoffe und des Fertigfabrikates. Die Begutachtungen auf dieser Grundlage, dann die rein chemische Erklärungsweise der verschiedenen Operationen im Werdegang der Malz- und Bierbereitung befriedigten in keiner Weise. F. Emslander machte vor 30 Jahren den ersten Versuch, die Vorgänge und Untersuchungen in der Brauereitechnik von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus zu betrachten.

Der Schritt ins Paradies der Kolloide war damit getan. Doch Althergebrachtes und besonders vorgefaßte Meinung waren so rasch nicht aus dem Wege zu schaffen: schon der Ausdruck „kolloid“ wirkte damals allzu fremdartig. Als dann Prof. Dr. H. Freundlich sich der Sache mit annahm, fand die neue Wissenschaft allgemeinen Anklang.

Die Bierbrauerei hat die Aufgabe, aus Malz und Hopfen ein Getränk zu bereiten, das Geschmack, Bekömmlichkeit und verdauungsfördernde Wirkung in höchstem Grade vereint. Bis ins graue Altertum läßt sich das Bierbrauen verfolgen und der vorurteilsfreien medizinischen Wissenschaft wird es gelingen, nachzuweisen, weshalb das Bier manchen Anfeindungen zum Trotz Volksgetränk bis heute geblieben ist. Das Bier als kolloide Lösung wirkt emulgierend auf andere Nährstoffe und damit verdauungsfördernd. Diese letztere Eigenschaft ist besonders in unserem arm gewordenen Heimatlande von hoher Bedeutung; jetzt wo es gilt, bei Aufwendung von geringst möglicher Energie höchste Nährleistung zu erreichen. J. Alexander sagt ja auch mit Recht: Man lebt nicht von dem, was man ißt, sondern was man verdaut.

Wissenschaftliches. In der Brauerei spielt die Chemie der Grenzflächen die Hauptrolle. Man hat da zu unterscheiden zwischen der Oberflächenspannung des gesamten Systems und den Grenzflächenspannungen der vorhandenen Phasen. Die Gesamtoberflächenspannung spielt eine mehr untergeordnete Rolle, die Phasengrenzkräfte dagegen sind ausschlaggebend für die Wirkung der Enzyme, für Klärung und Bruchbildung und besonders für die Geschmacksbeeinflussung — für Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres.

F. Emslander und H. Freundlich¹⁾ hatten gefunden, daß die Kolloide des Bieres im elektrischen Stromgefälle nach dem Minuspol wandern, daß sie also gegen die wässrige Phase positiv geladen sind. Bei dem Versuche traten bereits nach 10 Minuten dunkle Flocken an der Kathode (Minuspol) auf und nach einer halben Stunde hatten sich dort dicke, flockige Massen angesetzt, während die Anode auch nach einer fünfstündigen Elektrolyse völlig blank war. Die flockigen Massen waren sehr stark gefärbt und nach einer halben Stunde war schon deutlich eine entschiedene Aufhellung an der Anodenseite, eine Vertiefung der Farbe an der

¹⁾ F. Emslander und H. Freundlich, Ztschr. f. physik. Chem. 49, 317 (1904). — Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 44, Nr. 201 (1904).

Kathodenseite zu bemerken. Der Schaum war an der Kathode gelblich, sehr klebrig und beständig, an der Anode rein weiß und wenig haltbar; ein weiterer Beweis für die Wanderung der Kolloide nach der Kathode.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, daß die im Bier vorhandenen Kolloidstoffe im elektrischen Stromgefälle zur Kathode wandern, daß Bier eine Lösung positiver Kolloide ist und daß die Säure beim Bier und im Brauprozess eine erhebliche Rolle spielt.

Diese Erkenntnis führte dann zur Ergründung der zweiten Frage: Welcher Art sind die Ladungen, die im Brauprozesse eine Rolle spielen, in welchem Zusammenhange stehen sie mit den Säureverhältnissen? Die Beantwortung dieser Frage stieß insofern auf Schwierigkeiten, als erst durch kostspielige Versuche geeignete Apparate gefunden werden mußten. Nur durch die Munifizenz des bekannten Großbrauers Julius Liebmann in Brooklyn N.-Y. war die Möglichkeit gegeben, die begonnenen Arbeiten zu gutem Erfolge zu führen. Herrn J. Liebmann gebührt auch an dieser Stelle Anerkennung und Dank.

Die Leitfähigkeitsmethode versprach am raschesten Aufschluß über die inneren Zustände von Würze und Bier zu geben. Allein neben den gesuchten Säure-Ionen kamen auch hier vielerlei andere Ionen zur Messung, was kein eindeutiges Resultat zuließ. Ganz besonders störend wirkten die Kolloide. Die Kolloide stellten sich bald mehr bald weniger hemmend den Bahnen der Ionen in den Weg und ließ diese Meßmethode viele Rätsel offen. Als aber Titration mit Barytlauge und jeweilige Messung der dabei auftretenden Leitfähigkeiten miteinander verbunden wurden, entstanden Kurven ganz eigener Art. Es konnte sofort festgestellt werden, ob im Brauprozess Karbonat- oder Gipswasser Verwendung findet, aus spitzen oder gerundeten Knickpunkten ließ sich der mehr oder weniger starke Abbau, wie auf die Menge der vorhandenen Kolloide schließen; die verschiedenen großen Biertypen ließen sich leicht feststellen. Diese Meßmethode ist für den Kolloidforscher ein unentbehrliches Rüstzeug, was auch eine schöne Arbeit von H. Lüers¹⁾ beweist. Seit kurzer Zeit existiert eine neue Apparatur (Triodometer²⁾), von Dr. Udo Ehrhardt in Bitterfeld, welche durch Verwendung der Elektronenröhre ungeahnte Möglichkeiten in Aussicht stellt.

Bugarsky und Liebermann wiesen auf elektrometrischem Wege nach, daß Säure von den Proteinen gebunden werde. Diese Autoren waren die ersten, welche die Bestimmung der Ionen mittels Gasketten in die Physiologie einführten, nachdem F. Hoffmann schon auf Anregung W. Ostwalds den H'-Gehalt des Magensaftes durch die Methyl-Azetat-Methode bestimmt hatte. F. Emslander³⁾ hat im Jahre 1913 diese Gaskettenmethode der zymotechnischen Forschung zugänglich gemacht und die Lösungs- und Stabilitätsverhältnisse der Eiweißkörper im Brauprozess wie besonders beim Biere mit der H'-Ionenkonzentration (p_H) in Einklang zu bringen gesucht. Das Triodometer von Udo Ehrhardt bedeutet auch hier einen gewaltigen Fortschritt.

Weiter wurde eine Vorrichtung konstruiert, wodurch die bisherige, so schwierige und zeitraubende elektrometrische Titration in ganz einfacher Weise durchgeführt werden kann. Die elektrometrische Titration gewährt den besten Einblick in die Pufferungsverhältnisse von Würze und Bier, die neben den Phosphaten vor allem von Kolloiden bedingt sind⁴⁾ (Abb. 341).

¹⁾ H. Lüers, Ztschr. f. ges. Brauwesen 37, 210 (1914).

²⁾ Hersteller: Kurt Retsch, Düsseldorf, Birkenstr. 2.

³⁾ F. Emslander, Kolloid-Ztschr. 18, 156 (1913); 14, 44 (1914).

⁴⁾ F. Emslander, Die elektrometrische Titration. Wochenschr. f. Brauerei 40 (1929).

H. Lüers und ganz besonders W. Windisch¹⁾ und seine Mitarbeiter haben diese Arbeiten in aussichtsreicher Weise fortgesetzt. Der Einfluß der H⁺-Ionenkonzentration auf den enzymatischen Abbau der Kohlehydrate und Proteine, sowie auf Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres, ist wesentlich geklärt. Die mannigfach praktischen Ergebnisse, welche die Anwendung der elektrometrischen Messung zeigten, werden noch erwähnt. An dieser Stelle erwähnenswert dürfte eine Bestätigung des Gibbschen Theorems sein. (Gibbs fand, daß alle Stoffe, welche die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit erniedrigen, in die Oberfläche gehen. Die Oberfläche kann fest, flüssig oder gasförmig sein.) F. Emslander²⁾ fand mit der elektrometrischen Meßmethode, nach L. Michaelis, daß sich stets sauerere Werte ergaben, als mit der Methode des strömenden Wasserdampfes. Nach L. Michaelis wird die Platinenelektrode nur an die Oberfläche der zu messenden Flüssigkeit gebracht. Da bei Würze und Bier die oberflächenaktiven Stoffe saurerer Natur sein müssen, so erklärt sich obiger Messungsbefund als Bestätigung des Gibbschen Theorems. Ganz besonders wertvoll ist dieser Befund für die Erklärung der Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit, sowie der Kohlensäurebindung jener Eigenschaften eines guten Bieres, die ausschließlich von oberflächenaktiven Stoffen bedingt sind, deren Erhaltung besonders durch den Wandeinfluß des bayerischen Maßkruges stabilisiert wird.

Durch diese Studien wurde die Kenntnis gefördert über den enzymatischen Abbau und die Stabilitätsverhältnisse der Kolloide in der Brauerei. Die Ultrafiltration, welche von W. Windisch, W. Dietrich und P. Kolbach³⁾ zu eingehenden Studien über die Art der reagierenden Kolloide herangezogen wurde, ergab sehr weitgehende Aufschlüsse.

Eine ganz besondere Förderung des kolloidchemischen Studiums erwächst der Brauindustrie durch das Werk von Dr. K. Mündler⁴⁾.

Die Praxis der Brauerei zerfällt in vier Hauptvorgänge: Mälzerei, Sudprozeß, Gärung und Lagerung des Bieres.

Mälzerei. Malz ist die Seele des Bieres. In der Mälzerei beginnen die ersten kolloidchemischen Reaktionen und erstrecken sich dann über den ganzen Sudprozeß, über die Gärungsvorgänge bis zur Reife des Bieres. Die Gerste wird je nach Temperatur bis zu 90 Stunden in Wasser eingeweicht und die chemische Zusammensetzung des Wassers ist ausschlaggebend für den Typ des fertigen Bieres. Leider sind unsere Kenntnisse hier noch sehr gering; daß aber die im Weichwasser gelösten Salze — die Anionen oder Kationen im Sinne der Hofmeisterschen Reihen — für die Bildung der diastatischen und proteolytischen Enzyme im Gerstenkorne hauptausschlaggebend sind, ist mit Sicherheit anzunehmen. Den größten

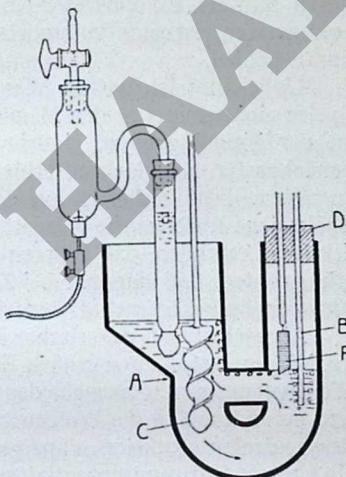


Abb. 341.

¹⁾ W. Windisch, Wochenschr. f. Brauerei (1919, 1920, 1921 und 1922).

²⁾ F. Emslander, Ztschr. f. ges. Brauwesen 38, 196 (1915).

³⁾ W. Windisch, W. Dietrich und P. Kolbach, Wochenschr. f. Brauerei (1921 und 1922).

⁴⁾ K. Mündler, Physikalisch-chemisches Praktikum für Brauer (Stuttgart 1926).

S. d. Referat von Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 40, 358 (1926).

Einfluß übt wie überhaupt im ganzen Brauprozesse auch hier die Wasserstoffionenkonzentration aus. Ein Laboratoriumsversuch von F. Emslander¹⁾ erbrachte hierfür den Beweis. Es wurde in zwei Schalen Gerste gebracht und der elektrische Strom durchgeleitet. Bei dieser Anordnung trat an der Kathodenseite ein sehr viel rascheres Wachstum als auf der Anodenseite auf. Die Messung der (H^-) am negativen Pol ergab $p_H = 3,83$, am positiven Pol $p_H = 9,61$. Es ist so bestätigt, daß Quellung und Wachstum der Gerste durch die H^- -Ionen ganz besonders beeinflußt werden. Dieser Versuch ist für die Landwirtschaft insofern wertvoll, als bisher die Reaktion des Ackerbodens nur ganz wenig, die Pufferung des Bodens aber gar keine Beachtung fanden. Planlos werden besonders künstliche Düngemittel oftmals verwendet, wodurch vielfach so saurer Boden geschaffen wird, daß das Ernterträgnis und die Kornqualität, nicht minder auch die Güte des Hopfens, hierdurch schwere Einbuße erleiden. Hier die Errungenschaften der Kolloidchemie auszuwerten, ist eine volkswirtschaftliche Forderung ersten Ranges. Das aber nur nebenbei.

Unbekannt ist, wo die Wassersalze ins Gerstenkorn eindringen, da doch die Spelze eine semipermeable Membran darstellt. Mir scheint, daß die Wassersalze an der Keimlingsspitze eindringen, hier durch Dialyse abgeschieden und von benachbarten Kolloiden adsorbiert werden, um beim Keimprozeß dann in Aktion zu treten. Denn sicher ist auf Grund eigener Versuche, daß in oder direkt an der Spelze jene Eiweißstoffe gelagert sind, welche so schwierig zu lösen sind (Glutin). Ich habe gefunden, daß Würzen und Biere aus dem reinen Malzkorn nicht glutintrüb werden, daß dagegen bei Zusammenverarbeiten mit den Spelzenteilen jene unangenehme Eigenschaft auftritt (durch Einfluß des Spelzengerbstoffs).

Abgesehen von praktischer Erkenntnis, daß die chemische Zusammensetzung des Weichwassers einen großen Einfluß auf die Malzqualität ausübt, habe ich auch Weichversuche mit verschieden gepufferten Wässern gemacht ($p_H = 4,5-7,0$) und gefunden, daß die Weichwässer immer dunkler sich färben, je mehr sie nach der neutralen Reaktion hinneigen. Je nach der (H^-) des Weichwassers entsteht ein anderes Diffusionspotential, so daß besonders durch alkalische Reaktion (Zusatz von gelöschtem Kalk) Stoffe ausgelaugt werden, welche im Brauprozess unerwünscht sind. Welcher Art diese Diffusionsprodukte sind, ist unbekannt; sicher sind Kolloide — Proteine und Gerbstoffe — hier mehr oder weniger mitvertreten.

Es sei in diesem Zusammenhange jetzt schon darauf hingewiesen, daß das Wasser eine erhebliche Rolle auch im Auslaugeprozeß des Hopfens spielt. Enthärtete Brauwässer benötigen viel mehr Hopfen als harte Wässer (Karbonathärte). Laboratoriumsversuche mit Wässern von verschiedener (H^-) beweisen, daß auch hier das Diffusionspotential eine große, bisher nicht beachtete Rolle spielt. Biere aus enthärtetem Wasser hergestellt, haben auch einen feineren Hopfengeschmack als Biere aus Karbonatwässern, im ersteren Falle werden nur die edlen Hopfenbestandteile ausgelaugt, während bei harten Wässern auch die rauen Stoffe herausdiffundieren und die Hopfenharze werden verseift, bei weichen Wässern dagegen sind die Hopfenharze als Emulsion vorhanden.

In der Mälzerei vollzieht sich beim Keimprozeß der Gerste der Abbau der Eiweißstoffe, wobei die Reaktion im Korninneren eine besondere Rolle spielt, derart, daß bei neutraler Reaktion (gegen Methylorange) mehr die peptischen Enzyme, bei alkalischer Reaktion aber die tryptischen Enzyme zur Wirkung kommen. Geht die Temperatur im Gerstenkorn über $180^\circ C$, so bildet sich Milchsäure in erheblichem

¹⁾ F. Emslander, Kolloid-Ztschr. 13, 156 (1913); 14, 44 (1914).

Grade und damit eine (H'), welche dem tryptischen Abbau hinderlich ist. Die Tryptasen aber lösen die Proteine weit vollkommener als die Peptasen und ist deshalb die Praxis bestrebt, im Keimprozeß möglichst niedere Temperaturen einzuhalten und lieber länger zu mälzen. Die Malzpeptase arbeitet am besten bei $p_H = 3,2$, die Malztryptase dagegen bei $p_H = 6,4$. Eine starke Erwärmung des Keimhaufens ist dem Fieberzustand zu vergleichen, welcher Vorgang dann ganz erhebliche Substanzverluste nach sich zieht, womit ein starker Malzschwund verbunden ist, infolge Veratmung der Kohlehydrate.

Auf der Tenne werden bei niederen Temperaturen (18° C) in 7—9 tägiger Keimzeit die kohlehydratpaltenden und proteolytischen Enzyme gebildet, auf der Darre setzt sich bei höheren Temperaturen (bis 70° C) in 48 stündiger Darrzeit der Lösungsprozeß für die Proteine fort und beim Abdarren ($80—100^{\circ} \text{ C}$) werden die Farb- und Aromastoffe speziell der dunklen Biere gebildet. Farb- und Aroma-stoffe haben rein kolloiden Charakter. Die Aromastoffe sind nach J. C. Lintners Studien Verbindungen von Zucker mit Aminosäuren.

Zwecks weiterer Verarbeitung wird nun das Malz in Walzenmühlen gebrochen. Dieser Prozeß birgt mitunter eine große Gefahrenquelle für die Brauerei: die Malzstaubexplosion. Diesen zwar seltenen aber meist sehr heftig auftretenden Vorgang aufzuklären, ist bisher noch nicht restlos gelungen. P. Beyersdorfer gibt eine kolloidchemische Erklärung, die viel Wahrscheinlichkeit besitzt: Durch die Vermahlung des Malzkornes werden kleinste Mehlteilchen gebildet, die an ihren Oberflächen Sauerstoff adsorbieren und verdichten. Dadurch entsteht eine Verbindung von hoher Explosivkraft, genau wie Kohlepulver mit flüssiger Luft gemischt, der Explosivkraft des Dynamits nicht nachstehend. Bei jeder Zertrümmerung von Teilchen in kleinere Bestandteile entsteht Elektrizität, welche in diesem Falle die Staubteilchen auflädt. Bei Überspannung kommt es zur Entladung und damit zum zündenden Funken. Der allerfeinste Staub ist der gefährlichste, jener Staub, den Wo. Ostwald in das Reich der vernachlässigten Dimensionen einreih't — zu den Kolloiden zählt. (Auch Explosionen beim Lagerfaßpichen mittels Einspritzapparaten finden kolloidchemisch die beste Erklärung.)

Sudhaus. Hier werden die Proteine, besonders aber die Kohlehydrate zu weiterem Abbau und vor allem zur Lösung gebracht. Die einflußreichsten Faktoren bei diesen Prozessen sind Zeit, Temperatur und (H'). Das Optimum der (H') für den Abbau der Kohlehydrate und Proteine liegt bei $p_H = 4,5$ bis 5,0. W. Windisch, W. Dietrich und P. Kolbach, dann Adler und die Amerikaner Shermann, Thomas und Baldwin¹⁾ haben je ein anderes Optimum der (H') und auch einen teilweise anderen Verlauf in der Wirkungsweise der Diastase gefunden. Es ist daher nicht allein die (H') des Substrates ausschlaggebend, sondern vielleicht auch Verschiedenheiten in den Säure-Anionen, ferner das Grenzflächenpotential der reagierenden Substanzen. Hierfür gab F. Emslander²⁾ Beweise derart, daß er Maischversuche mit hellem Malze in üblicher Weise und mit Vaselinöl bedeckt vornahm. Im ersten Falle war das Verhältnis Maltose zu Nichtmaltose 1 : 0,39, im zweiten Falle 1 : 0,69. Auch der erfahrene Praktiker kennt empirisch den Einfluß der Oberflächenspannung auf den Maischprozeß: wenn die Maischen beim Kochen „plappern“ (stoßen), so ist die Fermentation erschwert; wenn dagegen die Maischen „wallen“ oder Flaum kochen (schäumen), so darf man auf leichte Verzuckerung rechnen. Im ersten Falle haben wir niedere, im zweiten Falle eine hohe Oberflächenspannung gegen die Pfannenwand.

¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 40, 6, 7, 8 und 9 (1923).

²⁾ F. Emslander, Kolloid-Ztschr. 2, 308 (1908).

Diese Überlegungen führen uns in das Wesen enzymatischer Prozesse ein und ich möchte dazu hier meine Ansicht niederlegen. Schon früher (Ztschr. f. ges. Brauwesen 42, 135 (1919)) hatte ich nachgewiesen, daß es nicht richtig ist, zu sagen, die optimale Wirkung eines Enzym liege stets bei einer bestimmten (H'). Richtig ist vielmehr, daß die Reaktionsoptima der Enzyme bei spezifischer Oberflächen- spannung der Substrate gelegen sind. Diese Konstanten suchen sich die Enzyme zu schaffen, indem sie auf die Säurebildung derart einwirken, daß dadurch eine (H') entsteht, welche die zur Reaktion günstigste Oberflächenspannung (Grenzflächen- spannung) einstellt. Man kann sich diesen Vorgang so vorstellen, daß die Reaktions- wirkung so lange andauert, bis eine so hohe (H') und damit eine so niedere Grenz- flächenspannung sich einstellt, daß darunter die enzymatische Reaktionswirkung leiden würde.

