

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 21 (1930)  
**Heft:** 1-2

**Artikel:** Ueber das Wesen und die Verhinderung des Altwerdens der Brotkrume  
**Autor:** Schweizer, Ch. / Werder, J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983916>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 23.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10. —; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang  
Suisse fr. 10. —; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année.  
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

---

BAND XXI

1930

HEFT 1/2

---

### Ueber das Wesen und die Verhinderung des Altwerdens der Brotkrume.

Von Dr. CH. SCHWEIZER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Dr. J. Werder.)

---

#### 1. Allgemeines über das Altern der kolloidalen Strukturen.

Die **Definition der kolloidalen Struktur** hat schon verschiedene Wandlungen durchgemacht.

Zuerst glaubte Graham<sup>1)</sup>, überhaupt einen Unterschied zwischen *Kolloiden* und *Kristalloiden* machen zu können. Man hat dann aber gefunden, dass z. B. einerseits das ausgesprochen als Kristalloid angesehene Natriumchlorid in Alkohol nur eine Suspension zu bilden vermag, während andererseits Sörensen das typisch kolloidale Ovalbumin nach entsprechender Reinigung auch in kristallisiertem Zustande erhalten hat. Auch die anderen von Graham angeführten Merkmale können nicht mehr als spezifisch angesehen werden, seitdem man erkannt hat, dass auch Kolloide ein gewisses Diffusionsvermögen aufweisen können, während es andererseits kristalline Körper gibt, die sehr langsam diffundieren. Naturgemäss liegen die Verhältnisse bei der Dialyse ähnlich. Graham hat ferner geglaubt, dass das Altern und Reifen durch progressive Koagulation für den kolloidalen Zustand spezifisch sei. Diese Erscheinungen treten aber z. B. bei Lösungen von Albumin und Gelatine nicht auf.

---

<sup>1)</sup> Phil. Trans., 1, 183 (1861).

Die Kolloidwissenschaft kann also nicht die Lehre von den Eigenschaften einer speziellen Gruppe von Stoffen sein. Wo. Ostwald<sup>2)</sup> bezeichnete sie deshalb als die Lehre von einem physikalisch-chemischen Zustande, den grundsätzlich alle Stoffe zeigen können. Sie würde also der Kristallographie entsprechen, die sich auch mit einem bestimmten physikalischen Zustand der Stoffe beschäftigt. Danach hätten wir einen *kolloidalen* und einen *kristalloiden Zustand* zu unterscheiden.

Loeb hat dann aber gezeigt, dass auch diese Unterscheidung nicht zutreffend ist, und dass wir vielmehr von *kolloidalen* und *kristalloiden Eigenschaften* sprechen sollten. Aus seinen Arbeiten geht nämlich hervor, dass die Kolloide im Gegensatz zu den früheren Ansichten die meisten Eigenschaften mit den Kristalloiden gemeinsam haben.

So hat man z. B. angenommen, dass die Eiweisssubstanzen sich mit anderen Stoffen nur durch Adsorption in unbestimmten Proportionen verbinden. Wenn man aber die Wasserstoffionenkonzentration der Eiweisslösungen und Eiweissgele berücksichtigt, so kann man nach Loeb<sup>3)</sup> feststellen, dass sich die Proteine ebenso wie die Aminosäuren als amphotere Elektrolyte verhalten und sich nach den Gesetzen der klassischen Chemie z. B. mit Säuren und Basen umsetzen und dissoziierbare Salze ergeben. Es ist deshalb naheliegend, dass die Eigenschaften, welche von der Elektronenstruktur abhängen (z. B. Löslichkeit, die allen Lösungen gemeinschaftliche gewöhnliche Viskosität, Oberflächenspannung), von den Elektrolyten in gleicher Weise beeinflusst werden, wie dies bei den Kristalloiden der Fall ist. (So kann auch die Hofmeister'sche Ionenreihe nicht weiterhin zu recht bestehen; sie wurde zu einer Zeit aufgestellt, da man den Begriff der Wasserstoffionenkonzentration noch nicht kannte.)

Während sich also die Proteine im allgemeinen wie Kristalloide verhalten, glaubt Loeb, dennoch eine spezifisch kolloidale Eigenschaft gefunden zu haben, die dann zur Geltung kommt, wenn sich der Diffusion der grossen Ionen einer Eiweisslösung ein Hindernis in den Weg stellt, das für die kleinen Ionen leicht durchlässig ist. Befindet sich auf der einen Seite einer semipermeablen Membran eine Lösung von Kolloidionen, so werden beim Dialyserversuch die Kolloide auf dieser Seite zurückgehalten und das Gleichgewicht der dialysablen Kristalloidionen verschiebt sich derart, dass das Kolloid die gleich geladenen Ionen durch die Membran abstösst, die entgegengesetzt geladenen anzieht. Daher ist die Summe der einen Ionenart (z. B. Anionen) auf jeder Seite gleich, während die Summe der anderen Ionenart (z. B. Kationen) auf der kolloidhaltigen Seite grösser ist. Es hat sich ein sogenanntes Donnan-Gleich-

<sup>2)</sup> Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden u. Leipzig, 1920.

<sup>3)</sup> Les Protéines. Paris, 1924.



gewicht gebildet, welches also dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gesamtkonzentration an diffundierbaren kristalloiden Ionen auf der Seite der Eiweisslösung oder des Eiweissgeles höher ist, als auf der Seite der wässerigen eiweissfreien Lösung.