Auch im Sudhaus spielen wie beim Weichprozeß die Wassersalze eine merk- liche Rolle. Ihr Einfluß erstreckt sich meiner Ansicht nach nicht so sehr auf die Beeinflussung der (H') als vielmehr auf die Art der Auslaugung der Malz- bestandteile. Ich habe gefunden, daß Digestionswürzen weit geringer haltbare Biere (Glutintrübung) geben, als solche Würzen, bei denen der Auslaugungsprozeß nur kurze Zeit dauerte. Bei den Digestionswürzen werden Proteine ausgelaugt, zu deren Abbau dann entweder keine Enzyme vorgebildet sind, oder aber die vorhandenen Enzyme haben geringe enzymatische Kraft. Der Praktiker weiß auch, daß Biere, die mit Gipswässern hergestellt wurden, geringere Haltbarkeit auf- weisen als solche aus Karbonatwässern. Dieses kolloidchemische Problem hat bisher noch keinerlei Aufklärung gefunden. Und doch liegt hier der Grund dafür, daß bei der verschiedenartigen Zusammensetzung der Brauwässer eben jede Braustätte geschmacklich ein anderes Bier liefert. Die Zusammensetzung des Brauwassers ist richtunggebend für den Biertypus. Daher ist z. B. auch in München, in Dortmund, in Pilsen, in Burton on Trent usw. der Biercharakter jeweils ein ganz verschiedener.

Nach der Extraktion des Malzes wird die gewonnene Würze mit Hopfen gekocht. Die extrahierten Hopfenharze wirken als Schutzkolloide auf die Eiweiß- körper, sie erhöhen die Haltbarkeit des Bieres insofern, als sie Schutzstoffe gegen Infektion, ganz besonders gegen die Sarzina darstellen, sie erhöhen die Schaum- hältigkeit und Vollmundigkeit des Bieres, da sie sehr oberflächenaktiv wirken, sie geben dem Biere die erwünschte Bittere. Der Gerbstoff des Hopfens wirkt fällend auf die Proteine, er ist die Ursache, daß die Labilität der Proteine durch allmähliche Fällung verschwindet. Bei diesen Fällungsvorgängen spielen die (H') und das Licht eine bedeutende Rolle¹⁾. Ein intensives und lange dauerndes Hopfenkochen erhöht die Dispersion der Hopfenharze, fördert dadurch deren Schutzwirkung und ist daher mitbestimmend auf die Geschmacksnerven. Diese Erscheinung mag mit der von W. Windisch und Mitarbeitern²⁾ durch Ultrafiltration festgelegten Tatsache im Zusammenhange stehen, daß Hopfengerbstoff nicht nur fällend auf Eiweiß- stoffe wirkt, sondern auch dispersitätsverringernd. (Schutzkolloid.)

Nach Beendigung des Hopfenkochprozesses wird die Malz-Hopfenwürze ab- gekühlt, wobei die im Sudprozeß durch Hitze geronnenen Eiweißstoffe agglu- tinieren und sedimentieren. Beim Abkühlen ist die Würze in ständig wälzender Bewegung. Durch diese Bewegung kommen die feinen Koagula in gegenseitige Berührung, ballen zusammen, was die Sedimentation merklich fördert. Die Art der Abkühlung ist daher für den nun folgenden Gärprozeß besonders wichtig. Je

¹⁾ F. Emslander, Die Rolle des Hopfengerbstoffes im Brauprozeß. Jb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei (Berlin 1927), 187.

²⁾ W. Windisch, P. Kolbach und E. Wentzell, Wochenschr. f. Brauerei 42, 313 (1925).

klarer die Würzen, um so besser die Gärung. Aus diesem Grunde unterwirft man auch die Eiweißausfällungen — den Trüb — der Filtration. Dabei zeigt sich im Verlaufe der Filtration, wie im Sudhause die Lösung vor sich gegangen ist: je besser die Lösung im Sudhause war, je grobdisperser die Eiweißfällung durchgeführt werden konnte, um so rascher geht die Filtration. Erfahrungstatsachen, die dem Empiriker wohl bekannt waren, die der Kolloidchemiker aber erst klären und erklären konnte.

Gärung. Der Einfluß der Hefe auf die Würze als einer Lösung von Maltose, Dextrin, Proteinen, Hopfenharzen usw. löst mannigfache kolloidchemische Reaktionen aus. Man beobachtet da vor allem eine starke Säurebildung, so zwar, daß die (H^-) bereits nach wenigen Stunden ins Optimum der Hefereaktion von $p_H = 4,5$ bei Würzen aus Karbonatwässern und $p_H = 4,2$ aus Gipswässern übergeht. F. Emslander¹⁾ hat gefunden, daß diese automatisch optimale Reaktionseinstellung der Hefe dem Zwecke dient, die anfänglich ganz verschiedenen Oberflächenspannungen der Würzen auf die den Hefeenzymen am besten zusagende Grenzflächenspannung einzustellen und so den günstigsten Gärverlauf sicherzustellen. Hierbei gehen auch in der Hefezelle selbst merkwürdige Umladungen elektrischer Natur vor sich. So fanden H. Lüers und K. Geys²⁾, daß ruhende gewässerte Hefe positive Ladungen in Würzen aufweist; nach einigen Stunden aber, wenn gesteigertes Zelleben einsetzt, beginnt bei der Hefe deutlich sich negative Ladung einzustellen, vom 5. Gärtage an tritt bei der Hefe wiederum positive Ladung ein.

Zu Anfang der Gärung ist also die Hefe positiv gegen die Würze geladen, sie schafft sich dann, wie F. Emslander zeigte, in Zuckerlösungen alsbald das Optimum der (H^-) und wird dabei nach den Befunden von H. Lüers und K. Geys negativ gegen die angesäuerte Würze. Die Ladung und damit die Stabilität der Hefe geht ins Optimum, die Oberflächenspannung nach Emslanders Messungen ins Minimum; zu Ende der Gärung wird die Hefe wieder gegen das Gärsubstrat positiv, mit den Bierkolloiden isoelektrisch, die Grenzflächenspannung geht ins Minimum; es entstehen dadurch die Vorbedingungen für die Agglutination der Hefe. Der Praktiker sagt, es tritt Bruchbildung ein und erkennt daraus das Ende der Hauptgärung.

Die Oberflächenspannung hat, wie F. Emslander und H. Freundlich³⁾ konstatierten, in der Praxis der Gärung einen gewaltigen Einfluß. Je schlechter die Benetzbarkeit der Gärgefäßwand ist, um so höher ist die Oberflächenspannung der gärenden Würze und um so höher wird der Vergärungsgrad des Bieres. Aus den Versuchsreihen sei hier mitgeteilt, daß die Vergärungsgrade waren: im Bottich aus Glas resp. emailliertem Eisen 52,9, bei lackierter Bottichwand 57,4 %, bei gepichter Bottichwand 68,4 %, bei vor der Gärung nicht benetzter Holzwand 72,8 %. Wird dagegen das hölzerne Gärgefäß vor dem Einbringen der Würze ausgebrüht, so verschwindet die in den Holzporen imbibierte Luft und die Würze adhäriert nun besser an den Holzwänden, die Oberflächenspannung der Würze wird dadurch erniedrigt und damit auch der Vergärungsgrad. Diese Erscheinung war dem Praktiker längst bekannt; die Erklärung ist eine Errungenschaft der physikalischen Chemie.

In jüngster Zeit führen sich in der Brauerei immer mehr die sogenannten Großgärgefäße ein, welche aus Aluminium, emailliertem Eisen oder Zement bestehen, letztere mit einer Schutzschicht aus Erdpech, Paraffin und dergleichen versehen. Während besonders die Emaillebottiche eine außerordentlich befriedigende

¹⁾ F. Emslander, Ztschr. f. ges. Brauwesen 42, 127 (1919).

²⁾ H. Lüers und K. Geys, Kolloid-Ztschr. 30, 372 (1922).

³⁾ F. Emslander und H. Freundlich, l. c.

Lagerkeller besonders beeinflußt. Vor dem Verkaufe wird besonders das helle Bier filtriert. Die Filtermasse (Asbest und Zellstoff) adsorbiert nicht nur wertvolle Kolloide wie Dextrine und Eiweißkörper sondern auch Wasserstoffionen. Der durch Filtration erzielte Glanz und die Klarheit des Bieres bedingt sonach eine schwere Geschmacksschädigung des Bieres insofern, als Schaumhaltigkeit, Vollmundigkeit und Azidität dabei Schaden leiden.

Haltbarkeit¹⁾. Die biologische Haltbarkeit des Bieres, soweit sie auf den Einfluß wilder Hefe oder Bakterien zurückzuführen ist, beruht neben Reinlichkeitsfehlern, ganz besonders in der Reaktion der Würze, derart, daß eine Infektion um so leichter und rascher überhand nimmt, je alkalischer — je niedriger die (H') ist. Hier gilt das von Emslander geprägte Wort: „Disposition und Reaktion schaffen kranke Biere“. Diese früher viel befehdete These wurde auch durch eine schöne Arbeit von H. van Laer²⁾ bestätigt. Dieser Forscher folgert: Die Azidität der Würze und der Biere, d. h. die aktuelle Azidität ist ein grundlegender Faktor für die Haltbarkeit. Die schwerste Infektion ist ohne Folgen in einer genügend saueren Würze. Da die Biere im allgemeinen durch die Gärung ein pH von etwa 4,5 erreichen, so sind sie in diesem Augenblicke widerstandsfähig gegen eine Bakterieninfektion, wenn diese sich nicht vorher entwickeln konnte, wenn Gewöhnung ausschaltet.

Unter dem hier uns vor allem vorschwebenden Haltbarkeitsbegriff soll ferner die Eigenschaft verstanden sein, daß möglichst stabiles Eiweiß im Bier vorhanden ist. Diesen Wertfaktor einem Biere durch normale Fabrikation zu geben, das z. B. lange Seereisen überdauern soll oder aber das vor dem Genusse in Eis abgekühlt wird, erscheint zur Zeit als eine unerfüllbare Forderung. Durch lange Lagerung in der Flasche, ganz besonders aber durch starke Abkühlung, werden vor allem pasteurisierte Biere mehr oder weniger rasch trübe und unansehnlich. Man bezeichnet diese Trübung fälschlich als Glutintrübung³⁾. Glutin ist ein der tierischen Gelatine analoger Körper. Das eigentliche Glutin aber kommt in der Brauerei nicht vor. Das läßt sich am einfachsten dadurch beweisen, daß es nicht möglich ist, mit dem proteolytischen Enzym der Hefe — mit Endotryptase — das sog. Bierglutin abzubauen, während das tierische Glutin mittels Endotryptase auch bei Temperaturen von 2° C leicht verflüssigt werden kann.

Das sog. Bierglutin ist ein Eiweißkörper, der durch Hitze unter Beihilfe von Gerbstoff in eine komplexe Form übergeht, koaguliert. Die Koagulation kann verhindert werden, wenn durch Beigabe eines proteolytischen Enzyms wie Pepsin, Bromelin, Papayotin bei den Pasteurisiertemperaturen dieser Eiweißkörper abgebaut — peptisiert — wird. Diese geniale kolloidchemische Erkenntnis ist die Erfindung des Deutschen H. Wernaer, und der Amerikaner L. Wallerstein hat mit seinen diesbezüglichen amerikanischen Patenten ein glänzendes Geschäft gemacht.

Bei der Koagulation des Glutins ist, wie erwähnt, neben Hitze auch das Vorhandensein eines Gerbstoffes unerlässlich. Die Glutintrübung unterscheidet sich in ihrem ersten Stadium von anderen Trübungen insofern, als nicht etwa Suspensionen von Eiweißgerinnseln die Trübung verursachen, sondern kugelförmige Körper schwimmen in dem abgekühlten Biere, beugen das einfallende Licht und erzeugen das gefürchtete unansehnliche Aussehen solcher Biere. Diesen Bieren fehlt die Vollmundigkeit, sie sind „leer“ und hart im Trunke. Durch Erwärmern

¹⁾ F. Emslander, Wochenschr. f. Brauerei 42, 217 (1925).

²⁾ H. van Laer, Petit Journ. du Brasseur Nr. 1193, 1194 (1922). — Wochenschr. f. Brauerei 39, 226 (1922).

³⁾ F. Emslander, Wochenschr. f. Brauerei 39, 115 (1922); 41, 131 (1924).

des Bieres platzen die kugelförmigen Gebilde und es zeigen sich nun mikroskopisch feine Eiweißgerinnsel.

Um diesen Vorgang zu verstehen, sei erwähnt, daß das Bier ein mehrphasiges Gebilde ist. Das Bier ist keine reine Lösung verschiedener Agenzien, sondern eine Emulsion bestehend aus in Wasser echt gelösten Stoffen, aus emulsoiden Eiweißkörpern, Hopfenharzen, Kohlehydraten und Kohlensäure. Wird das Bier auf 0° C oder darunter abgekühlt, dann kohärieren die emulsoiden Eiweißkörper zu ölartigen Tröpfchen und ergeben Gebilde, die wir unter dem Namen „Glutinkörper“ kennen. Im Biere sind weiter noch feinste Eiweißkoagula (Suspensionseiweiß) vorhanden, welche die Eigenschaft besitzen, die Oberflächenspannung zu erniedrigen. Da nach Gibbs Stoffe, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, in die Oberfläche gehen, so ist es nicht mehr verwunderlich, daß die emulsoiden Eiweißkörper und Hopfenharze, wenn sie durch Abkühlung aus dem Zustande der echten Lösung in den der öltröpfchenartigen Verteilung übergegangen sind und sich daher gegen die wässrige Lösung Grenzflächen bilden konnten, von einem Häutchen geronnenen Eiweißes umgeben sind. Das Glutinkörperchen ist sonach ein Gebilde, dessen Kern aus emulsoidem und dessen Hülle aus suspensoidem Eiweiß besteht. Wird dieses Glutinkörperchen erwärmt, so dehnt sich das emulsoide Eiweiß aus, sprengt die lederartige Hülle und verteilt sich wieder im Biere, die Hülle aber wird im Mikroskop als Gerbstoffeiweißkoagulum leicht sichtbar.

W. Windisch und Mitarbeiter¹⁾ haben mit Hilfe der fraktionierten Ultrafiltration zahlenmäßig den Einfluß der Hopfenharze und der Lagerdauer auf die Dispersitätsverhältnisse der Eiweißstoffe des Bieres dargelegt.

Die Natur dieser trübenden Eiweißkörper aufzuklären ist H. Lüers²⁾ gelungen. Lüers hat festgestellt, daß das Bier während der Lagerung eine Zunahme an koagulierbaren Proteinen erfährt. Durch die klassische Methode der Anaphylaxie hat er dann bewiesen, daß an den Trübungen der pasteurisierten Biere eine Reihe von Proteinen beteiligt ist, von welchen ein erheblicher Teil aus der Hefe stammt.

Die Methode der Anaphylaxie beruht darauf, daß man dem Versuchstier, z. B. einem Meerschweinchen, subkutan, besser intravenös oder intraperitoneal eine Eiweißlösung einspritzt und die Einspritzung nach 12 Tagen mit der gleichen Eiweißlösung wiederholt. Es treten dann eigenartige Krankheitserscheinungen auf, die man als Überempfindlichkeit oder Anaphylaxie bezeichnet. Sie treten je nach Dosis und den verschiedenen Umständen so plötzlich und heftig auf, daß wenige Minuten nach der Reinjektion unter schweren Krampfzuständen und Temperatursturz der Tod eintreten kann. Man spricht deshalb von einem anaphylaktischen Schock. Lüers injizierte eine größere Anzahl von Meerschweinchen mit in Lösung gebrachter Pasteurisiertrübung und spritzte alsdann nach 14 Tagen einen wässrigen Extrakt aus plasmolysierter Hefe ein. Es traten sofort die typischen Erscheinungen der Anaphylaxie mit Temperaturstürzen bis zu 4° C auf. Damit ist der einwandfreie Beweis erbracht, daß in der Pasteurisiertrübung auch Eiweißkörper der Hefe mithenthalten sind. Hieraus ergibt sich, daß alle Mittel zur Verhinderung der Pasteurisiertrübung ziemlich wertlos sind, welche vor Beendigung der Hauptgärung angewandt werden. Entscheidend hilft nur der erwähnte Zusatz proteolytischer Enzyme oder Fällungsmittel (Tannin). Unerforscht ist noch, wie weit die aus der Spelze ausgelaugten Proteine oder Gerbstoffe hier eine Rolle spielen, denn gerade Gipswässer disponieren das Bier sehr stark zu Glutintrübungen.

¹⁾ W. Windisch, P. Kolbach und E. Wentzell, I. c.

²⁾ H. Lüers, Ztschr. f. ges. Brauwesen 45, 159 (1922).

Erwähnenswert ist auch der weitere Befund Lüers, daß in 100 Liter Bier etwa nur 1 g Pasteurisiertrübung enthalten ist, wodurch jene gewaltige Trübung erzeugt wird. Daraus ersieht man, in welch enormer Zerteilung diese kleine Menge Eiweiß sein muß, daß sie eine so starke Lichtbrechung in der großen Biermenge verursachen kann. Ein schönes Beispiel für kolloidchemische Zustände.

Vollmundigkeit¹⁾. Eine sehr wichtige Eigenschaft eines guten Bieres ist die Vollmundigkeit, d. h. jene Eigenschaft, welche das Bier gehaltvoller erscheinen läßt, als es in Wirklichkeit ist.

Der Volksmund spricht von einem vollmundigen Biere: das Bier trinkt sich wie Öl. Der Kenner schreibt also einem solchen Biere eine Eigenschaft zu, die dem Öl eigen ist. Öl hat eine sehr niedere Oberflächenspannung, hohe Viskosität und meist ein starkes Ausbreitungsvermögen. Leider ist das Ausbreitungsvermögen einer Flüssigkeit gegen eine andere Grenzfläche direkt nicht meßbar.

Zur Erklärung des Vollmundigkeitsbegriffes kann nur das Ausbreitungsvermögen herangezogen werden. Diese Eigenschaft kommt vor allem den emulsoiden Eiweißkörpern und Hopfenharzen zu. Das geht daraus hervor, daß ein unterkühltes Bier sich immer leer und rauh trinkt. Durch die Unterkühlung wurden die Emulsionseiweiße und die Hopfenharze aus dem Zustande der Lösung in den Zustand der ölartigen Verteilung übergeführt, wodurch dann noch dazu Hüllen um die Eiweißkörper sich bilden konnten, die es nicht mehr gestatten, mit den Geschmacksnerven in direkte Verbindung zu treten. Die Eiweißkörper und Hopfenharze haben die Eigenschaft verloren, sich in der Mundhöhle auszubreiten, die Geschmacksempfindung in dieser Richtung ist ausgeschaltet, das Bier trinkt sich leer.

Wenn streng filtrierte Biere sich ebenfalls leer trinken, so kommt dies daher, daß durch die starke Filtration die Emulsionskörper — die Urheber der Vollmundigkeit — abfiltriert wurden. Extraktbestimmungen vor und nach dem Filter beweisen leicht den Substanzverlust des wertvollsten Bestandteiles eines guten Bieres. W. Windisch und V. Beermann²⁾ haben durch Ultrafiltration diese Stoffe identifiziert.

Schaumhaltigkeit³⁾. Wir müssen unterscheiden zwischen Schaumbildung und niederer Oberflächenspannung. Da die allermeisten Biere eine niedere Oberflächenspannung aufweisen, so schäumen auch fast alle Biere gut, wenn sie nur genügend Kohlensäure enthalten. Der Schaum ist eine feine Zerteilung des Kohlensäuregases in dem Biere — eine Gasemulsion. Die Zerteilung der Kohlensäure im Biere — der Schaum — ist nur dann haltbar, wenn emulgierende Agentien (sog. Emulgatoren) anwesend sind. Man hat dabei an Stoffe gedacht, welche stark viskos sind. Diese Ansicht ist falsch, denn das äußerst viskose Glyzerin erhöht die Schaumhaltung des Bieres in keiner Weise. Dagegen wird durch Zusatz von Spuren von Hühnereiweiß, gewissen Ölen (von Mais und Reis) und Harzen (Hopfenharz, Pech) ein äußerst haltbarer Schaum erzeugt. Also mehrphasige Systeme geben durch Kohlensäure (Luft) haltbare Schäume, besonders in Gefäßen, an deren Wänden das Bier stark adhäriert, wodurch die Bildung recht kleiner Kohlensäurebläschen bedingt ist (Bayerischer Steinkrug usw.). Da dem Praktiker bekannt ist, daß vollmundige Biere immer auch schaumhaltend sind, so genügt es, auf das unter Vollmundigkeit ausgeführte zu verweisen. Die Ursachen von

¹⁾ F. Emslander, Wochenschr. f. Brauerei 39, 115 (1922).

²⁾ W. Windisch und V. Beermann, Wochenschr. f. Brauerei 37, 109 (1920).

³⁾ F. Emslander, Wochenschr. f. Brauerei 39, 115 (1922).

Vollmundigkeit und Schaumhaltung sind identisch, es ist die Ausbreitungsfähigkeit der Emulsionseiweiße sowie der Hopfenweichharze, wodurch um das Gasbläschen eine unendlich dünne aber sehr haltbare Hülle sich legt, welche dem Platzen der Gasbläschen großen Widerstand entgegensezt.