Dieser Konzentrationsunterschied bedingt nun nach Loeb<sup>4)</sup> die folgenden spezifisch kolloidalen Eigenschaften:

1. Membranpotential (= Potentialdifferenz zwischen einer eiweisshaltigen und einer eiweissfreien wässerigen Lösung, die durch eine semipermeable Membran getrennt sind);

2. Osmotischer Druck (an der Steighöhe gemessen);

3. Quellung (mit der Volumenmethode bestimmt);

4. Viskosität, die durch Quellung der submikroskopischen Teilchen bedingt und viel bedeutender ist, als die allen Flüssigkeiten gemeinschaftliche gewöhnliche Viskosität, welche letztere folglich vernachlässigt werden kann (Bestimmung in einem Ausflussviskosimeter).

Da die Bildung eines Donnan-Gleichgewichtes nur mit ionisierten Proteinen eintritt, so ist leicht vorauszusehen, dass die von demselben abhängigen erwähnten vier Eigenschaften beim isoelektrischen Punkt ein Minimum aufweisen. Ausserhalb seines isoelektrischen Punktes ist das Eiweiss bekanntlich dissoziiert und gehört dann zu den sogenannten Kolloidelektrolyten. Der Zusammenhang der vier aufgezählten Grössen geht auch daraus hervor, dass sie durch Elektrolyte in gleichem Sinne beeinflusst werden. Mit steigenden Mengen von Säuren und Alkalien beobachtet man zuerst ein Ansteigen bis zu einem gewissen Maximum, worauf diese Eigenschaften wieder abnehmen, während durch Zusatz von Neutralsalzen nur eine Abnahme dieser vier Grössen stattfindet. Dieser Einfluss der Elektrolyte steigt mit der Valenz des Ions, welches eine dem Proteinion entgegengesetzte Ladung hat. Während für die erwähnten kolloidalen Eigenschaften aber die Valenz und die Ladung des Ions allein ausschlaggebend sind, spielt bei den gewöhnlichen kristalloiden Eigenschaften (z. B. Löslichkeit, gewöhnliche Viskosität, Oberflächenspannung) auch die Natur des Ions eine Rolle.

Bei der Entstehung eines Donnan-Gleichgewichtes braucht es sich aber nach Liesegang<sup>5)</sup> nicht unbedingt um ein Kolloid zu handeln. Auch ein Kristalloid, dessen eines Ion die Membran nicht zu durchdringen vermöchte, könnte die gleichen Bedingungen schaffen. Dieser Ansicht schliesst sich auch A. Lumière<sup>6)</sup> an, welcher ausserdem zeigt, dass gewisse Kolloide im Gegensatz zu den ionisierten Eiweisstoffen, mit welchen Loeb ausschliesslich arbeitete, keine Veranlassung zur Bildung

<sup>4)</sup> La Théorie des Phénomènes Colloïdaux. Paris, 1925.

<sup>5)</sup> Kolloidchemie 1914—1922. Dresden u. Leipzig, 1922.

<sup>6)</sup> La Vie, la Maladie et la Mort. Paris, 1928. Vgl. Chim. et Ind., **21**, 223 (1929).



eines Donnan-Gleichgewichtes geben. Die Herleitung der kolloidalen Eigenschaften aus dem Donnan-Gleichgewicht ist also nicht allgemein zulässig.

Lumière kommt zu dem Schluss, dass es überhaupt keine allgemein gültige kolloidale Eigenschaften gibt und dass man eher von einer *kolloidalen Struktur* sprechen sollte. Allerdings sind auch hier wieder zwei Arten zu unterscheiden:

1. Kolloidale Systeme mit molekularer Struktur, deren disperse Phase aus einzelnen Molekülen gebildet ist, die sich in echter Lösung befinden. Sie setzen sich mit Chemikalien in stöchiometrischen Verhältnissen um und unterscheiden sich auch sonst von kristalloiden Systemen nur durch die Grösse und Komplexität ihrer Moleküle. Aus Versuchen mit synthetisch hergestellten und somit von Verunreinigungen freien Modellen von polymeren Reihen will Staudinger<sup>7)</sup> schliessen, dass die natürlichen Molekularkolloide aus langen Molekeln aufgebaut sind und dementsprechend nur in einer Richtung kolloidale Dimension, in der anderen dagegen niedermolekulare Dimension haben. Er vergleicht sie mit langen Glasfäden, welche mit zunehmender Länge immer zerbrechlicher werden. Sie zerfallen bei Temperaturerhöhung sehr leicht in einzelne Bruchstücke (Verkracken), was sich durch irreversible Abnahme der Viskosität bemerkbar machen soll. In den Kristallen sollen diese Molekeln zu Bündeln vereinigt sein und so eine höhere Widerstandskraft aufweisen. Trotzdem sie also in einer Richtung nur niedermolekulare Dimension besitzen, sollen sie dennoch nicht dialysierbar sein und Lösungen von hoher Viskosität ergeben. Die Molekelkolloide sind Kolloidteilchen von ganz anderem Bau, als die bisher meist untersuchten, ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen der Mizellkolloide der anorganischen Chemie. Die hochpolymeren Molekelkolloide sind nicht eine zufällige Verteilungsform; bei ihnen ist eine niedermolekulare Verteilung nicht möglich, da ja das Kolloidteilchen mit der Molekel identisch ist. Allerdings müssen einige Begriffe, die auf die niedermolekularen Verbindungen Anwendung finden, abgeändert werden. So versteht man bei den niedermolekularen flüchtigen und löslichen organischen Verbindungen unter einer Molekel die kleinste Einheit, die im Gaszustand oder in Lösung vorhanden ist. In dieser Molekel sind alle Atome durch normale Kovalenzen gebunden. In einem organischen Stoff, der nur in festem Zustand bekannt ist, kann man dagegen die kinetische Definition der Molekel nicht verwenden, wohl aber als Molekel die Summe aller Atome bezeichnen, die durch normale Kovalenzen gebunden sind. Weiter liegen bei höherpolymeren Produkten nicht einheitliche Stoffe vor, derart, dass alle Molekeln gleiche Grösse haben, sondern bei der Aneinanderkettung einzelner

<sup>7)</sup> Helv., 12, 1183 (1929).

Grundmolekeln entstehen Molekeln, die sich durch ihre Länge unterscheiden, sonst aber den gleichen Bau besitzen. Da man bei homologen Reihen oft die Erfahrung macht, dass mit steigendem Molekulargewicht die Löslichkeit der Stoffe geringer wird, vermutet Staudinger, dass auch bei anderen organischen Verbindungen ähnlich wie bei fettsauren Salzen von einer gewissen Grösse der Molekeln ab abnormale Verhältnisse eintreten, so dass die normale Löslichkeit in die Kolloidlöslichkeit übergeht. Dass die gelösten Teilchen wirklich Molekeln und nicht Mizellen sind, konnte Staudinger dadurch zeigen, dass die relative Viskosität der Lösung auch bei verschiedenen Temperaturen sich nicht ändert. Bei Temperatursteigerung müsste die Grösse von Mizellen bzw. Assoziationen verändert werden, und dies müsste in einer Verkleinerung der relativen Viskosität bei höherer Temperatur zum Ausdruck kommen. Demnach sind auch Makromolekeln löslich. Der grosse Unterschied in der Löslichkeit hochmolekularer Verbindungen beruht darauf, dass die zwischenmolekularen Kräfte je nach dem Bau der Molekeln eine ganz verschiedene Grösse haben. In diese Gruppe der kolloidalen Systeme mit molekularer Struktur scheinen sowohl unlösliche Verbindungen, wie Zellulose, Hornsubstanz, als auch kolloidlösliche, wie Eiweisstoffe des Protoplasmas, Enzyme und weiter Stärke und Kautschuk zu gehören.

2. Kolloidale Systeme mit mizellarer Struktur, deren disperse Phase aus unregelmässigen Molekülaggregaten, die von einer dünnen Schicht einer fremden Substanz (Verunreinigung, Schutzkolloid) umgeben sind, besteht und der Mizelle von Nägeli<sup>8)</sup> entspricht. Die perigranuläre Schicht und ihre Ladung, welche die einzelnen Mizellen voneinander abstösst und auf diese Weise in Suspension hält, d. h. eine Pseudolösung veranlasst, verhindert auch die Einwirkung chemischer Agenzien. Diese Immunität der Mizelle dient Lumière zur Erklärung der Nichtfärbbarkeit lebender Zellen, der Unveränderlichkeit der Zusammensetzung lebender Organismen, der schlechten Verdaulichkeit frischen Fleisches und der Notwendigkeit einer Ausflockung der Eiweissnahrungsmittel vor ihrer Verdauung. Damit eine Reaktion eintreten kann, muss die perigranuläre Schicht zuerst abgesättigt werden, was eben mit einer Ausflockung und somit Zerstörung der mizellaren Struktur verbunden ist. Für diese Ausflockung werden nur sehr geringe Mengen von Reagenzien benötigt, die in keinem stöchiometrischen Verhältnis zur Gesamtmasse des Niederschlages stehen, da ja nur die erwähnte Schicht zerstört werden muss. Die Ausflockung tritt bei einer gewissen Konzentration plötzlich ein, d. h. in dem Moment, in welchem die ganze perigranuläre Schicht unwirksam geworden ist. Aus diesen Tatsachen zieht Lumière interessante Schlüsse auf die Erscheinung der Inkubationsdauer und das darauffol-

<sup>8)</sup> A. Frey, Die Mizellartheorie von Nägeli. Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 227.

gende plötzliche Ausbrechen der Infektionskrankheiten, auch dienen sie ihm zur Erklärung der Wirkung minimaler Dosen bei gewissen Reaktionen des Organismus, wie z. B. der Anaphylaxie. Die mizellare Struktur soll sich sowohl bei künstlichen Kolloiden als auch bei Bestandteilen von Körperflüssigkeiten, des Protoplasmas und des Zellkerns finden.

Hier möchten wir noch eine Ansicht Wiegners<sup>8a)</sup> einflechten, wonach man zwischen Solen zu unterscheiden hat, deren Existenz entweder auf die Hydratation oder Solvatation der dispersen Phase, wodurch die Teilchen von Hüllen des Dispersionsmittels umgeben sind («solvatokratische» Systeme), oder auf die elektrische Ladung dieser Teilchen («elektrokratische» Systeme) zurückzuführen ist. Im allgemeinen werden die solvatokratischen Systeme wohl den kolloidalen Systemen mit molekularer Struktur, die elektrokratischen denjenigen mit mizellarer Struktur entsprechen.

Die molekularen und mizellaren kolloidalen Systeme von Lumière haben also im allgemeinen gerade umgekehrte Eigenschaften; nur in der Grösse ihrer dispersen Phase scheinen sie ein gemeinsames Merkmal zu besitzen. Nun unterscheiden sich diese beiden Klassen aber auch noch in Bezug auf die **Alterserscheinungen**.