Als Mitbedingung zur Schaumhaltung ist dann noch die Anwesenheit eines festen, feinst verteilten Körpers — eines Emulgators — notwendig (koaguliertes oder Suspensionseiweiß). Wenn die Kohlensäureblase durch das Bier perlt, so gehen die genannten zwei Eiweißformen nach den Gesetzen der Oberflächenspannung (Gibbs) in die Oberfläche des Gasbläschens und ummanteln es. Dextrine erhöhen auch hier die Zähigkeit der Gashülle und die festen Teile bilden Haftpunkte für das mitanwesende Eiweißkolloid, so ähnlich wie die festen Teile (Kiesel) im Betongemisch zusammen mit Zement ein tragfähiges Gewölbe bilden, wogegen die einzelnen Bestandteile für sich instabile Gebilde geben würden.

Die Schaffung und Stabilisierung der „Emulgatoren“ im Werdegang des Bieres ist ein recht schwieriges Problem, das zur Zeit noch fast ganz von der Empirie beherrscht wird. F. Emslander¹⁾ fand, daß die Bildung der Wasserstoffionenkonzentration bis zum Höhepunkt bei der Gärung eine von bisher viel zu wenig beachteten Einflüssen abhängende Zeitfunktion ist. Einmal geht die (H') bei der Gärung schon nach wenigen Stunden ins Optimum, unter anderen Betriebsverhältnissen hingegen erst nach mehreren Tagen. Ein rascher Anstieg der (H') führt zu sehr intensiver Ausfällung der die Schaumhaltigkeit fördernden Kolloide, ein langsamer Anstieg hingegen erzeugt nur minimale Fällungen und dazu Fällungen von feinster Dispergierung und damit großer Stabilität. Wir haben hier ein typisches Beispiel von „Gewöhnungerscheinungen“, ein Schulbeispiel für das Danysz-Phänomen.

Wie kleine Stoffmengen hier genügen, sagt H. Freundlich, wenn er darauf hinweist, daß 3×10^{-7} g Pepton auf einer Oberfläche von 1 qcm genügt, um ein festes Häutchen zu bilden und um gleichzeitig einen festen Schaum zu erzeugen. Derartige Häutchen haben eine Dicke von 3 $\mu\mu$.

Nährwert des Bieres. Der Nährwert des Bieres wird wie bei anderen Nährstoffen auf dem Kalorienwert basiert. Das ist eine irrite Theorie, denn

J. Alexander²⁾ sagt mit Recht: Wir leben nicht von dem was wir essen, sondern was wir verdauen. So ist bekannt, daß reine Kuhmilch von den Kindern nur schwer verdaut wird, weil dieselbe, sobald sie mit dem Magensaft (Salzsäure) in Berührung kommt, sofort koaguliert — zu Quark wird. Bei Zusatz von Schutzkolloiden, wie Gelatine, isländisches Moos oder Gerstenschleim aber wird das Kasein entweder ganz am Koagulieren verhindert oder aber, wenn es doch koaguliert, sind die Gerinnel so feinflockig, daß sie sich beim Verdauungsprozeß leicht auflösen. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei der Frauenmilch, welche den Kindern immer gut bekommt. In der Frauenmilch wirkt eben das Albumin — ein reversibles Kolloid — als Schutzstoff³⁾. Auch das Bier enthält solche Schutzstoffe in großer Menge. Diese Schutzstoffe finden sich besonders im Extrakt des Farbmälzes und des dunklen Malzes, sie lassen sich durch Alkoholfällung aus allen Bieren gewinnen. Löst man die Fällung in Wasser auf und gibt sie zur Milch, so beobachtet man bei Säurezusatz nur eine sehr feinverteilte Suspension, welche bei Erwärmung auf 37° C

¹⁾ F. Emslander, Wochenschr. f. Brauerei 88 (1926).

²⁾ J. Alexander, Kolloid-Ztschr. 6, 197 (1910).

³⁾ J. Alexander, Kolloid-Ztschr. 5, 101 (1909).

gänzlich verschwindet, so zwar, daß mit freiem Auge eine Koagulation überhaupt nicht mehr wahrnehmbar ist¹⁾.

Dieser Beobachtung ist die praktische Erfahrung längst vorausgeeilt. Von seiten der Ärzte wird den stillenden Frauen geraten, neben oder mit Milch zusammen, malzreiche Biere (Ammenbier) zu trinken. Man weiß auch, daß schwarzes Brot sowie Käse mit Bier zusammen genossen, hohe Nährwirkungen auslöst. Das Bier wirkt in diesen Fällen emulgierend —, zerteilend und schafft dadurch den Verdauungsenzymen große Angriffsflächen. Unter diesem Gesichtspunkte wirkt das Bier neben seinem eigenen Nährgehalte verdauungsfördernd und damit energieausnutzend auf andere Nährstoffe.

Für diese Theorie spricht auch eine praktische Tatsache. Das ärmere Publikum trinkt mit Vorliebe dunkle, gehaltvolle Biere, die Besitzenden aber lieben helle, trockene (sec) Biere. Der Minderbemittelte erkennt eben instinktiv, daß der Mehrgehalt der kolloiden Schutzstoffe des dunklen Bieres seine kärgliche Nahrung besser verdauen läßt, während die Besitzenden im hellen Biere mehr ein Genußmittel erblicken. Was für den armen Mann im Ernährungsprozeß das dunkle Bier bedeutet, ist für den Reichen die Majonaise — Emulgierungsmittel.

Bier als Diagnostikum²⁾. Man kann beobachten, daß bei manchen Menschen, sobald sie Bier trinken, der Bierschaum sofort zusammenfällt. Solche Personen sind krank (Zuckerkrankheit, Nierenleiden, Tuberkulose) oder sie tragen den Keim einer Krankheit in sich. Die Erklärung für diese oft zu machende Beobachtung ist die, daß in solchen Fällen Stoffe mit dem Biere in Kontakt treten, welche die Oberflächenspannung erniedrigen und dadurch schaumzerstörend wirken. Besonders bei Zuckerkranken kann man die Beobachtung machen, daß der Atem stark nach Obstäther, Azeton, auch nach Alkohol riecht. Diese Stoffe sind sehr oberflächenaktiv und verdrängen daher die weniger oberflächenaktiven, schaumgebenden Stoffe aus der Oberfläche des Bieres und zerstören dadurch fast augenblicklich den Schaum. Aus dem gleichen Grunde können bekanntlich auch Messungen der Oberflächenspannung in Räumen nicht gemacht werden, in denen auch nur Spuren von Ätherdampf usw. sich vorfinden.

¹⁾ F. Emslander, Kolloid-Ztschr. 6, 156 (1910).

²⁾ F. Emslander, Kolloid-Ztschr. 6, 156 (1910), Wochenschr. f. Brauerei 48, 11 (1931).

Pflanzenschutz.

Von Dr. A. Chwala-Wien.

Vorbemerkung. In den „Kolloidtechnischen Sammelreferaten VII: Kolloidchemie und Schädlingsbekämpfungsmittel (mit besonderer Berücksichtigung der Arseniate)“, Kolloid-Ztschr. 46, H. 3, 227ff. (1928), wurde zum erstenmal vom Verfasser der Versuch unternommen, auf die kolloidchemischen Probleme im Gebiete des praktischen Pflanzenschutzes hinzuweisen.

Die nachstehenden Ausführungen sollen eine Erweiterung der genannten Arbeit darbieten. Es muß aber schon an dieser Stelle bemerkt werden, daß die wissenschaftliche Durcharbeitung der in Frage kommenden kolloidchemischen Beziehungen derzeit noch in den Kinderschuhen steckt; wir sind daher leider auch noch weit davon entfernt, behaupten zu können, daß der Wert der kolloidchemischen Betrachtungsweise im Pflanzenschutzdienst auch nur annähernd erkannt oder geschätzt würde. Dies röhrt einerseits daher, daß sich zur Zeit noch wenige kolloidchemisch gebildete Chemiker mit dem Gebiete des Pflanzenschutzes befassen, andererseits von der Schwierigkeit, diesen Beziehungen, die mehr noch als mit der Kolloidchemie mit der Biochemie verwandt sind, einen eindeutigen wissenschaftlichen Ausdruck zu geben, so daß man in den meisten Fällen noch vollkommen im Dunkeln tappt.

A. Gruppeneinteilung.

Die wichtigsten Pflanzenschutzmittel rekrutieren sich aus den folgenden Körperklassen:

1. des ArSENS, 2. des Bariums, 3. der Kieselfluorwasserstoffsäure, 4. des Kupfers, 5. des Quecksilbers, 6. des Schwefels, 7. des Cyans, 8. des Schwefelkohlenstoffs, 9. des Nikotins, 10. des Pyrethrums, 11. der Seifen, 12. der Mineralöle, 13. der Teerprodukte.

Bei einigen der genannten Gruppen bestehen natürliche Beziehungen zur Kolloidchemie, bei einer Reihe anderer ist man bestrebt, solche Beziehungen künstlich zu schaffen, bei den restlichen sind nicht nur derartige Beziehungen nicht vorhanden, sondern nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse weder möglich noch auch erwünscht. Die hier gegebene Einteilung ist bewußt willkürlich und unvollständig, erscheint uns jedoch für die Auswertung der wichtigsten Pflanzenschutzmittel hinreichend und zweckmäßig.

B. Warum ist die kolloidchemische Betrachtungsweise für die Pflanzenschutzmittel und für den praktischen Pflanzenschutz von Bedeutung?

Bei einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln finden wir eine Anzahl Eigenschaften, deren Kenntnis, Beachtung und Verwertung dem nicht kolloidchemisch gebildeten Chemiker ferner liegt, deren Bedeutung für die Beurteilung des wissenschaftlichen und praktischen Wertes eines Pflanzenschutzmittels jedoch außerordentlich groß ist. Es sind u. a. die folgenden:

Dispersitätsgrad, Teilchenladung, Hydratationsgrad, Adsorptionsvermögen, Schwebefähigkeit, Stabilität und Flockungswert, Benetzungs-fähigkeit, Haftvermögen, Schüttgewicht, Aufbringungsvermögen durch Spritzen und Stäuben.

Eine Reihe anderer Eigenschaften, wie Löslichkeit, Wasserstoffionenkonzentration, Ionenwirkung, hydrolytische und elektrolytische Dissoziation usw., gehört in das Gebiet der allgemeinen oder physikalischen Chemie und soll hier nur ausnahmsweise Erwähnung finden. Ebenso wird hier von einer ausführlicheren Besprechung der Pflanzenschutzmittel im Hinblick auf ihre Toxizität oder ihre Verwendungsart abgesehen; diese Momente sollen nur in dem zum Verständnis der Materie unbedingt erforderlichen Ausmaße gestreift werden.

C. Besprechung der kolloidchemischen Beziehungen bei den einzelnen Gruppen.

Allgemeines. Vor Eingehen in die Besprechung der einzelnen Gruppen sei hier grundsätzlich darauf hingewiesen, daß wir die Arseniate als Schulbeispiele für eine Reihe von Betrachtungen gewählt haben bzw. in dem Kapitel über die Arseniate Überlegungen und Darlegungen bieten, die ebensogut auch für eine Anzahl anderer Gruppen Gültigkeit haben.

Insbesondere sind dies die Erwägungen über:

1. die Chemismen, die als solche zu den Pflanzenschutzmitteln führen;
2. die durch die Anwendung der Kolloidchemie gewonnenen Vorteile in der Durchführung der unter 1. erwähnten Chemismen im großen, u. zwar:
 - a) Peptisation von Fertigprodukten zu sog. Trübungen¹⁾,
 - b) Zusatz von Schutzkolloiden zu Fertigprodukten mit oder ohne Verwendung von Kolloidmühlen,
 - c) Bereitung von wirklich- oder pseudokolloiden Endprodukten aus kolloiden Ausgangsstoffen,
 - d) Bereitung von Kolloidpräparaten aus den Ausgangsstoffen in Anwesenheit von Schutzkolloiden,
 - e) Zusatz von Netzmitteln zu den Fertigpräparaten,
 - f) Zusatz von Füllstoffen mit z. T. kolloidem Charakter, z. T. inerter Beschaffenheit,
 - g) Verwendung von Haftmitteln von variablem chemischem Typus.

Hierzu bedarf Punkt a einer näheren Erläuterung. Der Ausdruck „Trübungen“ (Zwischenstufe zwischen wirklichen Kolloiden und wirklichen Suspensionen) ist zuerst von G. Quincke¹⁾ gebraucht worden. Hier sollen darunter im Sinne der

¹⁾ G. Quincke in Drudes Ann. d. Physik (4) 7, 57—69 (1902); s. a. F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse (1928), 4—5.

Ausführungen Chwalas¹⁾) heterodisperse, wie schon der Name sagt, „trübe“ Zustände von Nichtgelen verstanden werden, die folgende Eigenschaften aufweisen:

a. Ihre im Wiegner-Geßnerschen Apparat photographisch aufgenommenen Fallkurven zeigen Sedimentationen, die auch nach Ablauf mehrerer Tage noch nicht vollständig sind.

β. Ihre 1%igen Aufschwemmungen geben nach 16 Stunden noch einen Trockenrückstand von 30—80%.

γ. Ihre Photomikrobilder zeigen bei 2100facher Vergrößerung keine Agglutinationen, sondern nur Einzelteilchen, zuweilen sogar im auffallenden Licht bei der gleichen Vergrößerung selbst diese nicht mehr. (Die größeren Teilchen der heterodispersen Phase werden beim Einstellen herausgedrängt, und lediglich die allerkleinsten Partikel lassen sich auf eine Ebene einstellen und werden nur verschwommen sichtbar.)

Die oben aufgezählten verschiedenen Methoden sollen in ihrer Anwendung an Körpern, die von Haus aus durch chemische Operationen sich schon dem kolloiden oder kolloidähnlichen Zustande nähern, dazu dienen, den Pflanzenschutzmitteln solche zusätzlichen und neuen Eigenschaften zu verleihen, wie sie sie im nichtkolloiden Zustande nicht oder nur unvollständig besitzen. Es sind dies u. a. die in Kapitel B, S. 932 erwähnten, welche ausgesprochen zur Domäne der Kolloidchemie gehören.

Es sei nochmals betont, daß diese ganze Methodik, die im Arseniatkapitel kurz behandelt wird, vielfach ebensolche Geltung für andere Gruppen, wie z. B. die des Kupfers oder des Schwefels, besitzt.

Des weiteren mögen hier noch ganz kurSORisch die Anwendungsgebiete der wichtigsten Gruppen skizziert werden: Gegen fressende Insekten dienen die Arseniate, teils gegen saugende Insekten, teils gegen überwinternde Larven und Eier verwendet man Seifen, Petroleum, Mineralöle und Teerprodukte; falschen Meltau bekämpft man mit Kupferverbindungen, echten mit Schwefel; die Quecksilberverbindungen dienen zu Saatgutbeizen; Tabak findet Verwendung sowohl gegen fressende Schädlinge (kleine Raupen), wie gegen saugende usw.

Arsenpräparate. In früherer Zeit begnügte man sich damit, die Arsenite und Arseniate des Mg, Ca, Ba, Zn, Cu, Pb usw. entweder durch doppelte Umsetzung oder auf eine andere Weise herzustellen, ohne besondere Einzelheiten der Herstellungsart zu berücksichtigen. Doch kam man sehr bald darauf, daß man, um Unzukämmlichkeiten in der Praxis zu vermeiden, schon bei der Erzeugung sehr auf die Beschaffenheit des entstehenden Produktes Bedacht nehmen muß. (Hier soll im allgemeinen von definierbaren Produkten gesprochen werden. Denn die im Pflanzenschutz unter ein und derselben Bezeichnung gebräuchlichen Mittel stellen hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues oft recht verschiedene Verbindungen dar,

¹⁾ Vgl. die Monographie von A. Chwala, Zerkleinerungs-Chemie, Kolloidchem. Beih. 31, H. 6—8 (1930).

Die von Chwala in neue Beleuchtung gerückten Trübungen verdienen, dem Bedürfnis der Technik entsprechend, eine Sonderstellung, die aber nicht etwa den zwischen hydrophilen und hydrophoben dispersen Phasen bestehenden Gegensatz zum Ausdruck bringen soll. Eine „Trübung“, u. a. dadurch charakterisiert, daß das feste Nichtgel im nichtsolvatisierten Zustand vorhanden ist, unterscheidet sich von der Lösung des kolloiden hydrophoben Goldes z. B. merkbar durch eine weit geringere thermodynamische Stabilität seines Systems, welche aber für viele Zwecke der Technik sehr interessant ist und bevorzugt wird. Diese Sonderstellung der Trübungen stellt demnach keine Trennung zwischen Trübungen und wirklich kolloiden Lösungen dar, da es zweifellos zwischen diesen beiden dispersen Zuständen (bis jetzt allerdings noch nicht genügend bekannte) kontinuierliche Übergänge geben wird.

da die Handelsprodukte häufig auch Stoffe enthalten, die fälschlich als „inert“ bezeichnet werden.) Ein Blei- oder Kalziumarseniat beispielsweise, welches mehr als 0,75 % As_2O_5 bzw. mehr als 0,2 % As_2O_3 in löslichem Zustande enthält (wir kommen weiter unten noch darauf zurück), wurde auch früher schon als schlechtweg unbrauchbar gebrandmarkt, aber ebenso ist ein Produkt zu verwerfen, wenn seine Teilchen zu groß, das Schüttvolumen zu klein, der Hydratationsgrad zu gering, die Benetzungsfähigkeit und das Haftvermögen zu dürftig und die Schwebefähigkeit zu mangelhaft sind¹⁾. Da versuchte man mit Hilfe rein chemischer Mittel ein Optimum der gewünschten Eigenschaften zu erreichen, ohne daß es jedoch im großen und ganzen möglich gewesen wäre, dies restlos durchzuführen. Später dann, als die Kolloidmühle auftauchte, und man auf mechanischem Wege zum Ziele gelangen zu können glaubte, wurden die Pflanzenschutzmittel in Wasser, evtl. unter Zusatz von Schutzkolloiden, geschlagen. Aber keine der beiden Arten führte zum Erfolg. Man muß vielmehr sowohl dem rein chemischen Weg als auch der selektiven und subtilen kolloidchemischen Methodik größte Aufmerksamkeit bei der Erzeugung der Pflanzenschutzmittel schenken. Wenn wir als Beispiel die Herstellung eines Arseniates wählen, so ist dabei zu beachten, daß die Konzentration des Erzeugungsmilieus optimal gewählt werden muß, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Komponenten nur innerhalb ziemlich enger Grenzen optimal ist, daß der Einfluß der Temperatur und, sofern es sich nicht um molare Lösungen handelt, der physikalische Charakter der Ausgangsstoffe zu studieren ist usw.

Ein charakteristisches Beispiel für das eben Gesagte liefert das D.R.P. 456188, das besonders zur Herstellung von kolloidem Kalzium- oder Kupferarseniat Anwendung finden soll. Nach diesem Verfahren läßt man die Komponenten so langsam aufeinander einwirken, wie die betreffende Reaktion an sich erfolgen würde. Man gießt also nicht zwei Lösungen auf einmal zusammen, sondern überzeugt sich in einem Vorversuch, wieviel Zeit die betreffende Umsetzung beansprucht, und verfährt dementsprechend. Auf diese Weise erfolgt nach Angabe des Patentes niemals eine Ausfällung, sondern man erhält das Endprodukt in kolloider Form.

Die Bildung der Kalziumarseniate z. B. aus den Komponenten ist durchaus nicht eindeutig, da wir die Möglichkeit der Entstehung von zwei- und dreibasischem Kalziumarseniat ins Auge fassen müssen und, wenn man so sagen darf, auch von vierbasischen bzw. von Gemischen dieser verschiedenen basischen Verbindungen. Mit Recht weisen A. T. Clifford und F. K. Cameron²⁾ darauf hin, daß man z. B. bei dem System CaO , As_2O_5 , H_2O von festen Lösungen variabler Zusammensetzung sprechen kann. Die Bildung der angeblich kolloiden Zustände nach obigem Patent wäre daher nicht nur in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch bezüglich der Zusammensetzung der entstandenen Produkte und im Hinblick auf die funktionellen Zusammenhänge zwischen diesen und anderen Momenten eines Studiums wert. Es ist bei der Methodik des kolloidchemischen Arbeitens noch weniger als bei der gewöhnlichen chemischen Arbeit gleichgültig, mit welchen Konzentrationen und Geschwindigkeiten die Komponenten verwendet werden, welche von letzteren vor- oder nachgelegt wird usw.

Für die Erzeugung eines guten Kalkarsenates ist es z. B. unumgänglich notwendig, daß der verwendete Kalk ganz außerordentlich gut hydratisiert ist, daß die Kalkmilch nur in bestimmter Konzentration gebraucht wird, ebenso auch die Arsenäsäure, und daß die Umsetzung der Arsensäure mit vorgelegter Kalkmilch bei ganz

¹⁾ S. hierzu L. Fulmek, Fortschr. d. Landwirtschaft 4, 7, 209ff. (1929).

²⁾ A. T. Clifford und F. K. Cameron, Solid Solutions of Lime and Arsenic acid, Journ. Ind. and Chem. Eng. 21, 1, 69 (1929).

bestimmter höherer Temperatur vor sich geht. Sind die Voraussetzungen für die Erzeugung des Produktes, mit anderen Worten, ist die „Geschichte“, die Entwicklungsgeschichte, des Produktes günstig gewählt, bzw. ist die Konstitution des Präparates eine entsprechende¹⁾), so ist damit für die spätere Kolloidisierung bereits die Hälfte der Arbeit geleistet. Es macht einen gewaltigen Unterschied aus, ob der Kalk sich reichlich oder, bei gleichem Gehalt an CaO, nur mäßig hydratisieren läßt. Ebenso kann unter sonst völlig gleichen Voraussetzungen schon das mehr oder weniger gründliche Rühren während der Operation von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen sein, so daß im einen Falle ein Produkt erhalten wird, welches an der Pflanze Schädigungen hervorruft, oder dessen Spritzbrühe das Blatt oder die Frucht in unzureichendem Maße bedeckt (benetzt), während in einem anderen das entstandene Kalziumarseniat den Anforderungen besser entspricht.

Vielfach begnügt man sich damit, die chemischen Erzeugungsphasen zu studieren und zu verändern, um bessere Qualitäten hervorzubringen. In unzähligen anderen Fällen kommt man aber damit nicht zum Ziel, man muß vielmehr die Stoffe „kolloidisieren“, bzw. pseudokolloidisieren, um die gewünschten hochqualifizierten physikalisch-kolloidchemischen Eigenschaften wie auch die nötige Toxizität bei der Anwendung zu erhalten, sowie bequemere Aufbringung auf die Pflanzen und Ökonomisierung des Verbrauches zu ermöglichen.

Zur Verdeutlichung des Gesagten sei kurz darauf hingewiesen, daß der höhere Dispersitätsgrad bessere Schwebefähigkeit in Wasser, größere Stabilität der Suspension usw. bedingt, daß die kolloide oder annähernd kolloide Spritzbrühe homogenes Bedecken der Pflanzenteile bei sparsamem Verbrauch gestattet. Ein leicht sedimentierendes Produkt hingegen birgt den Übelstand in sich, daß die Spritzbrühe im Gefäß absetzt und ihre Konzentration sich ständig mindert, so daß, übertrieben ausgedrückt, anstatt Arseniat gegen das Ende des Spritzvorganges lediglich Wasser verspritzt wird. Nur in größeren Apparaten ist für ein Rühren, d. h. Homogenisieren der Brühe während des Spritzens vorgesorgt, doch wird dadurch das Spritzen erschwert und verfeuert. Man verbessert daher das Produkt, bei dessen Herstellung man bereits nach Möglichkeit auf hohe Qualitäten hingearbeitet hat, durch Kolloidisieren, bzw. indem man es (mit Wasser) in eine „Trübung“ verwandelt.

Hier müssen wir ein für allemal bemerken, daß wir in den vorliegenden Ausführungen unter Kolloidisieren etwas verstehen, was dem klassischen Begriff des kolloiden Zustandes keineswegs vollkommen entspricht. Eine echte kolloide Lösung mit im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden, daher überhaupt nicht sedimentierenden Teilchen von 1—100 $\mu\mu$, eine Lösung, die in der Durchsicht blank wäre, würde in der Pflanzenschutztechnik wenig Anklang finden, da sie nach dem Aufspritzen und Eintrocknen nur einen ganz dünnen Film hinterlassen würde. Die Pflanzenschutzmittel, soweit sie im gewöhnlichen Sprachgebrauch als kolloid bezeichnet werden, sind lediglich als sehr gute Suspensionen bzw. schon als „Trübungen“ anzusprechen. Es sind Aufschwemmungen von solcher Stabilität, daß eine Verarmung der Spritzbrühe innerhalb der in der Praxis für den Spritzvorgang üblichen Zeit nicht sehr bemerkbar eintritt. Eine brauchbare Faustregel sagt, daß diejenigen wäßrigen Aufschwemmungen als gut zu bezeichnen sind, die, als 1%ige Suspensionen angesetzt, nach 16stündigem Stehen noch 30—50% der ganzen angewandten Menge der dispersen Phase schwebend enthalten. Eine solche Aufschwemmung zeigt Teilchen von echter kolloider Größenordnung (unter 100 $\mu\mu$) bis zur Größe von 10000 und 20000 $\mu\mu$, ist also heterodispers. Die idealen

¹⁾ S. u. a. A. Chwala, Chemie und Pflanzenschutz, Öst. Chem.-Ztg. 48, 6 (1929).

Brühen für den Pflanzenschutz sind die auch von Zsigmondy so genannten „Trübungen“.

Zur Erzielung solcher hochqualifizierter Suspensionen oder „Trübungen“ werden die Arseniate beispielsweise peptisiert, evtl. unter Zuhilfenahme mechanischer Hilfsmittel (Dispersoidmühlen und -maschinen). Diese Peptisationen sind keineswegs leicht oder einfach, da es beispielsweise nicht möglich ist, Arseniate auf billige Weise so stark zu hydratisieren, wie es für die Durchführung einer einwandfreien Peptisation — natürlich, ohne auch z. B. die „lösliche Arsenäsäure“ über das vorgeschriebene Maß zu erhöhen — nötig wäre. Man muß die Arseniate nehmen, wie sie durch die chemischen Reaktionen anfallen — also in nicht bzw. nur schwach hydratisiertem Zustande —, da die anderen chemischen Methoden für die Praxis zu kostspielig wären. Uns sind nur wenige Fälle bekannt, in denen eine solche Peptisation einigermaßen gut vor sich geht.

Ein guter Peptisator für diesen Zweck ist das Natriumpyrophosphat¹⁾, das sich in einer großen Anzahl von Arseniatpeptisationen bisher recht gut bewährt hat. 10—15% wasserfreies $Na_4P_2O_7$, gerechnet auf Kalkarseniat, und zwar ein speziell hergestelltes, diesem vorher trocken zugemischt, bewirkt in der wäßrigen Aufschwemmung eine so eindeutig vor sich gehende kolloide Zerteilung des Mischpräparates, daß der Vorgang auch kinematographisch aufgenommen werden kann; die Agglomerate verschwinden z. B. bei einer 2100maligen Vergrößerung vollkommen —, es entsteht eine Trübung, welche in der entsprechenden, für den Pflanzenschutz vorgeschriebenen Konzentration (0,2—1%) den Anforderungen bezüglich Schwebefähigkeit, Filmbildungsbestreben, Benetzungsfähigkeit, Haftvermögen usw. gerecht wird. (Die Arseniate werden lediglich in wäßrigen Suspensionen verwendet; dies ist sozusagen ein Glück, da die bisher gefundenen praktischen Peptisationen nur gegen Wasser möglich waren. Leider wird in der Literatur, wenn man von Kolloiden spricht, viel zu oft stillschweigend vorausgesetzt, daß es sich um Dispergierungen, Peptisationen, Zerteilungen usw. lediglich gegen Wasser handelt. Die Chemismen der Dispergierungen gegen Wasser haben mit denen gegen z. B. organische Lösungsmittel in der Regel wenig gemein, weshalb es wohl angezeigt wäre, dies in der Literatur häufiger als bisher zu betonen.)

In so hohem Maße nun auch die oben kurz besprochene Kolloidisierung von Arseniaten die Vorteile erhöhter Toxizität, bequemerer Verwendung der Spritzbrühen, besserer Benetzung der bespritzten Pflanzenteile usw. zur Folge hat, haftet ihr doch auch ein, allerdings weit weniger ins Gewicht fallender, wohl z. T. beherrschbarer Nachteil an, weil eine „Trübung“ etwas leichter vom Blatt abrinnt als eine grobe Suspension.

R. H. Smith²⁾ hat nachgewiesen, daß speziell bei kolloiden Lösungen ein belangreicher Teil der Spritzbrühen durch leichteres Abfließen verloren geht. Da aber eben diese kolloiden Lösungen erheblich wirksamer sind als die nichtkolloiden Suspensionen des gleichen Präparates, wenn sie auch einen weniger dicken Film hinterlassen, so wäre es ein Gebot der Stunde, solche Spritzmethoden zu ersinnen, welche es ermöglichen würden, gerade nur so viel von dem Spritzbrühennebel auf die Blätter herab sinken zu lassen, wie erforderlich ist, um sie zur Gänze zu bedecken. Die bisherigen Spritzmethoden und -apparate bewirken die Bedeckung der zu bespritzenden Pflanzenteile durchaus nicht in wirtschaftlicher Weise. Während auf einem Teil der Blätter kaum einige wenige flache Tröpfchen liegen (flach, weil

¹⁾ S. D.R.P. 478190, Franz. Pat. 650177 u. v. a. von A. Chwala.

²⁾ R. H. Smith, An investigation of spray coverages and arsenical residue in relation to the control of the codling moth, Journal of economic Entomology 21, 571ff. (1928).

bei den Trübungen die Oberflächenspannung gering und die Benetzung erheblich ist), rinnt die Aufschwemmung von anderen Blättern kontinuierlich ab, was nicht nur unökonomisch, sondern für den Boden direkt schädlich ist. Wird einmal die Spritztechnik in obigem Sinne vervollkommen, so werden die kolloiden Trübungen tatsächlich den Idealfall für den Pflanzenschutz darstellen.

Der Film der Trübungen auf den Blättern ist ungleich homogener als der der groben Suspensionen, die Einzelteilchen besitzen eine weitaus größere Oberfläche als die der groben Zerteilungen, sie benetzen das Blatt wesentlich besser und rascher, die Haftfähigkeit des trockenen Films ist ebenfalls erhöht, kurzum, es werden gerade diejenigen Eigenschaften gesteigert, auf die es ankommt, und die Wirtschaftlichkeit wird dadurch gehoben.

Die Prüfung der kolloiden oder trübungsartigen Arseniate auf ihre Tauglichkeit im Pflanzenschutz geschieht teils nach physikalisch-chemischen Methoden, teils von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus, worauf wir später zurückkommen¹⁾.

Andere Methoden zur Kolloidisierung oder Pseudokolloidisierung als die oben erwähnte sind im großen und ganzen nur wenig bekannt geworden. Es wurde schon früher gesagt, daß in der Jugendzeit der technischen Kolloidchemie größere Mengen von Schutzkolloiden (z. B. Sulfitablauge oder andere) zur Erreichung dieses Ziels herangezogen wurden. Über diese wenig originellen Bestrebungen wollen wir hinweggehen. Besser schon haben sich jene Verfahren bewährt, die Zusatz von Schutzkolloiden oder vermeintlichen Peptisatoren mit gleichzeitiger Verarbeitung des Materials in der Kolloidmühle kombinierten. Diese Vorgangsweise hatte wenigstens den Vorteil, daß man bis zu mittelguten Suspensionen gelangte, ohne zu allzu großen Mengen von Schutzkolloiden greifen zu müssen. Wir glauben auch hier von dem Eingehen auf Einzelheiten absehen zu können.

Eine weitere Gruppe von Verfahren will kolloide Arseniate durch doppelte Umsetzung, z. B. kolloides Bleiarsenat aus Bleisilikofluorid und Alkaliarsenat bzw. kolloides Kupferarsenat aus Kupfersilikofluorid und Alkaliarsenat bei Gegenwart von Leim, Gummi, Agar usw. erzeugen (Engl. Pat. 263670 (1926), Bentley). Die Verfahren dieser Gruppe, nach denen kolloide Arseniate angeblich durch doppelte Umsetzung verschiedener Salze in Anwesenheit von Schutzkolloiden hervorgebracht werden sollen, sind sehr zahlreich, besitzen jedoch keinen Anspruch auf besonderes Interesse, da sie zu teuer arbeiten und kaum je in einem Falle zu einer „Trübung“ im Sinne der oben gegebenen Definition führen. Man erhält mit ihnen nur Suspensionen, die etwas besser sind als die ohne Schutzkolloide erzielten. Übrigens soll nach Ansicht verschiedener Autoren²⁾ die Anwesenheit von Schutzkolloiden im Fertigpräparat die Toxizität beeinträchtigen, was durchaus begreiflich ist.

Eine Reihe von Verfahren bemüht sich, aus kolloiden Ausgangsprodukten zu kolloiden Endprodukten zu gelangen. Z. B. wird in einer Patentanmeldung ein Verfahren beschrieben, nach welchem grüne bis rotbraune Sulfarsenite bzw. Sulfarsenate in annähernd kolloider Form durch Umsetzung von kolloidem Schwefelarsen mit Kupferkalkbrühe entstehen sollen. Durch gleichzeitige Verwendung von z. B. kolloidem Schwefel neben den eben erwähnten Stoffen Schwefelarsen und Kupferkalkbrühe will die Erfinderin gleichzeitig Oidium (durch den Schwefel), Peronospora (durch das Kupfer) und fressende Schädlinge (durch das Arsen) bekämpfen.

¹⁾ Vgl. A. Chwala, Kolloid-Ztschr. 46, 227ff. (1928).

²⁾ Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz, Samml. Chemie und Technik der Gegenw. 8 (Leipzig 1927).

In gewissem Sinne ebenfalls hierher gehörig sind die Bestrebungen, die dahin zielen, die Suspensionen eines Arseniates durch Mittel wie Seife, sulfurierte Öle, sulfurierte aromatische Stoffe, sulfurierte Pech- und Teerprodukte, Huminsäuren oder andere organische „Netzmittel“ schweb- und netzfähiger zu gestalten.

Ferner gibt es eine große Zahl von Verfahren, die eine Verbesserung der Spritzbrühen nicht durch Zusatz gewöhnlicher Schutzkolloide oder der erwähnten Netzmittel anstreben, sondern Mischungen der Pflanzenschutzmittel teils mit anorganischen Trübungen oder Pseudokolloiden (wie Kaolin oder Bentonit, evtl. noch unter Zusatz von Seife) teils mit anderen mehr oder weniger inerten Füllstoffen (Kieselgur, Schlemmkreide) empfehlen. Die Verwendung solcher Mischungen wurde auch vor der Anmeldung des D.R.P. 412515 von den verschiedensten Seiten mit Erfolg in der Praxis durchgeführt.

Zur Sache selbst sei erwähnt, daß tatsächlich Kaolin — obwohl nur eine Trübung gebend — die Suspensionsfähigkeit der Arseniate erhöht. Die Seife, ein uraltes Zusatzmittel zu den Arseniaten, wirkt auf fünferlei verschiedene Arten: 1. ist der Zusatz des Kolloids (der Seife) an sich suspensionsfördernd, 2. wird durch die OH⁻-Ionen der Seife eine gewisse, wenn auch geringe Peptisation der Arseniate erzielt, 3. bringt der Seifenschaum die Arseniatteilchen an die Oberfläche und verhindert auf diese Weise auch das Absetzen, 4. werden die Trübungen durch den Seifenzusatz benetzungsfähiger, 5. bildet die Seife vermöge ihrer hydrolytischen Spaltung in wäßriger Lösung aus einem Teil der Arseniate Alkali-Arseniat — welches zwar die Toxizität, aber auch die Verbrennungsgefahr erhöht — und Metallseife.

Die Feststellung der größeren oder geringeren Beeinflussung der Spritzbrühen oder Stäubemittel durch die verschiedenen Zusatzstoffe (zum T. Kolloide, teilweise auch bloße Füllmaterialien) wurde bisher verschiedentlich in der Praxis versucht, nicht aber auf dem Wege der wissenschaftlichen Methodik der Dispersoidanalyse.

Auch zur Erhöhung der Haftfähigkeit finden wir eine große Menge von Zusatzstoffen vorgeschlagen, da die Wirksamkeit von Schädlingsbekämpfungsmitteln durchaus nicht allein, teilweise nicht einmal in ausschlaggebender Weise von der Giftdigkeit des Stoffes gegenüber den zu vernichtenden Schädlingen abhängt. Sie wird vielmehr in hervorragendem Maße mit dadurch bedingt, daß das Mittel nicht nur möglichst fein verteilt ist und leicht aufgebracht werden kann, sondern daß es auch recht lange an den zu schützenden Pflanzenteilen haftet¹⁾). Die intensiven Bestrebungen, die Haftfähigkeit des eingetrockneten Spritzbrühenfilms oder des Staubbelages zu verbessern, sind daher vollauf berechtigt. Die bereits erwähnten Netzmittel (Seife usw.) dienen vielfach auch als ganz brauchbare Haftmittel bei Spritzbrühen. Ein spezifisches Haftmittel wollen H. Bollmann und B. Rewald (D.R.P. 476293) im Lezithin gefunden haben, während E. Merck für Stäubemittel vorschlägt, die Pulver mit Erdalkali- oder Schwermetallsalzen der Fett-, Harz- oder Naphthensäuren zu überziehen.

Die Zusätze zu den Spritzbrühen — Netz- und Haftmittel, wie sulfurierte Öle, Lezithin, Kaolin usw. — sind oft Kolloide oder Trübungen, teilweise sogar mit peptisierenden Eigenschaften. Das von Merck empfohlene interessante Verfahren könnte vielleicht als Vorschlag zur Erzeugung eines „trockenen Schutzkolloids“ betrachtet werden.

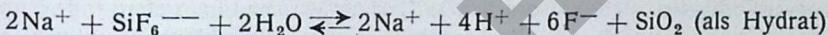
Die interessantesten, aber nur wenig zahlreichen, bisher gelungenen Kolloidisierungen sind die oben angeführten Fälle einer wirklichen Peptisation ohne Schutzkolloide. In dieser Richtung und in der einer Verbesserung der Spritztechnik in praktischer und theoretischer Hinsicht sind die Erfolge der Zukunft zu suchen.

¹⁾ S. L. Fulmek, I. c.

Verbindungen des Bariums. Diese interessieren uns hier wenig, da es sich bei ihnen bisher entweder bloß um molekulare Verbindungen handelt, z. B. BaCl_2 , oder um solche mit den Säuren des Arsen oder mit komplizierten organischen Säureresten. Über Arsenate wurde bereits gesprochen, und etwaige kolloide Salze mit organischen Säureresten sind nicht allein für das Barium charakteristisch.

**Verbindungen der Kiesel-
fluorwasserstoffsäure.** Im kolloiden Zustand sind Fluorsilikate nicht hergestellt worden, was sich u. a. dadurch erklärt, daß sie meist löslich sind und in Wasser leicht hydrolysieren. Hingegen unternahm der Amerikaner H. W. Walker¹⁾ den Versuch, das für die Praxis spezifisch zu schwere Natriumsilikofluorid durch Hinzufügen von ca. 20% kolloider Kieselsäure spezifisch leichter zu machen und gleichzeitig durch diesen Zusatz die durch das reine Natriumsilikofluorid stets bewirkte Laubschädigung zu unterbinden. Der Versuch, der unser Interesse verdient, weil er rein kolloider Natur ist, soll nach des Erfinders Angaben nach beiden Richtungen vollen Erfolg gezeigt haben. Dieses Beispiel zeigt neuerdings die Nützlichkeit der kolloidchemischen Einstellung zu einem Problem des Pflanzenschutzdienstes mit Deutlichkeit auf.

Die in kolloider Form angewandte Kieselsäure drängt in der Gleichung



das Gleichgewicht in der Spritzbrühe nach dem Massenwirkungsgesetz nach der linken Seite, wodurch die Verbrennungserscheinungen vermindert werden. Da die Verwendung von Schutzkolloiden wie Gelatine, Leim, Sulfitlauge, Kasein (dieses namentlich in Amerika sehr beliebt) usw., wie bereits früher hervorgehoben, selten empfehlenswert erscheint, so wäre die von Walker angegebene Richtung der Verwendung von kolloider Kieselsäure — etwa im Sinne eines anorganischen Schutzkolloides gedacht — vielleicht auch anderwärts im Pflanzenschutz mit Vorteil anwendbar.

Verbindungen des Kupfers. Da das Kupfer in seinen Verbindungen als Fungizid ebenso charakteristisch ist wie das Arsen in den seinen als Insektizid, so soll dieses Kapitel im Rahmen des Zulässigen etwas ausführlicher behandelt werden.

Die interessantesten Kupferverbindungen im Pflanzenschutz sind die Kupfer-Kalkbrühe (Bordeauxbrühe), die Kupfer-Sodabrühe und kolloides Kupfer.

Die Wirkungsweise der kolloiden oder nicht kolloiden Kupferverbindungen auf pflanzliche Parasiten aller Art ist biologisch nicht völlig geklärt, doch hat die Annahme, daß das Kupfer sich mit dem Protoplasma zu einer festen, sei es molaren, sei es Adsorptions- oder Kolloidverbindung vereinigt, Wahrscheinlichkeit für sich. Das Kupferalbuminat ist chemisch toxicisch wirkungslos, zeigt also eine sehr feste Verbindung zwischen Eiweiß und Kupfer an.

Das Kupfer wird der Pflanze meist in nahezu unlöslicher Form dargeboten, d. h. die Verbindung enthält sehr wenig freie Cu^{2+} , bzw. Cu^+ -Ionen; es ist aber wahrscheinlich, daß durch, von den Blättern oder Keimschlüuchen der Pilze ausgeschiedene, saure Agenzien eine teilweise Auflösung des in den Spritzflecken enthaltenen Kupfers und demnach eine Bildung von Kupferionen bewirkt wird, die mit dem Eiweiß chemisch, adsorptiv oder kolloidchemisch reagieren. Es wäre müßig, sich hier in Erörterungen darüber einzulassen, ob kolloide Kupferverbindungen etwa direkt mit dem

¹⁾ H. W. Walker, The preparation of a special light sodium fluosilicate and its use as a boll weevil poison, Journ. of economic Entomology 21, Nr. 1 (1928).