Man nimmt an, dass, wenn zufälliger Weise zwei Mizellen eines mizellaren Systems infolge ihrer Brown'schen Bewegung mit einer Kraft zusammenstossen, welche die elektrische Abstossung zu überwinden vermag, die Kohesionskraft die beiden Mizellen dann zu einer einzigen, grösseren Mizelle verbindet. Auf diese Weise sollen sich die kolloidalen Systeme mit mizellarer Struktur unaufhaltsam verändern, ohne dass sie wieder zu ihrem ursprünglichen Zustand zurückkehren. Die Mizellen vergrössern sich fortwährend, bis sie so gross sind, dass *Ausflockung* (Koagulation) eintritt und die kolloidale Scheinlösung auf diese Weise zerstört wird. Wiegner (l. c.) weist darauf hin, dass man bei «elektrokratischen» Systemen nach Zsigmondy und v. Smoluchowsky folgende drei Phasen unterscheiden kann:

a) Stabilität, wenn die Teilchen der dispersen Phase über ein bestimmtes kritisches Potential hinaus so hoch aufgeladen sind, dass die Energie der elektrischen Abstossung die Wucht der Brown'schen Bewegung überwiegt;

b) Langsame Koagulation, wenn die Ladung unter das kritische Potential sinkt, wobei ein zunehmender Teil der Zusammenstösse wirksam wird;

c) Rasche Koagulation, wenn die Entladung der Teilchen vollständig ist und die Kraft der Brown'schen Bewegung ungehindert wirken kann.

<sup>8a)</sup> Z. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde, Teil A, 11. 185 (1929).



Wiegner<sup>8b)</sup> zeigt auch, dass der Koagulationsverlauf von der Form der dispersen Teilchen abhängt, indem sowohl die langsame als auch die rasche Koagulation bei typischer Stäbchenform in den ersten Zeiteinheiten schneller verläuft als bei Kugelform. Die Abweichungen von dem von v. Smoluchowski berechneten Koagulationsverlauf für Kugelgestalt erwiesen sich umso grösser, je ausgesprochener die Stäbchengestalt der Ultramikronen.

Die Koagulation der mizellaren Kolloide soll nach Lumière auch das unaufhaltsame Altern der Lebewesen erklären, so dass er den Satz geprägt hat: «L'état colloïdal (micellaire) conditionne la vie; la destruction de cet état colloïdal, c'est-à-dire la floculation, détermine la maladie et finalement la mort.»

In den echten Lösungen der kolloidalen Systeme mit molekularer Struktur sollen sich nach Lumière die Moleküle ebenso wie in einer kristalloiden Lösung in einem konstanten Gleichgewicht befinden und dementsprechend keine Alterserscheinungen zeigen. Nach Bechhold<sup>8c)</sup> scheint aber die allgemeinste Erscheinung des Alterns von solvatokratischen Kolloiden ein *Wasserverlust* zu sein. Derselbe macht sich bei Gelen durch Entquellung (Abnahme des Wassergehaltes mit dem Alter von Organismen), sowie durch Abnahme der Permeabilität und der Elastizität bemerkbar, während bei Solen eine Abnahme der Dispersität, der Viskosität und der Schutzwirkung festzustellen ist.

Bei solvatokratischen Kolloiden hat man im Gegenastz zu den elektrokratischen bisweilen auch eine *Peptisation* (Verkleinerung) der dispersen Phase beobachtet.

Namentlich für das Studium der Gele scheinen die Methoden der modernen Chemie der festen Substanzen vielleicht auch Anhaltspunkte geben zu können. Nach The Svedberg<sup>8d)</sup> hat man denn auch bereits aus Röntgendiagrammen den Schluss gezogen, dass das Altern gewisser Kolloide in einer progressiven *Kristallisation* bestehen könne.

## II. Das Altern der kolloidalen Strukturen des Brotes.

Beim Brot spielen nun **kolloidale Strukturen** eine grosse Rolle. Die Vorgänge bei der Brotbereitung finden wir in dem Buch von Mohs<sup>9)</sup> zusammengestellt.

Er weist darauf hin, dass das *Reifen des Kornes* kolloidchemisch aufgefasst werden kann als eine allmählich fortschreitende Entwässerung der Eiweissole zu den Eiweissgelen. Bei der Loslösung vom Halm ent-

<sup>8b)</sup> Z. physik. Ch., Abt. A, **140**, 1 u. 39 (1929).

<sup>8c)</sup> Die Kolloide in Biologie u. Medizin. Dresden u. Leipzig, 1929.

<sup>8d)</sup> Colloid Chemistry. New York, 1928.

<sup>9)</sup> Mehlchemie. Frankfurt a. M., 1927.

hält das Korn noch 30 % Wasser, das sich bei der Nachreife auf ungefähr 16 % verringert. Dementsprechend gehen die Gele des Gliadins und Glutenins durch Synäresis schliesslich in die Koagele über. Die Ausscheidung dieser beiden Proteine findet in Form eines feinwabigen Netzwerkes statt, das sich beim Reifen mehr und mehr zusammenzieht. Die trocknenden Eiweissstoffe werden hornartig, doch ist das Verschwinden der Wabenstruktur nur ein scheinbares.

Nach der Vermahlung des Kornes zu Mehl findet dann bei der *Teigbereitung*, ebenso wie im nachfolgenden Gärprozess und am Anfang des Backprozesses, in entgegenlaufender Richtung eine Quellung der Koagele zu Gelen statt, welche ja bekanntlich nach Wo. Ostwald die Umkehrung der Synäresis ist. Hierbei wird auch der schwammartige Bau der Kleberproteine unter dem Mikroskop wieder sichtbar. Der Teig scheint im wesentlichen aus einem Gemisch von gequollenen Eiweissstoffen (= Kleber) und ungequollenen Stärketeilchen zu bestehen, denn, wenn man Stärke allein mit der bei der Teigbereitung üblichen Menge Wasser bei normaler Zimmertemperatur verrührt, so erhält man nur eine Aufschlemmung, von der das Wasser durch Filtration ohne weiteres wieder getrennt werden kann. Die Teigbildung scheint also auf der Quellung von Gliadin und Glutenin zu beruhen. Diese Quellung ist allerdings nicht nur von der Menge des vorhandenen Wassers, sondern auch von Elektrolyten, Enzymen, Temperatur, Dextrin, Gummi und Fett abhängig, auch soll die Stärke keine unwesentliche Rolle spielen.