Eiweiß zu reagieren vermögen, sicher ist aber, daß das angewendete, an sich fast unlösliche, Kupferpräparat um so leichter im gewünschten Sinne toxisch wirken wird, je kolloidähnlicher es ist. Andererseits verbietet sich mit geringfügigen Ausnahmen die Verwendung molarer, nichtkomplexer Lösungen von Kupfersalzen zur Bekämpfung pflanzlicher Parasiten infolge der schweren Schädigungen, die die lebenden Teile der höheren Pflanzen sowohl durch das Kupfer in dieser sehr reaktionsfähigen Form wie auch durch die in solchen molaren Lösungen vorhandenen Anionen oder $[H]$ -Ionen erleiden. Ein Gehalt von bis zu 10 mg Cu im Liter soll angeblich für höhere Pflanzen unschädlich sein, wenn die Verbindung nicht durch ihr Anion als Ätzmittel wirkt. Es darf also die Toxizität nicht bis zu dem in molaren Lösungen anzutreffenden Grad gesteigert werden, es muß in Anlehnung an die von Ehrlich seinerzeit für die planmäßige chemotherapeutische Untersuchung von Heilstoffen für den tierischen und menschlichen Organismus eingeführten Begriffe der Dosis curativa (c) und Dosis tolerata (t) die Reaktionsfähigkeit des Pflanzenschutzmittels gegenüber Eiweiß derart bestimmt werden, daß sie schon ausreicht, um die niedere Pflanze, den Parasiten, zu töten, aber noch nicht genügt, die höhere Pflanze zu schädigen. Der Quotient c/t , der chemotherapeutische Index, muß bei allen brauchbaren Pflanzenschutzmitteln kleiner als 1 sein, eine Bedingung, welcher die meisten modernen Desinfektions- und Konservierungsmittel, wie z. B. die Fluorverbindungen, nicht entsprechen¹⁾. Das zur Verwendung gelangende Kupferpräparat muß demnach — mit Ausnahme gewisser komplexer Kupfersalze — einerseits in Wasser unlöslich sein, andererseits eine zur Abtötung der niederen Pflanze genügend hohe Lösungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den von jener ausgeschiedenen Säften besitzen. Das ist dann z. B. möglich, wenn das Kupferpräparat stark hydratisiert oder kolloid ist. In der Tat wird das wichtigste unter den kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln, die Kupfer-Kalkbrühe, oft fälschlich als Kolloid angesprochen. Sie ist aber keine kolloide Lösung, ihre große Reaktionsfähigkeit beruht vielmehr auf ihrer starken Hydratation. Da sie sowohl das wichtigste wie auch das interessanteste der im Pflanzenschutz gebrauchten Fungizide ist, und da sie sich zum Studium der kolloidchemischen Methodik gut eignet, wollen wir sie einer eingehenderen Betrachtung unterziehen.

Zur Herstellung von 100 Litern einer 1%igen Kupfer-Kalkbrühe werden getrennt angesetzt: eine Lösung von 1 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 Litern Wasser und eine tadellos erzeugte Kalkmilch aus ca. $\frac{1}{2}$ kg frisch gebranntem CaO in 50 Litern Wasser. Die Kupfervitriollösung wird unter Rühren in die vorgelegte Kalkmilch eingetragen, wobei ein blauer schleimiger Niederschlag entsteht. Hierbei ist zu beachten, daß die Endreaktion schwach phenolphthaleinalkalisch sein muß. Hätte die entstandene Brühe ein pH größer als 9, so wäre die Kupfer-Kalkbrühe nur wenig wirksam; ein pH kleiner als 9 (etwa 7,5) hätte wohl eine erhöhte Wirksamkeit der Brühe, aber auch schon Laubschädigungen zur Folge. Ein pH -Wert unter 7 (Anwesenheit auch nur geringfügiger Mengen von freiem $CuSO_4$) ist durchaus verpönt; in diesem Falle treten bereits schwerste Schädigungen der höheren Pflanze ein.

Über die chemischen Vorgänge bei der Bereitung der Kupfer-Kalkbrühe hat A. Wöber 1919 eine Theorie aufgestellt²⁾. Die Feststellungen, zu denen er wohl mehr auf rein analytischem Wege als auf dem der Konstitutionserforschung gelangte, sind die folgenden:

¹⁾ Vgl. hierzu G. Gaßner, Wesen, Wirkung und Bewertung chemischer Pflanzenschutzmittel, Ztschr. f. angew. Chem. 42, 867ff. (1929).

²⁾ A. Wöber, Die chemische Zusammensetzung der Kupfer-Kalkbrühen, Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten 29, 94 (1919).

1. Die Reaktion von vorgelegter Kupfersulfatlösung mit nachgelegter Kalkmilch vollzieht sich in drei Stufen, und zwar in einer sauren, einer neutralen und einer alkalischen. Die gebildeten Produkte unterscheiden sich von einander dadurch, daß das CuO im Verhältnis zum SO₃ mit steigendem Erdalkalizusatz zunimmt. (Der H₂O-Gehalt ist variabel und bleibe hier unberücksichtigt.)
2. Bei Überschuß von Ca(OH)₂ lagert sich dieses als solches an die neutrale Verbindung (CuO)SO₃ · (CuO)₃ · x aq als Molekül an.
3. Es ist daher notwendig, das Kupfersulfat in die Kalkmilch einfließen zu lassen, um die sauren und neutralen Zwischenstufen zu vermeiden.
4. Der Kupfer-Kalkniederschlag ist eine alkalische Kupferkomplexverbindung, in welcher nebst Cu(OH)₂ und Ca(OH)₂ auch noch CuSO₄ als Komponente auftreten muß.

Mit der letzteren Feststellung befand sich Wöber in Übereinstimmung mit anderen Forschern¹⁾. Es besteht kein Zweifel darüber, daß die Kupfer-Kalkbrühe um so stärker fungizid wirkt — unter sonst vergleichbaren Umständen —, je mehr von diesem CuSO₄ vorhanden ist, bzw. je leichter dieses z. B. durch die CO₂ der Luft freiemacht werden kann.

Die von Wöber und anderen angegebenen Formeln können lediglich als Näherungsformeln angesehen werden. Zweifelsohne sind die Reaktionsprodukte aus CuSO₄ und Ca(OH)₂ komplizierte, offenbar aus primär gebildetem 3 [Cu(OH)₂] · CuSO₄ (siehe Wernersche Triolsalze) entstehende Zwitterprodukte, in die Ca(OH)₂, evtl. auch CaSO₄, eingebaut ist, und die man vermutlich teils als Komplexe, teils als Adsorptionsverbindungen ansprechen können. Die von den genannten Forschern gegebenen Formeln sind daher analytisch wertvoll, im Sinne einer Konstitutionsbetrachtung aber unzulänglich.

Entscheidende Arbeiten über die Kupfer-Kalkbrühe vom physikalisch-chemischen bzw. kolloidchemischen Standpunkt aus sind nicht vorhanden. Über die Ionenkonzentrationen, speziell die der Cu⁺⁺-Ionen, in den Kupferbrühen unter verschiedenen Verhältnissen, bei verschiedenen Temperaturen, in verschiedenen Gebrauchswässern und in verschiedenen Konzentrationen (beim Übergang aus der aufgebrachten verhältnismäßig dünnen Suspension bis zur Trockene) liegen ebensowenig eindeutige Experimentaldaten vor wie etwa im Freiland angestellte Studien über die Reaktionsfähigkeit der Kupferbrühen gegen schwache Säuren, z. B. von einem pH zwischen 4 und 6, wie sie die Pflanzen ausscheiden.

An der Kupfer-Kalkbrühe sehen wir die bereits bei den Arsenikalien hervorgehobene Erfahrung bestätigt, daß die Wirksamkeit eines Pflanzenschutzmittels als Insektizid oder Fungizid durchaus nicht allein auf seinem Gehalt an der Giftkomponente beruht, sondern auch durch eine Reihe anderer Momente in maßgebender Weise beeinflußt wird.

Der Kupfer-Kalkbrühe werden, mit Recht, folgende gute Eigenschaften nachgerühmt:

1. Der Niederschlag ist äußerst fein; die mittlere Körnchengröße beträgt 3—4 μ .
2. Der Niederschlag ist feinflockig, voluminös und sehr schwefelfähig.
3. Der Niederschlag ist sehr haftfähig.
4. Die Brühe ist sehr viskos, so daß nur wenig von den Blättern abläuft.
5. Die richtig hergestellte Brühe verursacht keine Verbrennungen.

¹⁾ Vermorel und Dantony, Referat: Der Wein am Oberrhein, Int. agrartechn. Rundschau 18, 21 (1917).

6. Die Spritzflecken sind gut sichtbar.
7. Die Brühe gestattet eine Mischung mit Arsenbrühen.

Diesen guten Eigenschaften stehen nur wenige schlechte gegenüber. So verliert die Brühe z. B. während eines Tages viel von ihrer Wirksamkeit, die Brühenflecken beschatten die Blätter zu sehr, u. ä.

Die physikalische und die Kolloidchemie zeigen uns wohl noch nicht eindeutig an, in welchen Richtungen die gewünschten optimalen Eigenschaften der Kupfer-Kalkbrühe planmäßig erzielt und gesteigert werden können, doch sind sie imstande, eine Reihe von Phänomenen dieser Brühe zu erklären.

Die große Schwebefähigkeit der Bordeauxbrühe ist zweifellos eine Funktion des Hydratationsgrades des Niederschlags, und dieser wird um so hydratisierter, „solvatisierter“, sein, je geringer die Konzentration der verwendeten Reaktionskomponenten ist und je größer der Überschuß der während der Reaktion anwesenden OH-Ionen, mit anderen Worten: das Molekül des uns im inneren Aufbau noch unbekannten Kupfer-Kalkniederschlags wird infolge der vielen eingebauten H_2O -Moleküle besonders groß sein.

Der Zuckerzusatz, der zuweilen gegeben wird, bezweckt nichts anderes, als die Hydratisierung — sozusagen auf dem Wege einer Komplexsalzbildung — zu fördern und die durch die Ca-Ionen bewirkte Dehydratisierung und dadurch bedingte Verringerung der Schwebefähigkeit aufzuhalten. In diesem Falle steht der Zucker der Wirkungsweise gewisser Schutzkolloide mit etwas peptisatorischem Charakter schon sehr nahe.

Auch die Teilchenkleinheit des Kupfer-Kalkniederschlags läßt sich mit Hilfe der kolloidchemischen Denkmethodik annähernd erklären. Die Teilchen werden um so kleiner ausfallen, je besser es gelingt, die Niederschlagsbildung bei anscheinend quantitativem Verlauf zu bremsen¹⁾, es werden daher dünne Lösungen der Reaktionskomponenten unter Zusatz von peptisationsfördernden Mitteln (Stoffen mit OH-Ionen, Zucker, mehrwertigen Phenolen u. a.) zur Anwendung gelangen.

Ebenso wird die vielgerühmte Haftfähigkeit des Kupfer-Kalkniederschlages am lebenden Blatt durch eine physikochemische Überlegung verständlich. Bekanntermaßen haftet auf Glas eingetrocknete Gelatine derart fest auf diesem, daß der trockene Gelatinefilm, wenn man ihn trocken von seiner Unterlage lösen will, nicht unerhebliche Teile von der Glasoberfläche mitreißt. Dieses Verhalten ist kein Charakteristikum der Gelatine, vielmehr eine beim Trocknen eintrtende Eigenschaft schleimiger, gelatinöser und hydratreicher (solvatisierter) Niederschläge überhaupt. Die Bordeauxbrühe ist ein Typus eines solchen hydratisierten und daher klebenden Niederschlags.

Schließlich ist auch die hohe Viskosität der Kupfer-Kalkbrühe von der Art und Weise, wie der Niederschlag gebildet wird, abhängig. Je hydratreicher das System ist, desto viskoser ist es auch, und dies ist eine der Ursachen der Eigenschaft der Bordeauxbrühe, beim Spritzen nicht leicht von den Blättern abzurollen, also nicht nur der guten „Haftfähigkeit“, sondern auch der guten „Auftragsfähigkeit“ der Brühe.

Neben der Kupfer-Kalkbrühe gibt es eine Reihe anderer Kupferpräparate kolloiden Charakters. Als Beispiel hierfür sei das D.R.P. 428245 erwähnt, ein Verfahren zur Reduktion von $Cu(OH)$ mit reduzierenden Schutzkolloiden in der Hitze, bei Anwesenheit anorganischer, das Cu nicht lösender, Säure.

Vielfach werden Kupferverbindungen, durch Salzbildung aus Kupfersalzen

¹⁾ Vgl. D.R.P. 456188 auf S. 934.

und den aus Braunkohlen durch Oxydation erhaltenen Huminsäuren hergestellt, verwendet.

Die Erkenntnis, wie wichtig es ist, daß die z. B. auf Rebstücke aufgespritzten Kupferbrühen von besonders schleimiger und haftfähiger Beschaffenheit sind, damit der kupferhaltige Niederschlag nicht durch etwa bald einsetzendes Regenwetter wieder heruntergewaschen wird, findet Ausdruck in den D.R.P. 416899 und 419460. Die Patentnehmerin will die kolloidähnliche Beschaffenheit der Kupfer-Kalkbrühe durch Zusatz von Salzen aromatischer Sulfosäuren oder der Sulfurierungsprodukte pech- und harzartiger, aromatischer bzw. hydroaromatischer Körper erhöhen. Auch Lösungen sulfosaurer oder sulfovelftsaurer Kupferverbindungen in Ammoniak (D.R.P. 236264) werden zur Anwendung vorgeschlagen. Eine ganze Anzahl anderer Patente empfiehlt die Hinzufügung irgendwelcher Schleimmittel, Haftmittel, Verdickungsmittel usw. zu den Brühen, doch würde eine Betrachtung über den Wert oder Unwert dieser Zusammensetzungen, über deren praktische Erprobung man zum großen Teil noch recht wenig zu hören bekommen hat, den hier gesteckten Rahmen überschreiten.

Vorläufig stellt die alte Kupfer-Kalkbrühe noch immer das souveräne Mittel unter den Kupferpräparaten dar.

Verbindungen des Quecksilbers. Die zumeist als Saatgutbeizen verwendeten Quecksilberverbindungen weisen bisher irgendwelche originelle Kolloidtypen nicht auf. Zur Anwendung gelangen komplex-aromatische Verbindungen oder solche mit höheren Säuren (Sulfosäuren pech- und harzartiger Körper, D.R.P. 368123).

Schwefel. Der Schwefel bildet in wissenschaftlicher wie in praktischer Beziehung ein für die Kolloidchemie dankbares Gebiet. Er ist ziemlich leicht in wirklich kolloidem Zustand zu erhalten, entweder aus H_2S und SO_2 (in Gegenwart von Wasser, evtl. noch von Schutzkolloiden, D.R.P. 290610, D.R.P. 427585), oder z. B. aus Polysulfidlösungen in Gegenwart von Schutzkolloiden (D.R.P. 358700 und 431505) sowie beispielsweise aus Lösungen von Schwefel in Alkohol, Azeton u. dgl., durch Ausfällung wieder in Gegenwart von Schutzkolloiden (D.R.P. 201371).

Ferner wurde eine kolloidähnliche Schwefelbrühe (Trübung) durch Schlagen von Schwefel in einer Kolloidmühle bei Anwesenheit von Elektrolyten erzielt (D.R.P. 470837). Weiters kann man Schwefel in feinverteilter Form aus Polysulfidlösungen in Gegenwart von Zucker — als Komplexbildner — gewinnen; daß man Schwefel mit Huminsäuren und deren Salzen (D.R.P. 454933) bzw. Schwefelpulver mit verschiedenen Haft- und Netzmitteln mengt, ist wohl selbstverständlich. Ebenso wird die im D.R.P. 458954 niedergelegte Methode, ein Pflanzenschädlingsbekämpfungsmittel (also z. B. Schwefel) durch Bildung aus den Komponenten in Gegenwart von Schutzkolloiden und nachherige Fällung dieser letzteren unter Zusatz inerter Stoffe zu erzeugen, sicherlich schon von so mancher Fabrik geübt worden sein, bevor dieser Patentanspruch bekannt geworden war.

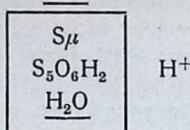
Bedeutende Forscher, wie Sven Odén, P. P. v. Weimarn, H. Freundlich, Raffo u. a. haben den kolloiden Schwefel eingehend studiert.

Bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 ist die Bildung von kolloidem Schwefel an die Gegenwart von Pentathionsäure gebunden, welche mit dem elementaren Schwefel zusammen konstitutiv den Kolloidschwefel bildet. Das Gegenion bildet das Kation, während der Pentathionsäurerest im Sinne Wo. Paulis den ionogenen Komplex abgibt.

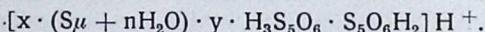
Nach H. Freundlich¹⁾ ist die große Beständigkeit der Selmi-Raffo-Odén-

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1922).

schen Schwefelsole durch den großen Gehalt an Mizellen bedingt, und dieser offenbar dadurch, daß die Pentathionsäure eine starke Verwandtschaft sowohl zum Schwefel wie zum Wasser hat. H. Freundlich schreibt für das Selmi-Raffo-Odónsche Schwefelsol:



In der Schreibweise Wo. Paulis würde man schreiben:



Während saure Schwefelkolloide für Pflanzenschutzzwecke unbrauchbar sind, da die Pflanze bereits gegen ein pH von 6,5 empfindlich ist, gibt es in der Praxis verwendete Formen von Schwefeltrübungen mit schwach alkalischem Charakter ($\text{pH} = 8-8,5$). Es ist also vermutlich nicht die Pentathionsäure allein, die als Peptisator in Frage kommt. Bei der Bildung sehr schöner Trübungen beispielsweise aus dem elementaren Schwefel durch Schlagen in der Kolloidmühle in Gegenwart gewisser Schutzkolloide und Elektrolyte ist die Bildung von Pentathionsäure kaum anzunehmen.

Die Tatsache, daß die kolloide Lösung oder Trübung des Schwefels in Gegenwart von Elektrolyten beständig bleibt, ist ebenso interessant wie ungeklärt.

Wie schon erwähnt, ist das Gebiet des Schwefels für den Kolloidchemiker dankbar, aber auch der Pflanzenschutztechniker wird, dem Kolloidchemiker folgend, leicht auf seine Rechnung kommen. Denn der kolloide Schwefel zeigt sich gegenüber dem an sich nicht benetzbaren nichtkolloiden von wesentlich höherer Wirksamkeit¹⁾. Es sei bei dieser Gelegenheit betont, wie wichtig es wäre, bei den Pflanzenschutzmitteln auch den Gegenpartner — in diesem Falle das Oidium — biochemisch und kolloidchemisch genau zu kennen. Auch mag hier nochmals darauf verwiesen werden, daß, im Gegensatz zu den Arseniaten, die Wirksamkeit des kolloiden Schwefels durch die Anwesenheit von Schutzkolloiden anscheinend wenig beeinträchtigt wird.

Schon in der Reihenfolge Ventilato-Schwefel — präzipitierter Schwefel finden wir eine erhebliche Verbesserung in der Wirkung, die eine weitere starke Steigerung aufweist, wenn wir zur Anwendung von kolloiden Trübungen des Schwefels fortschreiten. Exakte wissenschaftliche Erklärungen für die bessere Wirksamkeit des kolloiden Schwefels bzw. der Schwefeltrübung unter den verschiedenen Bedingungen des Laboratoriums und des Freilands sind uns die Kolloidchemie und die Biochemie bisher schuldig geblieben.

Die unzähligen im Pflanzenschutz verwendeten Verbindungen des Schwefels²⁾ kommen hier für uns nicht in Betracht.

Cyanverbindungen. Dieses Kapitel bietet für den Kolloidchemiker im allgemeinen wenig Interesse, doch hat die Kolloidchemie immerhin auch hier einen Anlauf zur Betätigung genommen. Im D.R.P. 380784 wird ein Verfahren geschützt zur Herstellung von haltbaren Schäumen aus Seife, Saponin, Eiweiß u. dgl., welche das Pflanzenschutzmittel in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande — z. B. als HCN — enthalten. Ebenso können als Pflanzenschutzmittel wirksame Gase mittels Kohle usw. adsorbiert werden (D.R.P. 461584 — AsH_3).

¹⁾ S. G. Gaßner, I. c.

²⁾ Vgl. B. Waeser, Pflanzenschädlingsbekämpfung und Düngung mit Schwefel. Die Metallbörse 18, 846 (1928).

Nikotin-, Pyrethrum-, Mineralöl- und Teerpräparate. Innerhalb des hier vorgezeichneten Rahmens kann nur ganz kurz das erwähnt werden, was den Kolloidchemiker an dieser Gruppe von Präparaten interessieren kann und soll.

Wie bereits bei den Kupferverbindungen gesagt wurde, sind die dem Pflanzenschutz dienenden Mittel meist notwendigerweise in Wasser unlöslich. Da sie jedoch in Form von Spritzbrühen zur Anwendung gelangen, bzw. als Staub von den wässrigen Organflüssigkeiten aufgenommen werden sollen, müssen die organischen Substanzen dieser Gruppe, zumeist Flüssigkeiten, in Wasser dispergiert werden. Die Oberflächenspannung ist in den mit Wasser emulgierten Mineralöl- oder Teerprodukten (auch Tabakextrakten) erniedrigt, die Benetzungsfähigkeit erhöht. Als Emulgatoren werden die verschiedenartigsten Produkte gewählt, von denen die wichtigsten und häufigsten alle Arten von Seifen, sulfurierte Öle, Tanne und Wachse, sowie Resinate sind, während eine Unzahl von Lösungs- und Weichmachungsmitteln als „Brücken“ dienen.

Eine richtige, auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebaute Auswahl der organischen Präparate zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Schädlinge nach ihrer Tauglichkeit fehlt. Wir wissen bloß aus der Erfahrung, daß gewisse organische Produkte beispielsweise um so stärker insektizid sind, je mehr ungesättigte Bestandteile sie enthalten, und daß schwerere Öle stärker insektizid sind als leichtere.

Die Frage der Stabilität der Emulsionen werden wir weiter unten noch eingehender beleuchten. Hier nur so viel, daß die Emulsionen vor ihrer Verwendung möglichst haltbar sein, andererseits aber auf der Pflanze möglichst leicht brechen sollen. Die Tendenz mancher Erfinder, Emulsionen von sehr weit getriebener Teilchenkleinheit und übergroßer Stabilität zu erzeugen, ist daher verfehlt, was auch durch die Untersuchungen von Griffin, Richardson und Budette¹⁾ bestätigt wird.

Schutzkolloide, Seifen, Netz- und Haftmittel. Die Schutzkolloide sind zumeist echt kolloide Körper, die Seifen (Mc. Bain²⁾) sind in Wasser teils molar, teils kolloid löslich. Die Netzmittel besitzen teils seifenähnlichen Charakter, teils kommen sie den Schutzkolloiden nahe. Die Haftmittel lassen sich zur Zeit schwer klassifizieren; es gibt einerseits anscheinend inerte, andererseits solche, die auch als Schutzkolloide wirken.

Bei den Insektiziden wird die Verwendung von Schutzkolloiden im allgemeinen nicht gern gesehen, da sie zumindest einen die Wirkung des Mittels hemmenden Ballast bilden. Bei der Bekämpfung pflanzlicher Parasiten hingegen beeinträchtigen die Schutzkolloide die Wirksamkeit der Präparate anscheinend viel weniger.

Die Seifen werden ebenso wie die vielen bekannten Netzmittel zur Erhöhung der Benetzungsfähigkeit der Pflanzenschutzmittel gegenüber der Pflanze und zur Herstellung von Emulsionen gebraucht.

Mit den Haftmitteln hat man sich bisher nur empirisch befaßt. Wir stehen erst am Beginn einer kolloidchemischen Betrachtungsweise dieser Stoffe, bezüglich derer auf die zusammenfassende Arbeit von H. Voelkel³⁾ verwiesen sei, zumal ihre Besprechung einen zu breiten Raum beanspruchen würde.

¹⁾ E. L. Griffin, Ch. H. Richardson, R. C. Budette, Relation of size of oil drops to toxicity of Petroleum-oil-emulsions to aphids. Journ. of Agricultural Research 34, 727 (1927).

²⁾ Soap and the Soap Boiling Processes, „Colloid Chemistry“ von J. Alexander, Vol. I (New York 1926).

³⁾ H. Voelkel, Arbeiten aus der biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem 17, 253ff. (1929).

D. Chemische und Dispersoid-Analyse.

Bei dem heutigen Stande der Dinge ist die Beschäftigung mit der chemischen und der Dispersoidanalyse für den Kolloidchemiker fast ebenso wichtig wie die mit der Herstellung der kolloiden Präparate an sich. Erhebliche Summen könnten durch eifrigere Pflege der chemischen wie der Dispersoidanalyse erspart werden. Die ungeheure Arbeit, die in der Pflanzenschutzliteratur ihren Ausdruck gefunden hat, leider aber zum nicht geringen Teil wertlos ist und dennoch fort und fort Zeit und Geld in verfehlten Freilandversuchen der Experimentatoren verschlingt, könnte in sehr vielen Fällen unterbleiben, wenn die Methodik der laboratoriumsmäßigen Untersuchung der Pflanzenschutzmittel, d. i. deren chemische und kolloidchemische Analyse, weiter ausgebaut würde. Es sei zugegeben, daß die Methodik der chemischen wie der dispersoidchemischen Analyse der Pflanzenschutzmittel heute noch in den Kinderschuhen steckt; sind wir doch noch nicht einmal so weit, daß wir bei den Arseniaten eine wirklich verlässliche Bestimmung der „löslichen Arsensäure“ besitzen. Da über die chemische und Dispersoidanalyse in Anwendung auf die Pflanzenschutzmittel eine Literatur bis nun nicht existiert, soll hier zum erstenmal der Versuch unternommen werden, eine Anregung zu geben. Wir bleiben uns gleichwohl bewußt, daß selbst eine einwandfreie und vollständige chemische und kolloidchemische Analyse niemals den Versuch im Freiland ersetzen kann. Der praktische Wert eines Pflanzenschutzmittels ist von zu vielen rein biochemischen und biologischen Momenten abhängig, als daß der Chemiker oder Kolloidchemiker im Laboratorium ein eindeutiges Urteil darüber abgeben dürfte¹⁾. Gaßner beschäftigt sich in seiner bereits zitierten Arbeit eingehend mit den Schwierigkeiten, die sich bei der wissenschaftlichen und laboratoriumsmäßigen chemotherapeutischen Prüfung von Pflanzenschutzmitteln ergeben. Auch er ist der Ansicht, daß in Anbetracht der vielen hereinspielenden Momente, von denen er speziell die Haftfähigkeit, die Geschwindigkeit der Einwirkung und die Möglichkeit einer Nachwirkung hervorhebt, die Prüfung sowohl theoretisch wie praktisch durchgeführt werden müsse, daß also der Feldversuch nicht zu umgehen sei. Denn der chemotherapeutische Index hängt ebenso wie die absoluten Werte der Dosis curativa und Dosis tolerata weitgehend von der Prüfungsmethodik wie von den

¹⁾ Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Folge von Artikeln von F. Stellwaag im „Anzeiger für Schädlingskunde“ 5, H. 9 (1929), 6, H. 4 u. 6 (1930): „Giftigkeit und Giftwert der Insecticide“.

Stellwaag bemüht sich in verdienstlicher Weise, Ordnung in gewisse Begriffe auf dem Gebiete der Auswertung von Schädlingsbekämpfungsmitteln zu bringen. Seine Vorschläge sind interessant und berücksichtigenswert, könnten aber an Bedeutung noch außerordentlich gewinnen, wenn sie mehr Zusammenhang mit der kolloidchemischen Forschung hätten.

Lehrreich ist folgende Bemerkung Stellwaags, der der Referent voll zustimmt, namentlich mit Bezug auf nichtamerikanische Länder: „Es gibt (derzeit, d. Ref.) mehr Unterschiede als Vergleichspunkte (bei der Giftauswertung). Die Verwirrung wird bei einem eingehenden Vergleich der Originaluntersuchungen noch größer. Sie zu beseitigen, sollte keine Zeit verloren werden, nachdem sie auch in anderen europäischen Ländern vorherrscht.“

In einer neuen Arbeit „Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Normierung der Schädlingsbekämpfungsmittel im deutschen Weinbau“, Wein u. Rebe 12, H. 3 (1930), hat Stellwaag die Typisierung verschiedener Weinbauschädlingsbekämpfungsmittel diskutiert und u. a. darauf hingewiesen, daß zur Wertbestimmung der Pflanzenschutzmittel sowohl die physiologische, wie auch die chemische Untersuchung nötig ist. Aus diesen Ausführungen geht ebenfalls hervor, daß die bloße chemische Untersuchung unzulänglich ist und sein muß. Hin gegen ermöglicht schon die laboratoriumsmäßig ausgeführte kolloidchemische bzw. physikalisch-chemische Untersuchungsmethodik erheblich erweiterte Erkenntnisse über den Wert oder Unwert der Mittel. Dessenungeachtet bleibt natürlich die physiologische Prüfung der Mittel eine conditio sine qua non.

äußersten Verhältnissen Klima, Witterung usw. ab. Als Beispiel für diese Einflüsse führt er das Verhalten von Steinbrandsporen gegen Kupfersulfatlösungen an. Damit behandelte Sporen zeigen nämlich, auf Wasser ausgesät, keinerlei Keimung, auch wenn nur minimale Kupfermengen zur Anwendung gelangt waren, während volle Keimung erfolgt, auch wenn man die Beizung mit sehr hohen Konzentrationen von Kupfersulfat vorgenommen hatte, sobald die Sporen auf gewöhnlichen Erd-
boden als Substrat kamen. Die Sporen adsorbieren also gewisse Mengen Kupfer, die bei Aussaat in Erde wieder gelöst werden und herausdiffundieren. Die fungizide Wirkung des Kupfersulfats hängt demnach von den Bedingungen ab, unter denen die Sporen bzw. das mit Sporen behaftete Saatgut später zur Aussaat gelangen.

Der Heranziehung der Dispersoidanalyse zur Bewertung von Pflanzenschutz-
mitteln stellt sich aber noch eine andere Schwierigkeit entgegen: Die in der Praxis zur Verwendung gelangenden Präparate entsprechen in ihrer prozentuellen Zu-
sammensetzung und chemischen Konstitution oft gar nicht den ihnen beigelegten
Namen.

Offiziell werden bisher in der Regel die folgenden Bestimmungen an Pflanzen-
schutzmitteln vorgenommen:

1. Prozentuelle Zusammensetzung.
2. Löslicher Anteil der Giftkomponente, bzw. derjenigen Komponente, die auch das Laub schädigt.
3. Schüttvolumen.
4. Feinheitsgrad des Trockenpulvers (Siebprobe).

Inoffiziell werden des weiteren überall dort, wo kolloidchemische Auffassungen Platz gegriffen haben, noch bestimmt:

5. Schwebefähigkeit in Anwendung des Stokesschen Gesetzes.
6. Dispersoidanalytische Filtration durch Schott'sche Glasfilter.
7. Mikrophotographische Aufnahmen.
8. Benetzungsfähigkeit.
9. Haftfähigkeit.
10. Wetterbeständigkeit (gegen Wind und Regen).
11. Filmbildungsvermögen.
12. Stabilität gegen klimatische Einflüsse (Wärme, Feuchtigkeit) wie gegen Elektrolyte (Gebrauchswässer) und Flockungswert.
13. Ladungssinn.

Im großen und ganzen sind die angeführten Punkte vorwiegend auf Sus-
pensoide, weniger auf Emulsoide, anwendbar. Immerhin hat gerade der Flockungs-
wert eine, wenn auch bisher stets vernachlässigte Bedeutung für die in der
Pflanzenschutztechnik verwendeten Emulsionen.

Die klassischen dispersoidanalytischen Methoden zur Bestimmung der echten Kolloide, wie die Goldzahl, die Auszählung der Teilchen, bis zu einem gewissen Grade sogar die Teilchengrößenbestimmung mit Ausnahme der unter 7. angeführten mikrophotographischen Aufnahmen, die Ultrazentrifugierung, die quantitative Bestimmung der Ladung, der Adsorptions- und Benetzungswärme usw. kommen für die Pflanzenschutzmittel als übermäßig subtil derzeit nicht leicht in Frage. Hingegen sind andererseits die bisherigen, namentlich die offiziellen Methoden derart roh, daß sich ihre Verfeinerung als dringend nötig erweist.

Dies gilt vor allem für das Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung.

Die Bestimmung des Gehaltes an „löslichem As_2O_5 “ z. B., der für die Bewertung der Toxizität des Arsenates sowohl gegenüber dem Tier wie gegenüber der Pflanze

gleich wichtig ist, geschieht vorschriftsmäßig durch Digerieren einer Suspension von 2 pro Mille des Arseniats in ausgekochtem destilliertem Wasser bei 32° C durch 24 Stunden und darauffolgende Gehaltsbestimmung des blanken Filtrats an As_2O_5 ".

Bei derart langer Einwirkung wird schließlich ein Gleichgewicht erreicht sein, bei welchem, ungeachtet der die Dissoziation störenden Begleitkörper, das Maximum der Dissoziation eingetreten ist. Die Passage des Arseniatmagmas durch den Tiermagen hingegen geht in einem winzigen Bruchteil der im Laboratorium für die Bestimmung des „löslichen As_2O_5 “ aufgewendeten Zeit vor sich.

Es besteht Grund zu der Annahme, daß beispielsweise bei der Bestimmung des löslichen As_2O_5 im zweibasischen Bleiarseniat das Maximum der Dissoziation viel rascher eintritt als beim basischen Kalziumarseniat, daß daher das Bleiarseniat auch dem — zumal alkalischen — Tiermagensaft noch innerhalb der Verdauungszeit viel mehr giftige As_2O_5 -Ionen präsentieren wird als das Kalziumarseniat. (Ohne Zweifel tritt bei der Vergiftung des Insekts in dessen Organismus eine Reihe von Nebenumsetzungen zu schwerlöslichen Verbindungen ein, z. B. zu PbS , zu $PbCO_3$, zu $CaCO_3$ u. ä. Ohne die Wichtigkeit dieser Nebenreaktionen schmäler zu wollen, begnügen wir uns mit Rücksicht auf die bisher undurchsichtige Kompliziertheit dieses Neben- und Durcheinanders verschiedener Parallelreaktionen mit dem bloßen Hinweis auf die jedenfalls feststehende Tatsache, daß diese sekundären Umsetzungen den pH -Einfluß mehr als überkompensieren können.) Daher ist diese Art der Bestimmung des „löslichen As_2O_5 “ für die Beurteilung der Toxizität eines Produktes nicht sehr eindeutig, und auch dem Anspruch, einen Sicherheitskoeffizienten gegen Laubschädigungen einzuführen, kann sie nur teilweise gerecht werden.

Bei den Arseniaten darf der Gehalt an löslicher Arsensäure bzw. arseniger Säure einen bestimmten Betrag nicht überschreiten, wenigstens nach den amtlichen Vorschriften einiger auf diesem Gebiete führenden Staaten, wie z. B. U.S.A. So darf Kalkarseniat bei einem vorgeschriebenen Mindestgehalt von 40 % Gesamtarsensäure nicht über 0,75 % lösliches As_2O_5 und nicht über 0,20 % lösliches As_2O_3 enthalten. Höhere Gehalte an löslicher Arsensäure bzw. „arseniger Säure“ verursachen Laubverbrennungen, werden daher in der Praxis durch Zusatz von Ätzkalk in roher Weise behoben. In dem besten existierenden Analysenbuch für Pflanzenschutzmittel, den amerikanischen „Official and tentative Methods of analysis of the Association of official Agricultural Chemists“ (Washington 1925), wird auch nicht mit einem Wort irgendeine kolloidchemische Analysenvorschrift erwähnt. Dementsprechend geben auch die bisher üblichen offiziellen Analysenvorschriften bei kolloiden Präparaten z. T. unrichtige Resultate. Z. B. ist im Filtrat aus einem der offiziellen Vorschrift gemäß mit destilliertem Wasser digerierten Kalkarsen selbstverständlich nicht nur die wirklich molar gelöste Arsensäure enthalten, sondern auch das ganze kolloide Kalkarsen. Verfasser hat nach der offiziellen Analysenvorschrift in einem solchen kolloiden Präparat für das vom Gesetzgeber als molar löslich gedachte „lösliche As_2O_5 “ Werte gefunden, die den tatsächlichen Gehalt an wirklich molar gelöstem As_2O_5 um ein Vielfaches übersteigen. Es wäre zu empfehlen, daß sich die offiziellen Stellen mit einer Korrektur der bisher üblichen, amtlich festgelegten Methoden befassen würden.

Verfehlt ist weiterhin auch die Verwendung von destilliertem Wasser zur Bestimmung des löslichen As_2O_5 , da das Präparat im Tiermagen in ein schwach alkalisches Milieu von einem pH von ungefähr 9 gelangt. Fulmek hat anlässlich der Aufstellung der „Giftigkeitsunterschiede gebräuchlicher Arsenmittel“⁽¹⁾ expe-

⁽¹⁾ L. Fulmek, I. c.

riental festgestellt, daß der frühere Widerspruch zwischen „Löslichkeit“ und „Giftigkeit“ hinwegfällt, wenn chemisch richtig verglichen wird, was dem chemisch Denkenden a priori als berechtigte Annahme erscheinen durfte:

1. Der gewöhnliche Analysenbefund der wasserlöslichen Arsenanteile steht im Widerspruch zu den Vorgängen im Raupendarm. Hingegen ist

2. eine weitgehende Übereinstimmung in der Reihenfolge der Giftigkeitsunterschiede der Arsenmittel in beiden Fällen festzustellen, sobald man die Reihe nach der p_H -Löslichkeit (Löslichkeit des Arsenates bei einem $p_H = 9$) aufstellt.

Schließlich fehlt bisher in der chemisch-analytischen Methodik für eine große Anzahl von Pflanzenschutzmitteln die Konstitutionsbestimmung, die bei vielen Präparaten sehr wichtig wäre. Wir wollen hierfür ein Beispiel anführen: Es ist durchaus nicht gleichgültig, ob ein Kalziumarsenat der Formel $[\text{Ca}(\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2)] \cdot \text{O}$ oder $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{CaO}$ oder $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$ entspricht, da hiervon der Gehalt an löslichem As_2O_5 , die Lösegeschwindigkeit, das hydrolytische und elektrolytische Gleichgewicht und damit die Toxizität abhängen. Diese Feststellung ist aber im Sinne der Aufgabe, die sich diese Arbeit gestellt hat, deswegen wichtig, weil die Toxizität bei kolloiden Produkten mehr noch als bei schlechtweg unlöslichen Substanzen durch die chemisch-physikalischen Konstanten beeinflußt wird.

Daß die Vervollständigung der oben aufgezählten Reihe von Untersuchungen durch die p_H -Bestimmung unerlässlich ist, versteht sich von selbst, nicht nur, weil ein p_H über ca. 9 und unter 6 die Pflanze schädigen würde, sondern auch aus dem Grunde, weil innerhalb dieser Grenzen sich gewisse chemisch-physikalische und kolloidchemische Konstanten mit der Größe des p_H ändern.

Wir wollen nun einige wenige von den kolloidchemischen Analysenmethoden, wie sie im Pflanzenschutz gebraucht werden können, anführen.

Schwebefähigkeit. 3 g Substanz werden in 300 ccm destillierten Wassers durch kräftiges Schütteln suspendiert. Nach 16ständigem Stehen werden 200 ccm der Suspension abpipettiert und hiervon der Trockenrückstand bestimmt.

Oder: Man stellt in einem zylindrischen Gefäß eine 5%ige Aufschwemmung her, überläßt diese der Ruhe und entnimmt nach Verlauf einer gewissen Zeit mittels einer Pipette vorsichtig eine bestimmte Flüssigkeitsmenge aus der Mitte der Flüssigkeitssäule. Durch die Analyse des Pipetteninhaltes wird die Abnahme an suspendierter Substanz im mittleren Querschnitt der Flüssigkeitssäule festgestellt und hiermit die Substanzmenge, die diesen Querschnitt passiert hat. Aus dem Verhältnis dieser, von der Fallgeschwindigkeit der Partikel abhängigen Menge zu der in genau der gleichen Weise an einer anderen Suspension ermittelten läßt sich ein Vergleichswert für die Teilchengröße errechnen.

Vielleicht noch einfacher und besser als diese Methoden sind die Bestimmungen mit Hilfe des Zweischenkelflockungsmessers von Wo. Ostwald-v. Hahn, des Wiegnerschen Sedimentationsapparates und des Revolversedimentierapparates nach Hengl-Reckendorfer.

Dispersoidanalytische Filtration. Sie erfolgt durch Schott'sche Glasfilter bestimmter Porenweite. Da der Poredurchmesser der Schott'schen Glasfilter im äußersten Falle 3μ beträgt, können alle Teilchen über 4μ mit Sicherheit zurückgehalten werden. Diese Glasfilter eignen sich vorzüglich zur Untersuchung der Trübungen, da diese, wie ja bereits früher erwähnt, sehr heterodispers sind und Teilchen enthalten, deren Durchmesser von der kolloiden Größenordnung (etwa $100 \mu\mu$) bis zu 20 und 50 μ gehen.

Mikrophotographische Aufnahmen. Aufnahmen bei 2100facher Vergrößerung im auffallenden Lichte im Metallmikroskop sollen keine Agglutinationen mehr erkennen lassen.

Benetzungsfähigkeit. Deren Bestimmung liegt derzeit noch völlig im argen, soweit es sich um eine laboratoriumsmäßige Zahlermittlung handelt. Das Stalagmometer von Traube ist für die suspensoiden Systeme zu wenig empfindlich. Trappmann¹⁾ gibt im Nachrichtenblatt der Biologischen Reichsanstalt wohl zahlenmäßige Belege, doch wollen wir von ihrer Besprechung absehen, da sie einen Wert für die Pflanzenschutztechnik bis nun noch nicht erwiesen haben. Auch die Messung des Randwinkels hat bis jetzt keinerlei Nutzen gebracht.

Haftfähigkeit. Der Begriff der Haftfähigkeit wird von verschiedenen Autoren verschieden aufgefaßt.