Bei der *Teiggärung* bläht das durch die Hefezellen gebildete Gas den Kleberschwamm langsam auf. Zweimal nach je einer halben Stunde wird der Teig durchgestossen, wodurch die im Teig angesammelte Kohlensäure herausgetrieben und der Hefe frische Luft zugeführt wird. Das Durchstossen bezweckt aber nicht nur das Durchlüften des Teiges. Bekanntlich verlaufen alle Quellungsvorgänge zeitlich, d. h. ein quellbarer Körper erreicht den höchsten Grad der Quellung erst nach einer gewissen Zeit. So gebrauchen die beiden Klebereiweissstoffe des Mehles rund eine Stunde, um das Optimum an Wasser aufzunehmen. Die durch die einsetzende Gärung gezerzten, erstgebildeten Kleberhäutchen können daher nicht den besten Zustand des gequollenen Klebers darstellen. Beim Durchstossen werden nun die starkgespannten, noch unvollkommen durchgebildeten Kleberhäutchen zusammengestossen und dadurch der wieder zusammengeballten Klebermasse die Möglichkeit gegeben, sich von neuem mit grösserer Gleichmässigkeit auszuspannen. Mit der Erreichung des optimalen Quellungsgrades fällt auch die optimale Tätigkeit der Bäckereihefe zusammen. Nun werden die Gebäcke geformt, worauf man sie nochmals einem ungestörten Reifungsprozess überlässt. Jetzt wird die im Teig bereits auf das vollkommenste verteilte Klebermasse gleichmässig gespannt.

Beim *Backen* fängt nun auch die Stärke an zu quellen, sobald die Temperatur etwa  $55^{\circ}$  C. erreicht hat (Verkleisterung). Sie nimmt das hierfür benötigte Wasser dem Kleber weg, weshalb die Quellung der Eiweisstoffe bei der Teigbereitung bis zur äussersten technischen Möglichkeit getrieben werden musste, um nun genügend Wasser zur Verfügung zu haben. Der Kleber verliert also sein Wasser und erleidet schliesslich eine irreversible Hitzekoagulation. An der Oberfläche des in einer Temperatur von  $230^{\circ}$  C. stehenden Gebäckes wurde inzwischen eine stark ausgetrocknete Kruste gebildet, in der die Stärke zu Dextrin abgebaut ist.

Was nun die Krume des *fertigen Brotes* anbetrifft, so besteht sie nach Verschaffelt und Van Teutem<sup>10)</sup> aus einem Kleberskelett, das die verkleisterten Stärkekörner trägt. Dieses Skelett soll sich sehr leicht isolieren lassen, wenn man die Krume einige Tage lang bei  $65^{\circ}$  C. mit Malzextrakt oder mit einer Lösung käuflicher Amylase behandelt. Aber auch mikroskopisch kann man beobachten, dass der Kleber die Stärkekörner zu einem ganzen vereinigt. Ueberall sieht man ihn zwischen den einzelnen Körnern liegen, meist als dünne Streifen, die im optischen Querschnitt als Fäden erscheinen, zuweilen auch als breitere Lamellen. Im Kleber beobachtet man die Hefezellen ziemlich regelmässig verteilt.

Beim **Altern** des Brotes müssen wir zwischen dem Altern der Kruste und demjenigen der Krume unterscheiden.

Nach Katz<sup>11)</sup> beruht das *Altern der Brotkruste* auf einem einfachen physikalischen Vorgang, nämlich der Wasseraufnahme aus der feuchten Krume und der umgebenden Luft durch die stark ausgetrocknete Kruste, wodurch letztere weich und biegsam wird.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim *Altern der Brotkrume*. Schon Boussingault<sup>12)</sup> hat darauf hingewiesen, dass die Erscheinung auch dann auftritt, wenn man die Krume in einem hermetisch schliessenden Raume vor Wasserverlust schützt.

Da der Kleber eine irreversible Hitzekoagulation erlitten hat, ist es wohl angebracht, die beim Altern der Krume auftretenden Veränderungen in erster Linie beim Stärkegel zu suchen. Katz<sup>13)</sup> hat auch mit Kleber, den er in zugeschmolzenem Röhrchen auf Backtemperatur (Wasserbad) erwärmt hatte, keine Veränderungen feststellen können, während mit Stärkekörnern, ebenso wie beim Brot, eine Zunahme der Härte und eine Abnahme des Quellungsvermögens sowie des Gehaltes an löslichen Polysacchariden beobachtet wurde.

<sup>10)</sup> Z. physiol. Ch., **95**, 130 (1915).

<sup>11)</sup> Z. Elektroch., **19**, 663 (1913).

<sup>12)</sup> Ann. Chim. et Phys., 1<sup>re</sup> série, **36**, 490 (1853).

<sup>13)</sup> Z. physiol. Ch., **95**, 104 (1915).



Krume von Brot mit sehr wenig oder ohne Kohlenhydrate (Glutenbrot, Soyabrot etc.) geht dagegen nicht merklich im Quellungsvermögen und im Gehalt an wasserlöslichen Kohlehydraten zurück, wird aber auch der Konsistenz nach nicht altbacken.