Görnitz²⁾ versteht darunter die Fähigkeit der Teilchen, sich auf die zu behandelnden Pflanzenteile aufzulagern und Erschütterungen derselben (insbesondere durch Wind und den Aufschlag der Regentropfen) standzuhalten. Trappmann³⁾ bezeichnet als Kriterium der Haftfähigkeit das Hängenbleiben des Pulvers auf den zu behandelnden Pflanzen. Das „Hängenbleiben“ der einzelnen Pu'verpartikel ist in erster Linie durch deren Gestalt und chemische Zusammensetzung bedingt. H. Voelkel⁴⁾ definiert die Haftfähigkeit als Hängenbleiben, d. h. als die Fähigkeit des aufgestaubten Pulvers, in möglichst gleichmäßiger Verteilung liegen zu bleiben und Erschütterungen der bestäubten Fläche standzuhalten. Eidmann und Berwig⁵⁾ rechnen auch Wind- und Regenbeständigkeit zur eigentlichen Haftfähigkeit. Moore⁶⁾ zählt die elektrische Aufladung der Teilchen unter die die Haftfähigkeit bedingenden Momente.

Unter „Haften“ als übergeordnetem Begriff faßt man 1. die eigentliche Haftfähigkeit (das Hängenbleiben), 2. die Windbeständigkeit und 3. die Regenbeständigkeit zusammen.

Die Haftfähigkeit wird nach Görnitz, bzw. nach H. Voelkel durch Vergleich mit einem Testalkum bestimmt.

Stabilität. Die konkreteste Bestimmung der Stabilität ist die Feststellung des Flockungswertes. Dieser ist für suspensoide wie für emulsoide Systeme, wenn es sich um Spritzlösungen handelt, von ausschlaggebender Bedeutung. Kolloide Systeme sind bekanntlich im allgemeinen nur in Abwesenheit von Elektrolyten gut beständig. Nun enthalten aber schon die Gebrauchswässer, mit denen die Spritzbrühen angesetzt werden, meistens so viel Elektrolyte, daß sowohl Suspensionen wie Emulsionen leicht flocken. Dieser Kalamität kann man begegnen, entweder indem man die Beständigkeit der kolloiden Trübungen und Emulsionen durch entsprechende Aufladung und Hydratation erhöht, oder durch Zusatz von Schutzkolloiden oder schließlich durch Enthärtung des Gebrauchswassers. Da die Verwendung von Schutzkolloiden in größeren Mengen wegen der wahrscheinlich hierdurch hervorgerufenen Toxizitätsverringerung nicht ratsam erscheint, bleiben nur der erste und der dritte Weg als empfehlenswert offen.

Für Emulsionen ist der ideale Stabilitätszustand der, daß sie, wie schon oben bemerkt, an und für sich, ohne Schutzkolloide, beständig sind, auf dem Blatt oder

¹⁾ Trappmann, Nachrichtenbl. d. Biologischen Reichsanstalt, 5, 98 (1925).

²⁾ K. Görnitz, Anz. f. Schädlingskunde 8, H. 9 (1927).

³⁾ Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz. Samml. Chemie und Technik d. Gegenw. 8 (Leipzig 1927).

⁴⁾ H. Voelkel, l. c.

⁵⁾ Eidmann und Berwig, Forstwissenschaftliches Zbl. 50 (1928).

⁶⁾ W. J. Moore, Journ. of economical Entomology 18 (1925).

der Baumrinde aber leicht brechen, so daß sich auf diesen Pflanzenteilen möglichst rasch unzählige winzigste Tröpfchen der toxischen Substanz niederschlagen.

Emulsionen mit kleinen Tröpfchen sind stabiler als solche mit größeren und gleichzeitig weniger insektizid, weil sie auf den Pflanzenteilchen zu langsam brechen, weshalb die Emulsion als solche, d. h. mit dem Wasser auch das Öl von der Pflanze abläuft. Bei auf der Pflanze leicht brechenden Emulsionen rinnt nur das Wasser ab, während das Öl bleibt. Die optimale Teilchengröße beträgt $7-10 \mu$. Kalt hergestellte Emulsionen haben in der Regel kleinere Teilchen als warm erzeugte. Daher sind unter sonst vergleichbaren Umständen die letzteren brauchbarer, weil sie leichter auf der Pflanze brechen und mehr Öl auf ihr hinterlassen, also aus diesem Grunde „haftfähiger“ sind. Man würde hier besser von größerer Brechfähigkeit oder besserem Haften der toxischen Komponente sprechen. Das Zustandbringen der richtigen, der optimalen, Teilchengröße ist innerhalb weiter Grenzen vielfach wichtiger als die chemische Zusammensetzung der Emulsionen. Es ist die Aufgabe des Kolloidchemikers, die Emulsion so herzustellen, daß sie auf der Pflanze leicht bricht, d. h. ihre Stabilität gegenüber der Pflanze so gering zu bemessen, daß der Koagulationspunkt auf dieser leicht erreicht wird.

Die Oberfläche eines Tropfens pro Volumeinheit, das ist seine Oberfläche dividiert durch sein Volumen, ist unter der annähernd richtigen Annahme seiner Kugelgestalt

$$\frac{4 \pi r^2}{4/3 \pi r^3} = \frac{3}{r},$$

daher ist die Oberfläche pro Volumeinheit und mit ihr die Ladung dem Radius verkehrt proportional.

Andere Fragen bezüglich der Emulsionen, sowohl hinsichtlich der geforderten Eigenschaften wie der Herstellungswegen, müssen in diesem Rahmen unbesprochen bleiben.

Ladungssinn. Für die Praxis hat die Bestimmung des Ladungssinnes eines Kolloides deshalb Wert, weil Kolloid und Pflanzenteile entgegengesetzten Ladungssinn haben sollen. Gewisse, allerdings bestrittene, Untersuchungen wollen bewiesen haben, daß in diesem Falle die Haftfähigkeit des Pflanzenschutzmittels eine höhere sei.

E. Schlußbemerkung.

Wenn man später einmal den staatlichen Pflanzenschutzprüfanstalten Pflanzenschutzmittel mit einer dispersoidanalytischen Charakteristik, gewissermaßen mit einem dispersoidanalytischen Taufschein, übergeben wird, was ja ebenso selbstverständlich sein sollte, wie bei Industrieprodukten die Angabe der percentuellen Zusammensetzung, wird man endlich auch die Bedeutung eines jeden einzelnen physiko- bzw. kolloidchemischen Faktors für den Pflanzenschutz feststellen können.

Die vorstehenden Darlegungen wollen zeigen, nach wieviel Richtungen hin die kolloide Problemstellung im Pflanzenschutzdienste dem Chemiker wie den anderen, speziell orientierten, Fachleuten Nutzen bringen könnte. Wir stehen am Anfang einer interessanten Entwicklung, in welcher vorläufig die Empirie heerrscht, während die Wissenschaft im allgemeinen und die Kolloidchemie im besonderen vorläufig noch geringen Anwert finden. Ein engeres Zusammenarbeiten zwischen Chemikern, Botanikern, Entomologen, Phytopathologen und Landwirten täte da not, allein es wird noch so manches Jahrzehnt dauern, bevor durchgängig wissenschaftlich exakte Betrachtungsweisen die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Wirkungen der Pflanzenschutzmittel klar erkennen und verwerten lassen werden.

Düngemittel.

Von A. Retter-Hamburg.

Einleitung. Düngen heißt, dem Kulturboden diejenigen Pflanzennährstoffe wieder zuführen, die ihm durch die Ernten entzogen wurden. In dieser Definition kommt freilich nicht zum Ausdruck, welchen Machtfaktor die Düngung in allen Kulturländern bedeutet. Der Bauer streut Dünger, um jahraus jahrein gute Kornernten zu gewinnen. Der Volkswirtschaftler, der Staatsmann, sie sehen in der Düngung eine der Vorbedingungen, um die Ernährung des Volkes durch landwirtschaftliche Produktion im eigenen Lande sicherzustellen und damit einem Ziele zu zustreben, das zu Freiheit und Unabhängigkeit führt. Es ist keine Utopie, das lehrt ein Rückblick auf die kurze Spanne von 100 Jahren, in der sich ein Wissenschafts- zweig der angewandten Chemie, die Agrikulturchemie bilden und zu mächtigem Aufschwung entwickeln konnte. Die Ernteerträge von der gleichen Fläche sind innerhalb weniger Jahrzehnte verdoppelt worden. Wer wollte nicht so viel Optimismus aufbringen, um angesichts der Entwicklungsmöglichkeiten in der Beherrschung der Naturkräfte und der Technik für die Zukunft heute noch unbekannte Leistungen auf dem weiten Gebiet landwirtschaftlicher Erzeugung vorauszuahnen. Von der Agrikulturchemie darf noch Großes erwartet werden, wenn sie sich wie bisher in die einzelnen Gebiete vertieft ohne das Zusammenfassen der Ergebnisse aus dem Auge zu verlieren. Die Natur wirkt im Ackerboden mit so vielen verborgenen Kräften, daß sie den Forscher zwingt, jede Einseitigkeit aufzugeben, sich vielmehr aller Hilfsmittel zu bedienen, die ihm Chemie, Physik und Biologie an die Hand geben. Das Althergebrachte war die Beobachtung des Bodens vom geologischen und chemischen Standpunkt aus, neu hinzutreten ist die Biologie und Kolloidlehre.

Kolloidchemische Eigen- schaften des Ackerbodens. Definierte man sonst den Boden als „oberste von der Atmosphäre beeinflußte Verwitterungsschicht der festen Erdrinde“, so lauten neuere Auffassungen „mechanisches Gemenge verwitterter Gesteine mit organischen, in Zersetzung begriffenen Bestandteilen“ oder allzu einseitig gefärbt „Der Boden ist ein grobdisperses und kolloidisperses System“. In Wahrheit verlaufen im Kulturboden die chemischen Umsetzungen, die Äußerungen rein physikalischer Zustände der Stoffe und die Tätigkeit der Kleinlebewesen unausgesetzt nebeneinander her. Bodenkolloide sind Körper eines bestimmten Verteilungsgrades, in ihren Größenverhältnissen von den abschlämmbaren dispersen Teilchen bis hinüber zu den echten molekularen Lösungen reichend. Sie sind teils anorganischer, teils organischer Natur. Als Verwitterungsprodukte erscheinen Kolloidton, Hydrate der Kiesel- säure und der Sesquioxyde, schwerlösliche Salze des Kalziums und des Eisens, wasserhaltige Doppelsilikate, als organische Stoffe der Verwesung die Humuskolloide. Jeder dieser Stoffe erfüllt nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmte Aufgaben im Haushalt des Bodens. Allen gemeinsam ist Unbeständigkeit, Veränderlichkeit beim Hinzutreten anderer Körper. Ihren verschiedenen Teilchengrößen und ihrem hydrophilen Charakter entsprechend ist der Grad ihrer Beweglichkeit im Boden verschieden. Trockenheit und Nässe,

Hitze und Frost ändern ihre Zustände. Der Aufschwemmung folgt Ausflockung. Am wichtigsten sind die Koagulationen, die auf Zutritt von Elektrolyten, also Säuren, Basen und Salzen erfolgen. Die wirksamsten Kolloideigenschaften beruhen auf der ungeheuer großen Oberfläche unzählig vieler Einzelpartikelchen kleinsten Massen. Wirken in den wahren Lösungen die in Ionen gespaltenen Stoffe mit gesteigerten Affinitäten, so lösen die Oberflächenspannungen der Kolloide die Fähigkeit aus, Körper jeden Aggregatzustandes an der Grenzfläche anzuhäufen. Zunächst einmal Wasser, das im Herabsinken oder im Emporsteigen festgehalten wird. Dann auch Pflanzennährstoffe, die in schwacher Konzentration in der Bodenflüssigkeit enthalten sind. Dadurch wird verhindert, daß kostbarer Ammoniakstickstoff, Phosphorsäure und Kali durch anhaltende atmosphärische Niederschläge aus der oberen Krume herausgewaschen werden. Die Kolloide dienen mithin als Sammler, welche die Bodenlösungen vor allzu stark schwankenden Konzentrationsänderungen schützen. Mit der Sorption werden Säuren, Basen, Salze und Ionen der Salze gebunden, gleichzeitig können noch weitere Umsetzungen stattfinden dadurch, daß die Bodenzeolithe ihre Basen mit denen anderer Bodensalze austauschen. Dies betrifft namentlich Kali und Kalk der zugeführten Düngesalze, ein Vorgang, der auch umkehrbar ist, sobald das Massenwirkungsgesetz hineinspielt. Die Gegenwart der Kolloide ist außerdem Vorbedingung für die ideale Krümelstruktur des Ackers, d. h. eine solche Lagerung der Einzelkörner, daß luft- und wassergefüllte Hohlräume im günstigen Verhältnis nebeneinander liegen. Die Zusammenballung der einzelnen Körner zu Krümeln aber geschieht durch Kolloide, die im ausgeflockten Zustand verkittend wirken.

Ziele der Bearbeitung des Bodens. Die Geschicklichkeit, die der Landwirt nach eigener Erfahrung und durch Belehrung in der Bearbeitung des Bodens, in der Auswahl der Fruchtfolge und des Düngers erworben hat, ermöglicht es ihm, Krümelung, Gare und Fruchtbarkeit seines Ackers trotz des jährlichen Ernteentzuges aufrecht zu erhalten. Verbrauchte Kolloidstoffe werden durch die nie ruhenden Verwitterungsvorgänge und durch die Zufuhr von organischen Stoffen in den Wirtschaftsdüngern Stallmist und Gründüngung ergänzt. Dahin gehören auch die seit langer Zeit geübten Meliorationsarbeiten, die einem unfruchtbaren Boden entweder die fehlenden Kolloidkörper bringen oder umgekehrt, bei den zu stark tonhaltigen oder rohhumushaltigen Böden das Übermaß an Kolloid durch Besandung oder durch Kalkung verdünnen. Das Endziel des erfolgreichen Feldbaues ist die Schaffung eines mittelstarken Gehaltes an mildem Humus. Seit Jahrhunderten ist das bei allen ackerbaubetreibenden Völkern durch das Eingraben von organischem Abfall und Holzasche unbewußt geschehen.

Humusbildung in der Natur. An manchen Stellen der Erde sorgt die Natur selber für Heranbildung von Kolloidmaterial. Der Nil bewässert und befruchtet mit Schlamm das Land. Der an den Mündungen der Nordseeflüsse sich absetzende Schlick besteht aus feinstem Ton, Sand und den Resten kiesel- und kalkschaliger Mikroorganismen, denn das elektrolythaltige Meerwasser scheidet mechanische Trübungen rasch aus. Für die Wasserbauverwaltungen ist die Entfernung des frischen Schlicks mit Saugbaggern eine wahre Sisyphusarbeit, die nur erträglich wird durch die praktische Verwertung der nach monatelangem Lagern angetrockneten Masse als Düngererde. Ihr Reichtum an kolloider Kieselsäure, Ton, Kalk und organischen Stoffen, während die Kernährstoffe nur in Zehntelprozenten vertreten sind, bewirkt auf sandigen Geestböden, Ödländereien und abgetorften Mooren wahre Wunder an Fruchtbarkeit. Leguminosen, Gemüse und Gras gedeihen üppig. Eine Schlickgabe von 1000 dz pro ha

pflegt 5—6 Jahre vorzuhalten, doch der Nutzungswert reicht nicht weiter als bis nach Ostfriesland. Die binnen gelegenen Ländereien müssen der hohen Transportkosten wegen auf diese Naturquelle verzichten. Vor etwa 10 Jahren hatte Carpow in Erkenntnis der vielseitigen guten Eigenschaften des Schlicks begonnen, ihn in Mischungen mit verschiedenen Düngestoffen zu verwerten und ihn durch diese Zusätze trocken und vollwertig zu machen. Ihm und der Naturdünger G.m.b.H. sind hierauf Patente¹⁾ erteilt worden, die als Zusätze Rohphosphat, Kalkstickstoff, Dolomitschiefer, Phonolith nennen. Die nach dem Verfahren hergestellten Düngemittel Biohumus und Biophosphat haben, an Absatzschwierigkeiten gelitten, da auch bei ihnen der Transport der Materialien den Gestehungspreis zu sehr belastet. Mehr auf bakteriellem Gebiet bewegen sich die Verfahren, die als Grundlage kolloidhaltige Humusbraunkohle und als Zusatz organische Abfälle oder Düngesalze, außerdem Bakterienkulturen, anwenden. Eine Reihe derartiger Präparate ist unter den Namen Guanol, Humunit, Humidünger, Biomoor, Humophosphat, Havegdünger, Kulturin, in den Handel gekommen²⁾. Ihr Nutzen für gärtnerische Betriebe ist, sobald sie in nicht zu geringen Dosen ausgestreut werden, ohne Zweifel beträchtlich, für den großen Landbetrieb kommen sie kaum in Frage, weil heute der Landwirt aus Mangel an Betriebsmitteln zu konzentrierten Düngesalzen greift, die ihm beim Ausstreuen wenig Gespannarbeit kosten. An sich sind bakterienreiche Dünger auch im Sinne der Kolloidzufuhr zweckmäßig, weil die Mikroorganismen mit ihrer Körpermasse und ihren Ausscheidungen den Kolloidgehalt im Boden vermehren. Sie entwickeln in ihren Lebensäußerungen, die auf Abbau des Organischen eingestellt sind, schwache organische Säuren, die gleich der Kohlensäure wasserunlösliche Phosphate und Silikate aufzulösen imstande sind. Sie leisten somit für die Nährstoffaufnahme der Wurzeln nicht geringe Dienste.

Die Wertschätzung der organischen Bestandteile des Bodens hat viele Wandlungen durchgemacht. Auf Überschätzung folgte Geringschätzung, heute ist man bei der goldenen Mitte angelangt.

Unentbehrlichkeit der mineralischen Düngesalze. Wenn auch mittelhohe Erträge bei alleinigem Gebrauch von Wirtschaftsdüngern möglich sind, so ist die Beidüngung mit mineralischen Düngesalzen unerlässlich, wenn Höchsternten erzielt werden sollen. Die Wirkung der Düngesalze ist vielseitig. Sie geben nach ihrem Einbringen in den Boden nicht lediglich den Nährstoff ab, um dann aus dem Erdreich zu verschwinden. Nur in seltenen Fällen wird der Nährstoff sofort restlos von den Wurzeln aufgesogen. Die Regel ist, daß das Salz einige Zeit im Boden verweilt, sich in ihm verteilt, zersetzt und umsetzt und mit seinen Ballaststoffen, die von den Wurzeln nicht resorbiert werden, auf andere Bodenbestandteile reagiert. Schließlich bleiben auch Nährstoffreste zurück, die mit der Krume fest verbunden selbst Bodenmasse werden. Stickstoff-Phosphorsäure-Kalisalze kommen infolge ihres hohen Prozentgehaltes nur in winzigen Bruchteilen der Erdmenge, mit der sie vermischt werden, zur Anwendung. Wenn beispielsweise 400 kg Superphosphat auf dem Hektar Land verteilt und auf 20 cm Tiefe eingelegt sind, so bedeutet das eine Verteilung in etwa 3 Millionen kg Erde, d. h. 4 Teile Düngestoff auf 30000 Teile. Trotz dieser Verdünnung üben die Salze, deren Säurebestandteile Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, deren Basen Kalk, Sesquioxyd, Kali, Natron und Ammoniak sind, mit ihren Ionen weitgehende chemische Wirkungen aus, einmal auf die Gesteinstrümmer, deren Verwitterung beschleunigt wird, dann auf aus-

¹⁾ D.R.P. 380760, 407007, 421271, 422623, 429479, 436124.

²⁾ Öst. Pat. 83875; D.R.P. 383779, 435534.

tauschfähige Silikate, aber auch auf die Struktur der Ackerkrume und die Mikroflora. Ein großer Teil der Düngesalze ist wasserlöslich, bringt also in den Boden die wertvolle Eigenschaft der guten Verteilung bereits mit. Einige Phosphatdünger (Thomasmehl, Rhenaniaphosphat) sind nicht wasserlöslich und bedürfen deshalb erst eines längeren Verweilens im Boden, bis sie abgebaut im kohlensäurehaltigen Bodenwasser löslich werden. Zu den reaktionsfähigsten Körpern gehört die Phosphorsäure, weil außer der einen wasserlöslichen Verbindung mit Kalk noch zwei unlösliche Kalksalze und mehrere unlösliche Eisenoxyd- und Tonerdeverbindungen bestehen. So geht das ursprünglich sofort im Bodenwasser aufgelöste Superphosphat nach Wochen oder Monaten, sofern es nicht von den Wurzeln aufgenommen war, in unlösliche Stufen über, aber als hauchdünnes kolloidartiges Gebilde, das assimiliert werden kann.

Den in den natürlichen Kalkphosphaten vorhandenen dreibasisch phosphorsauren Kalk auf anderem Wege als durch Aufschließen mit Schwefelsäure zu Superphosphat assimilierbar zu machen, ist ein Problem der neueren Zeit geworden. Die I. G. Farben-Industrie A.G. und die amerikanische Industrie treiben aus dem Phosphorit durch Schmelzen mit Sand und Kohle elementaren Phosphor aus und oxydieren ihn zu Phosphorsäure. Das deutsche Rhenaniaphosphat ist ein zitratlösliches Sinterprodukt aus Phosphorit, Sand und Soda.

Aufschluß der natürlichen Kalkphosphate auf biochemischem Wege. Von verschiedenen Seiten sind Versuche unternommen worden, das Phosphat mit schwächeren Hilfsmitteln auf

biochemischem Wege zu zersetzen. Das Biophosphat von Carpzow wurde oben erwähnt. Ganssen hofft

einen löslichen Dünger dadurch zu erzielen, daß er Phosphat mit Humussäurematerial und mit Kieselsäureguss zusammenbringt¹⁾, es würde dies in Rußland ausführten Versuchen entsprechen, Rohphosphat durch Kompostieren mit Torf teilweise aufzuschließen. Einen noch einfacheren Weg beschreiten diejenigen, die feinstgemahlene nordafrikanische weicherdige Rohphosphate als Düngemittel anbieten. In Deutschland sind derartige Phosphatmehle zum Gebrauch auf sauren Hochmoorböden zugelassen (Moorphosphat), weil sie sich hier als billige Dünger bewährt haben. Auf den gewöhnlichen mineralischen Ackerböden, deren chemische Reaktion etwa zwischen den Zahlen p_H 5—8 liegt, ist die Wirkung dieser Mehle viel zu langsam, selbst wenn sie wie in Frankreich geschehen im elektrostatischen Feld nach Cottrell kolloid fein niedergeschlagen werden.

Aufschluß durch kolloidfeine Vermahlung. Der Gedanke, durch nasse Vermahlung zum Zustand der kolloidfeinen hydratisierten Phosphatmoleküle zu

gelangen, ist von Plauson²⁾ aufgegriffen worden, dem

das Verdienst zukommt, ein neues Mahlprinzip versucht zu haben. Die stündliche Leistung seiner nicht kontinuierlich arbeitenden Kolloidmühle war indessen viel zu gering, um Massenprodukte, wie es die Düngemittel sind, herstellen zu können. In einem ebenfalls nassen Mahlverfahren legte deshalb de Haen³⁾ den Schwerpunkt nicht auf die Mühle mit hoher Tourenzahl, sondern auf das Mitvermahlen von kolloiden Naturprodukten, die als Schutzkolloid den hochdispernen Zustand des Phosphates aufrecht erhalten sollen. Die drei Komponenten Rohphosphat, Humuskohle und Wasser werden in Kugelrohrmühlen in kontinuierlichem Betrieb vermahlen. Der Humusstoff dient als Stabilisator, soll aber auch dank seines Humussäuregehaltes eine lösende Wirkung auf das Phosphat ausüben. Fundstellen gibt es in Deutschland an mehreren Orten, im Kreise Crossen a. d. O. (Wellmitz), bei Kassel, im südlichen Hannover und bei Köln. Das de Haen-

¹⁾ D.R.P. 378535.

²⁾ D.R.P. 372565.

³⁾ D.R.P. 435799.

Phosphat ist nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen. Günstige Ergebnisse bei Felddüngungsversuchen liegen vor, andererseits lassen sich auch Bedenken geltend machen. Das Molekül des dreibasischen Kalkphosphates wird offenbar nicht verändert, denn die Löslichkeit des Produktes in Zitronensäurelösung erfährt keine Zunahme. Es fehlt ein chemischer Maßstab für die Bewertung, man müßte sich also mit Feststellungen am Flockungsmesser begnügen oder versuchen, mit der Lösungsgeschwindigkeit in irgendeinem Mittel zu arbeiten.

Kolloide Kieselsäure. Die den größten Teil der Bodensubstanz ausmachende Kieselsäure hat neuérdings besondere Beachtung gefunden, seitdem von einem hervorragenden Agrikulturchemiker,

Prof. Lemmermann, die Anregung gegeben wurde, kolloide Kieselsäure als Zusatz zu den Phosphorsäuredüngemitteln Superphosphat und Thomasmehl zu benutzen¹⁾. Nicht in dem Sinne, daß Kieselsäure den Nährstoff Phosphorsäure in der Pflanze vertreten könnte, sondern daß sie in irgendeiner noch nicht erforschten Weise den Eintritt der Phosphorsäure mit der Bodenflüssigkeit in die Zellhaut und das Plasma der Wurzel erleichtert. Vielleicht erhöht die Gegenwart der kolloiden Kieselsäurelösung die Zersetzung der Phosphatsubstanz durch Absorption des Kalkbestandteiles oder das Kolloid absorbiert OH-Ionen. Vielleicht beseitigt die Kieselsäure nur Hemmungen in der Phosphorsäureaufnahme, macht sie beweglicher. Für die Düngerpraxis würde sich die Nutzanwendung ergeben, daß in einem schwach phosphathaltigen Boden eine Kieselsäurebeigabe das Element Phosphor mobilisiert. Um so eher wird dann allerdings die Erschöpfung des Bodens eintreten und der Raubbau müßte schließlich doch durch hohe Phosphatgaben ergänzt werden. Auch bei diesem Verfahren scheitert vorläufig die praktische Verwertung an dem hohen Preis der auf chemischem Wege herzustellenden Kolloidkieselsäure, die nach Lemmermann durch amorphe Kieselsäure (Kieselgur) nicht ersetzbar ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Verfahren der Asahi Glass Company Ltd. in Tokio (Japan)²⁾, bei welchem die Wirkung von Düngemitteln durch Beigabe von kolloidalem Magnesiumsilikat gesteigert wird. Man hatte beobachtet, daß gewisse Böden in Japan ihre Fruchtbarkeit einem natürlichen Gehalt an diesem Silikat verdanken und man hat daraufhin ein künstliches Präparat hergestellt. Erstaunlich ist bei den mitgeteilten Versuchen, daß so geringe Mengen wie $3\frac{1}{2}$ kg auf den Hektar auf Frühreife und Ertrag deutlichen Einfluß ausüben. Man könnte es nur mit katalytischer Wirkung erklären.

Entwicklung der Kolloidchemie in der Düngerindustrie. Der Anwendung der Kolloidchemie steht, wie die Übersicht zeigte, auch auf dem Gebiet der Bodendüngung und der Düngerindustrie ein weites Feld

offen, einmal um die verwickelten Vorgänge bei der Assimilierung der Nährstoffe zu erklären, andererseits um bei der industriellen Gewinnung von Düngemitteln Dienste zu leisten. Alle technischen Hilfsmittel der Kolloidchemie, Fällung, Vermahlung, Flotation, sind bei diesem Zweig der Industrie verwertbar. Als Beispiel mag hier noch angeführt sein, daß in den Phosphatdistrikten in Florida und Tennessee heute bereits mit dem Wasser-Öl-Luft-Emulsionsgemisch Phosphat vom tauben Muttergestein getrennt wird. Bei allen Aufgaben, welche die Agrikulturchemie in Zukunft zu lösen haben wird, u. a. bei der Klärung der Frage, welche Rolle seltenere Elemente wie Schwefel, Jod, Titan, Bor u. a. m. im Ackerboden übernehmen, wird die Betrachtung von der kolloidchemischen Seite aus mitzusprechen haben.

¹⁾ D.R.P. 384576.

²⁾ D.R.P. 506938 und 508170.

Einzelausgaben *R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie*

Teil 1. 92 Seiten mit 18 Abbildungen. Preis RM. 6.—

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe von Dr.-Ing., Dr. phil. Josef Reitstötter-Berlin-Steglitz
Einleitung — Allgemeine Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen — Spezielle Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe.

Adsorptions-(Entfärbungs-)mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle) von Dr.-Ing. Paul Mautner-Konstanz (Baden)
Allgemeines über Adsorptionsmittel — Herstellung der Adsorptionsmittel — Verwendung der Adsorptionsmittel — Die Bewertung der Adsorptionsmittel.

Aktive Kohle von Prof. Dr. Werner Mecklenburg-Moskau
Herstellung — Anwendung — Prüfung.

Die Seifen von Arthur Imhausen und Dr. Werner Porsch-Witten
Allgemeiner Teil — Spezieller Teil: 1. Hartseifen — 2. Schmierseifen — 3. Seifenpulver — 4. Spezialseifen.

Putzmittel von Dr. phil. Carl Lüdecke-Berlin-Steglitz
Allgemeines — Schuhwichse — Schuhcremes und Bohnermassen — Poliertinten — Sonstige Putzmittel.

Schmiermittel von Dr. Egon Eichwald-Amsterdam
Der Schmierfilm — Kapillare Eigenschaften der Schmierstoffe — Kolloide Schmierstoffe — Konsistente Fette.

Teil 2. 212 Seiten mit 140 Abbildungen und 4 Kurven. Preis RM. 16.—

Textilindustrie von Dr. Rudolf Auerbach-Berlin

Die Fasern — Allgemeines — Wolle — Seide — Baumwolle — Die Kunstseiden — Die Farbstoffe — Färben — Anorganische Pigmentfarben auf pflanzlichen Fasern — Paraindolinrot auf pflanzlichen Fasern — Anilinschwarz auf pflanzlichen Fasern — Naphthol AS auf pflanzlichen Fasern — Substantive Baumwollfärbung — Kupenfarbstoffe auf pflanzlichen Fasern — Thioindigo- und Schwefelfarbstoffe auf pflanzlichen Fasern — Säure und substantive Farben auf tierischen Fasern — Chromierungsfarbstoffe auf Wolle.

Kunstseide von Dr. O. Faust-Berlin

Allgemeines — Wissenschaftlicher Teil — Die Spinnlösung, der Spinnvorgang, Querschnittsbildung — Faserstruktur, Glanz, Festigkeit — Titer, Spinnpumpen, Festigkeits- und Dehnbarkeits-Untersuchung, Färbigkeit — Quellungsvorgänge und Quellungsanalyse — Chemische Untersuchungen von Kunstseide — Kunstseide im ultravioletten Licht — Technischer Teil — Rohstoffe — Filtration — Spinnapparatur — Spezieller Teil — Das Nitrozelluloseverfahren — Das Azetylzelluloseverfahren — Das Zelluloseätherverfahren — Das Kuperoxidammoniumverfahren — Das Viskoseverfahren — Literatur über Kunstseide.

Papier von Prof. Dr. C. G. Schwalbe-Eberswalde

Die Herstellung der Faserstoffe — Die Verarbeitung der Faserstoffe zu Papierfaserbrei — Die Papierblatt-Bildung — Papiersorten — Eigenschaften und Prüfung der Papiere.

Holz-Imprägnierung von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin

Emulsionen der Holzkonservierung — Teerölemulsionen und ihre Anwendung — Beschaffenheit des Imprägnieröls — Fabrikationsgang der Rüping-Spar-Imprägnierung.

Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe von Dr. Ernst Stern-Berlin

Ziele und Grenzen der kolloidchemischen Betrachtungsweise — Einige grundlegende Prinzipien — Kolloidchemische Untersuchungsmethoden in Anwendung auf Farbenbindemittel und Farben — Die währigen reversiblen Bindemittel — Die währig irreversiblen Bindemittel — Die nicht währigen reversiblen Bindemittel — Die nicht währigen irreversiblen Bindemittel — Die Kolloidchemie der Körperfärbung (Pigmente) und der angeriebenen Farben.

(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 5.40)

Tinten von Dr.-Ing. W. Leonhardi-Dresden

Geschichte und Gruppierung — Vergleiche der Schreibwirkungen auf Grund der verschiedenen chemischen Struktur.

Teil 3. 126 Seiten mit 52 Abbildungen. Preis RM. 8.—

Leim und Gelatine von Prof. Dr. E. Sauer-Stuttgart

Chemisches — Kolloidchemische Eigenschaften des Glutins — Glutin bei Gegenwart von Elektrolyten — Fabrikation des Hautleims — Der Siedeprozess — Herstellung des Knochenleims nach dem Dämpfverfahren — Fabrikation der Gelatine — Prüfung von Leim und Gelatine.

Klebstoffe und Kitte von Dr. phil. Otto Rammstedt-Chemnitz

Theorie des Klebens und der Klebstoffe — Die natürlichen Klebstoffe — Die künstlichen Klebstoffe — Pflanzenleime bzw. Kaltleime.

Gerberei von Prof. Dr. Otto Gerngross-Berlin

Einführung — Die Wasserwerkstatt — Die Gerbung — Vegetabilische Gerbung — Formaldehyd- und Chinongerbung — Mineralsche Gerbungen — Allgemeines. Kieselstäre- und Eisengerbung — Die Chromgerbung und ihre Durchführung — Gesetzmäßigkeiten und Theorie der Chromgerbung — Das Fett, Schmieren und Fettlücken, das Färben, Apprelieren und Zurichten der Häute.

Teil 4. 156 Seiten mit 64 Abbildungen und 1 Tafel. RM. 10.—

Plastizität und Plastizierung von Josef Obrist-Brunn

Begriff und Charakteristik der Plastizität — Plastometrie — Ursachen der Plastizität — Verfestigung und Entfestigung — Plastizierung.

Plastische Massen von Ing. Otto Manfred-Berlin

Allgemeines — Proteinoplaste — Plastische Massen aus Pflanzenweiß — Plastische Massen aus Elweißstoffen animalischer Natur — Kaseinkunsthorn — Mischen — Plastizieren — Härteln bzw. Gerben — Kunsthärze — Zellstoffmassen — Physikal. Methoden zur Wertbestimmung plastischer Massen.

Kautschuk von Prof. Dr. E. A. Hauser-Frankfurt a. M.

Historisches — Die Herkunft des Kautschuks — Die Gewinnung des Kautschuks — Latex — Konstitution des Kautschuks — Verarbeitung des Latex zu Rohkautschuk — Vorbereitung des Rohkautschuks für die Weiterverarbeitung — Zersetzungsvorfahren — Latexkonzentration — Das Mastizieren — Die Theorie der Mastikation — Die Vulkanisation — Weichgummimärkte — Patentgummimärkte — Schwammgummiherstellung — Bereifung — Tauch- und Streichwaren — Hartgummifabrikation — Die industrielle Verwendung von Latex bzw. von Latexkonzentraten — Die Anwendung von Kautschuk in der Kabelindustrie.

Elektrotechnische Isolierstoffe von Dr. Hans Stäger-Baden (Schweiz)

Allgemeines — Elektrische Festigkeitslehre — Gasförmige Stoffe — Flüssige Stoffe — Feste Stoffe — Mineralöle — Faserstoffe — Feuchtigkeitsgehalt — Schellack — Kunsthärze — Isolierlacke — Compounds-Ausgussmassen — Kitte.

Asphalte und Teere von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin

Einleitung und Allgemeine Eigenschaften — Verwendung in der Technik — Die Viskosität der bituminösen Baustoffe — Die Rolle des verkittenen Gesteins — Dachpappen.

Teil 5. 110 Seiten mit 33 Abbildungen. Preis RM. 7.—

Keramik von Dr. H. Kohl-Vordamm

Allgemeine Keramik — Rohstoffe — Einteilung der Tonwaren — Die Aufbereitung der keramischen Massen und ihre Prüfung — Die Formgebung — Das Trocknen — Das Brennen — Glasuren — Farben — Spezielle Keramik — Ziegel und Baukeramiken — Feuerfeste Erzeugnisse — Töpfereierzeugnisse — Steinzeug — Steinzeug — Porzellan.

(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 4.—)

Portlandzement von Dr. G. Frenkel-Berlin

Kolloidchemie des Portlandzements — Die kolloidchemischen Eigenschaften — Fabrikationsgang — Chemie der Fabrikation — Korngröße — Chemie des Abbindens und Erhärten — Haltbarkeit des Zements.

Gips von Dr.-Ing. Paul Neuschul-Prag.

Glas von Dr. Raph. Ed. Liesegang-Frankfurt a. M.

Der Glaszustand — Teichengröße der Rohstoffe und in der Schmelze — Kühlung und Härtung — Entgasungen — Opal und Milchglas — Mattfützung und Politur — Zerbrechen und Zerschneiden von Glas — Das Färben der Gläser — Viskosität — Gase und Wasser im Glas.

(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 4.—)

Teil 6. 116 Seiten mit 39 Abbildungen. Preis RM. 8.—

Wasser und Abwasser von Dr. Sierp-Essen

Grundwasser — Oberflächenwasser — Allgemeine Eigenschaften des Wassers — Trink- und Brauchwasser — Mineralwasser — Chlorung des Wassers — Entfärbung des Wassers — Entfärbung des Wassers — Entfärbung — Entfernung und Entmanganung — Abwasser — Bestimmung der Kolloide im Wasser — Reinigung der häuslichen Abwässer — Reinigung industrieller Abwässer.

Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie von Dr. Rudolf Koetschau-Hamburg

Allgemeine Grundlagen — Erdölémulsionen — Technische Emulsionszerstörung — Zerstörung von Rohölémulsionen — Zerstörung und Vermeidung von Mineralölémulsionen im Raffinationsprozeß.

Elektroosmose von Dr. Erwin Mayer-Berlin

Gesetze und Theorien — Nutzanwendung — Elektrische Gasreinigung.

Teil 7. 96 Seiten mit 2 Abbildungen. Preis RM. 6.—

Molkereiprodukte von D. Sc. William Clayton-London

Kolloindatur der Milch — Milchschaum — Rahm — Butter — Margarine — Käse.

Lipoide von Dr. Bruno Rewald-Hamburg

Einteilung — Vorkommen — Allgemeine Eigenschaften — Darstellung — Anwendung — Herstellung der Emulsionen — Verwendung der Fettémulsionen in der Leder-, Textil- und Margarineindustrie — Phosphatide in der Schokoladen-, Teigwarenindustrie, in der Bäckerei, in der pharmazeut. Industrie — Phosphatide als Schädlingsbekämpfungsmittel — Phosphatide als Wurstbindemittel.

Zuckerindustrie von Erich Gundermann-Gronau (Hann.)

Einleitung — Auslaugen der Schnitzel — Koagulation der Kolloide — Scheidung — Physikal. Vorgänge der Saturation — Oberflächenspannung — Filtration — SO₄-Saturation des Dünnsaftes — Eindampfen des Saftes — Kristallköchen — Aktivkohlefiltration — Melasse.

Mehl und Brot von Dr. E. Berliner-Frankfurt a. M.

Einleitung — Die Mehlbereitung — Die Teigbereitung — Einzelbestandteile des Mehles — Kolloidchemie von Gladin und Glutenin — Die Rolle der Lipoide im Teige — Die Brotbereitung — Schlussbetrachtung.

Bierbrauerei und Kolloidchemie von Fritz Emslander-Regensburg

Wissenschaftliches — Mälzerei — Sudhaus — Gärung — Lagerung — Haltbarkeit — Vollmundig- und Schaumhaltigkeit — Nährwert — Bier als Diagnosistikum.

Pflanzenschutz von Dr. A. Chwala-Wien

Gruppeneinteilung — Warum ist die kolloidchemische Betrachtungsweise für die Pflanzenschutzmittel und für den praktischen Pflanzenschutz von Bedeutung? — Besprechung der kolloidchemischen Beziehungen bei den einzelnen Gruppen (Allgemeines) — Arsenpräparate — Verbindungen des Bariums — Kieselsäurewasserstoffsaure — des Kupfers — des Quecksilbers — Schwefel — Cyanverbindungen — Nikotin — Pyrethrum — Mineralöl- und Teerpräparate — Schutzkolloide, Sulfen, Netz- und Haftmittel — Chemische und Dispersoid-Analyse — Schwebefähigkeit — Dispersoidanalytische Filtration — Mikro-photographische Aufnahmen — Benetzungsfähigkeit — Haftfähigkeit — Stabilität — Ladungssinn — Schlussbemerkung.

Düngemittel von A. Retter, Dipl. Chemiker, Hamburg.

Einleitung — Kolloidchemische Eigenschaften des Ackerbodens — Ziele der Bearbeitung des Bodens — Humusbildung in der Natur — Unentbehrlichkeit der mineralischen Düngesalze — Aufschluß der natürlichen Kalkphosphate auf biochemischem Wege — Aufschluß durch kolloidfreie Vermahlung — Kolloide Kieselsäure als Düngestoff — Entwicklung der Kolloidchemie in der Düngewissenschaft.

Teil 8. 104 Seiten mit 33 Abbildungen. Preis RM. 7.—

Metallurgie von Prof. Dr. F. Sauerwald-Breslau

Flüssige Metalle und Legierungen — Feste Metalle und Legierungen — Die Unterteilung in kompakte metallischen Körper, die aus einem Kristallitenkonglomerat bestehen — Die plastische Verformung metallischer Körper — Die mit Änderung der Unterteilung verbundenen Wärmebehandlungen metallischer Körper.

Flotation von Dr. Erwin Ed. Mayer-Berlin

Einleitung — Erzaufbereitung — Wesen der Flotation — Beschreibung — Geschichte — Theorie — Die Praxis der Flotation — Zerkleinerung — Trübezusammensetzung und Einfluß des Wassers — Flotationsreagenzien — Reagenzienmenge — Luftverteilung — Entwässerung und Trocknung der Konzentrate — Beschreibung einiger wichtiger Flotationsapparate — Rührwerks- und Agitationsapparate — Druckluft-Flotationsapparate — Kombinierte Agitations- und Druckluftapparate — Selektive Flotation — Flotation oxydischer Erze — Anwendung der Flotation — Kohlenflotation.

Photographie von Dr. Raph. Ed. Liesegang

Die lichtempfindlichen Schichten — Das latente Bild — Entwicklung — Auskopier-Verfahren — Photographiche Geräteverfahren.