Nach Katz sind die wichtigsten Erscheinungen des Alters von Krume die folgenden:

1. Die Abnahme des Quellungsvermögens der Krume, welche Baland<sup>14)</sup> schon 1902 beobachtet und auf eine Veränderung der Stärke zurückgeführt hatte.

2. Die Abnahme des Gehaltes an wasserlöslichen Polysacchariden, wobei es sich namentlich um den in Alkohol löslichen Anteil, also lösliche Stärke und höhere Dextrine zu handeln scheint, was durch die Jodprobe bestätigt wurde. Dabei ist es tatsächlich die Menge der wasserlöslichen Polysaccharide, die sich ändert, und nicht etwa ihre Löslichkeit, denn mit verschiedenen grossen Wassermengen wurde immer die gleiche Zahl erhalten. Der Gehalt an wasserlöslichen Polysacchariden scheint mit dem Quellungsvermögen keinen Zusammenhang zu haben. Katz konnte z. B. mit Azetaldehyd das Quellungsvermögen frischer Brotkrume während 14 Tagen erhalten, während der Gehalt an wasserlöslichen Polysacchariden in dieser Zeit auf denjenigen von altem Brot gesunken war.

3. Das Krümligwerden, welches man beim Streichen mit einem Finger über einen frisch gemachten Anschnitt von altem Brot beobachtet, scheint auf eine Wasserverschiebung von der Stärke zum Kleber zurückzuführen zu sein. Im frischen Brot schliessen sich die Kleberlamellen eng um die Stärkekörner. Werden nun die Stärkekörner durch Wasserverlust kleiner und die Kleberlamellen infolge der Wasseraufnahme grösser, so verlieren sie ihren gegenseitigen Zusammenhang, wodurch das Krümligwerden erklärt werden könnte. Weder bei Stärke noch bei Kleber allein konnte man das Krümligwerden beobachten. Das Krümligwerden folgt den anderen Veränderungen des Brotes nach. Katz<sup>15)</sup> glaubt, dass auf dieser krümeligen Beschaffenheit vielleicht auch die leichtere Verdaulichkeit von altem Brot beruhen könnte.

Mikroskopisch haben Verschaffelt und Van Teutem<sup>15a)</sup> bei frischem und altem Brot folgende Unterschiede beobachtet:

1. Legt man ein Stückchen Brot in Wasser und drückt man es leicht mit dem Deckgläschen zusammen, so beobachtet man, dass bei frischem Brot die am Rande liegenden Stärkekörner mit einem Ruck fortgeschleudert werden, während bei altem Brot diese ruckartige Bewegung fehlt.

<sup>14)</sup> Zit. nach Katz, Ann. Brass., 27, 227 (1929).

<sup>15)</sup> Ann. Brass., 27, 261 (1929).

<sup>15a)</sup> Z. physiol. Ch., 95. 130 (1915).

Der Unterschied ist nur dann sichtbar, wenn man das Präparat unmittelbar nach dem Anfertigen untersucht. Die Verfasser vermuten, dass er eine Folge der stärkeren Quellung frischbackener Stärke beim Einlegen in Wasser und der Abwesenheit von Hohlräumen ist.

2. Beim Altern des Brotes beobachtet man nämlich unter dem Mikroskop auch das Auftreten von Hohlräumen. Ihre Entstehung geht mit dem Krümeligwerden parallel, dagegen nicht mit den anderen von Katz beobachteten Veränderungen. Dieser Befund spricht also auch zu gunsten der Katz'schen Theorie des Krümeligwerdens.

Auch vom Standpunkte der kolloidalen Strukturen handelt es sich nach Wo. Ostwald<sup>16)</sup> um eine ausgesprochene Aenderung der Struktur des Stärkegels, während das geronnene Eiweißgel höchstens in zweiter Linie daran beteiligt ist. Wir wissen aus ultramikroskopischen und anderen Befunden, dass beim Altern einer verdünnten Stärkelösung eine Verringerung des Dispersitätsgrades und gleichzeitig eine Entquellung der dispersen Phase stattfindet. Wo. Ostwald glaubt, dass diese Vorgänge auch im Brot sich abwickeln, dass aber noch Synäresis (Abscheidung einer Lösung, die alle Bestandteile der Gallerte enthält, nur in meist viel geringerer Konzentration) dazukommt, welche ja besonders schön am Stärkekleister beobachtet werden kann. Da bekanntlich Stärke sich im Brot in Gelform befindet, scheint wohl namentlich diesem Vorgang am meisten Bedeutung zugeschrieben werden zu müssen. Wir wissen ja, dass man auch beim alternden Brot Synäresis deutlich wahrnehmen kann, wenn man dasselbe vor Verdunstung geschützt in einer Blechkapsel aufbewahrt. Das Brot fühlt sich dann nach ein bis zwei Tagen feucht an, obgleich von aussen keine Feuchtigkeit hinzutreten kann. In diesem Falle wird also die Feuchtigkeit nur aus dem Innern des Brotes stammen. Durch kurzes Erhitzen kann, genau wie bei einer synäretischen Stärkegallerte, das Wasser wenigstens teilweise wieder aufgenommen werden, wodurch der frühere Zustand zum Teil wiederhergestellt wird. Das Klebergerüst erleidet bei dieser Aenderung der kolloidalen Struktur des Stärkegels Spannungen, welche zum Krümeligwerden nach Katz und zu den von Verschaffelt und Van Teutem beobachteten mikroskopischen Veränderungen führt.

Aus all diesen Untersuchungen scheint also hervorzugehen, dass beim Altern des Brotes die in der Hitze erfolgte Quellung des Stärkegels wieder zurückgeht. Beim Backen von Teig oder beim Erhitzen von Weizenstärke mit 40—50 % Wasser in zugeschmolzenen Röhrchen nehmen nach Katz<sup>17)</sup> das Quellungsvermögen und der Gehalt an wasserlöslichen, alkoholunlöslichen Polysacchariden zu und nähern sich einem Grenzwert, wobei die Stärke vielleicht eine weichere Konsistenz bekommt, also gerade umgekehrt wie beim Altern.

<sup>16)</sup> Koll. Ztschr., 25, 36 (1919).

<sup>17)</sup> Z. physiol. Ch., 95, 136 (1915).

Es scheint sich somit um einen Gleichgewichtszustand unter dem Einfluss der Temperatur zu handeln. Katz<sup>18)</sup> konnte denn auch tatsächlich nachweisen, dass Brot überhaupt nicht altbacken wird, wenn man es bei einer Temperatur von wenigstens 55° C., der Verkleisterungstemperatur der Stärke, aufbewahrt. Allerdings muss gleichzeitig auch das Austrocknen verhindert werden. Das Altern scheint also bis zu einem gewissen Grade die Umkehrung des Backvorganges zu sein. Allerdings treten bei letzterem auch irreversible Veränderungen, wie Koagulation der Eiweisstoffe ein, denn sonst müsste ja beim Altern schliesslich wieder Teig entstehen. Der erwähnte Gleichgewichtszustand scheint sich demnach nur auf die Stärke zu beziehen, in welcher sich somit die Grundveränderung des Alterns von Brot abspielt.

Katz<sup>19)</sup> hat noch gezeigt, dass das Altern eine Erscheinung ist, die bei allen Stärkearten vorkommt. Kürzlich hat er<sup>20)</sup> auch gefunden, dass beim Verkleistern das typisch kristalloide Roentgenspektrum der Stärke verschwindet, um beim Altern des Stärkekleisters wieder zu erscheinen, nachdem schon früher Boutroux<sup>21)</sup> die Vermutung ausgesprochen hatte, dass das Altern des Brotes auf einer Kristallisation des Amylodextrins beruhen könnte.

### III. Quellung der Stärke.

Im Gegensatz zu der im ersten Abschnitt erwähnten Ansicht von Staudinger hat Nägeli geglaubt, dass die Teilchen, welche in Stärkelösungen vorhanden sind, und die Teilchen, welche sich unmittelbar am **Aufbau der Stärkekörner** beteiligen, nicht etwa Makromolekeln repräsentieren, sondern dass sie aus Molekülaggragaten, aus Mizellen bestehen. Auch Samec<sup>22)</sup> äussert sich dahin, dass unser heutiger Standpunkt sich mit der Anschauung Nägelis so gut wie gänzlich decke. Man hat angenommen, dass die Assoziation der Stärkemolekeln zu den Mizellen in gesetzmässiger Weise erfolge, so dass die Mizellen eine gewisse Kristallstruktur aufweisen, wodurch die in letzter Zeit gemachten röntgenographischen Befunde erklärt würden. Die Stärkekörner sollen Sphärokrystalle darstellen, welche ja häufig eine konzentrische Schichtung zeigen. Die Aussenmembran der Stärkekörner wird von einzelnen Forschern für substantiell verschieden von der übrigen Kornsubstanz angesehen, was mit der erwähnten Ansicht von Lumière über kolloidale Systeme mit mizellarer Struktur im Einklang wäre. Samec glaubt, dass ein abschliessendes Urteil über diese Fragen wohl erst von einer gemeinsamen

<sup>18)</sup> Z. Elektrochem., **19**, 663 (1913).

<sup>19)</sup> Z. physiol. Ch., **95** 147 (1915).

<sup>20)</sup> Ann. Brass., **27**, 258 (1929).

<sup>21)</sup> Le Pain et la Panification.

<sup>22)</sup> Kolloidchemie der Stärke. Dresden u. Leipzig, 1927.



physiologisch-kolloidchemischen Untersuchung zu erwarten sei. Er kommt zu dem Schluss, dass das Stärkekorn auf jeden Fall sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht ein komplexes Gebilde darstelle, welches trotz einer Fülle daran gewendeter Arbeit noch viele Probleme offen lasse.

In Berührung mit einem Medium kann das Stärkekorn sowohl zu Phänomenen kapillarphysikalischer als auch zu Phänomenen kolloidaler und topochemischer Natur die Möglichkeit bieten. Die Uebereinanderlagerung solcher Einzelvorgänge sind nach Samec wohl der Grund für viele Unstimmigkeiten zwischen den Resultaten und Ansichten der Stärkeforscher.

Ebenso wie die Stärke geringe Mengen von Säuren und Salzen, grössere Mengen von Basen, sowie Farbstoffe aufzunehmen vermag, so verhält sie sich auch gegenüber **Wasser bei gewöhnlicher Temperatur** als Sorbens. Es ist seit langem bekannt, dass Stärke auch Wasser enthält, welchem sogar eine integrierende Rolle im Aufbau des Stärkekorns zugeschrieben wurde. Bekanntlich wird dieses Wasser sehr stark festgehalten, so dass auch die quantitative Bestimmung des Wassergehaltes von Stärke mit verhältnismässig grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Wird völlig durchfeuchtete Stärke in immer trockenere Räume gebracht und in jedem Raume bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz belassen, so ergibt sich nach Samec eine Reihe von Feuchtigkeitswerten der betreffenden Stärkeart, welche Gleichgewichtswerte für den betreffenden Wasserdampfdruck vorstellen. Nimmt man in umgekehrter Weise durch Wahl immer feuchterer Räume die Wässerung der Stärke bei gewöhnlicher Temperatur vor, so erhält man nach Einstellung des Gleichgewichts durchwegs niedrigere Feuchtigkeitswerte für die Stärke als beim Entwässern; die Endpunkte der Wässerungs- und Entwässerungskurven fallen aber zusammen. Da beim Trocknen die wasserreicheren Innenteile des Kornes relativ mehr Wasser verlieren, als die wasserärmeren Aussenteile, so kann die Aussenmembran rissig werden und das Herauslösen der kaltwasserlöslichen Innenteile des Kornes ermöglichen, ähnlich wie dies nach dem mechanischen Zertrümmern der Stärke der Fall ist. Die beim Trocknen auftretenden löslichen Produkte scheinen aber kolloidchemisch verschieden zu sein von den Produkten, welche aus zertrümmerten, nicht vorgetrockneten Körnern erhalten werden. Das mechanisch und chemisch intakte Stärkekorn gibt dagegen bei gewöhnlicher Temperatur an Wasser keinerlei zur Stärkegruppe gehörige Substanzen ab.

Ganz grundsätzlich verschieden von dieser Wasseraufnahme ist die **Quellung der Stärke bei höherer Temperatur** (Verkleisterung), welche wir bereits bei der Erörterung des Backvorganges erwähnt haben. Man unterscheidet heute an der Stärke gewöhnlich die beiden folgenden Anteile, wovon nur der zweite verkleisterungsfähig ist:

1. die Amylosefraktion,
2. die Amylopektinfraktion.

Das Verkleisterungsvermögen der *Amylopektinfraktion* soll, insbesondere nach der Auffassung von Samec, durch eine phosphorhaltige Gruppe bedingt werden, die im Amylopektin vorkommen, der Amylose jedoch fehlen würde. Da diese Frage aber nicht als völlig abgeklärt angesehen werden konnte, haben kürzlich Karrer und v. Krauss<sup>23)</sup> dieselbe wieder aufgenommen. Sie versuchten, den verkleisternden Stärkeanteil durch eine möglichst schonende Methode von dem nicht verkleisternden zu trennen. Zur Trennung diente ihnen ein mehrstündiges Zentrifugieren, wobei sie erhielten:

1. eine obere vollkommen klare und dünnflüssige Schicht,
2. eine untere, kleisterförmige und nicht durchsichtige Schicht.

Bei der Bestimmung des Phosphorgehaltes dieser beiden Fraktionen wurden nun aber auch in der oberen Fraktion, die nicht verkleistert, beträchtliche Mengen von Phosphor gefunden. Eine Paralleltät des Verkleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehaltes andererseits konnte nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig wie der Phosphorgehalt scheint auch der Kieselsäure- oder Eiweissgehalt für das verschiedenartige Verhalten der Stärkefraktionen verantwortlich zu sein. Vielmehr dürften diese Unterschiede durch die verschiedenartige morphologische Beschaffenheit und Mizellarstruktur der Fraktionen bedingt sein. Diese Verschiedenheiten bleiben auch nach chemischen Eingriffen, wie es zum Beispiel die Azetylierung der Stärkefraktionen darstellt, erhalten.

Die *Temperatur*, bei welcher die Verkleisterung der Stärke mit reinem Wasser erfolgt, scheint je nach der Stärkeart verschieden zu sein. Nach Neumann<sup>24)</sup> verkleistern selbst Stärkekörner derselben Art je nach ihrer Grösse bei verschiedenen Temperaturen, und zwar die grösseren leichter als die kleineren. Zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur wurden folgende Methoden verwendet:

1. Mikroskopische Veränderung der Stärkekörner nach Lippmann<sup>25)</sup>.  
Es ergaben sich ganz verschiedene Temperaturwerte, je nachdem man als charakteristische Temperatur ansieht:
  - a) den Beginn des deutlichen Aufquellens einzelner Körner (Weizenstärke 50°);
  - b) den Beginn der Verkleisterung, bei welcher einzelne Körner nicht nur geplatzt, sondern auch in eine formlose Masse übergegangen sind (Weizenstärke 65°);

<sup>23)</sup> Helv., **12**, 1144 (1929).

<sup>24)</sup> Brotgetreide und Brot. Berlin, 1914.

<sup>25)</sup> J. pr. Chem., **83**, 51 (1861).

- c) den Punkt völliger Verkleisterung, d. h. jene Temperatur, bei welcher die Mehrzahl der Stärkekörner innerhalb einiger Minuten in Kleister übergeht.
2. Makroskopisch feststellbare Veränderungen der optischen Eigenschaften von Stärkesuspensionen nach v. Sigmund<sup>26)</sup>.
  3. Verschwinden der Doppelbrechung nach Francis und Smith<sup>27)</sup>.
  4. Veränderung der optischen Eigenschaften der Stärkesuspensionen nach Samec<sup>28)</sup>.
  5. Veränderung der Viskosität nach Wo. Ostwald<sup>29)</sup>.
  6. Bestimmung des Quellungsgrades nach Samec<sup>30)</sup>.

Diese Methoden ergaben aber keine Uebereinstimmung, was sich dadurch erklärt, dass die Verkleisterungstemperatur nicht ein Uebergangspunkt zweier Phasen ist, sondern ein Temperaturgebiet vorstellt, in welchem nach Samec gewisse bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht verlaufende Prozesse mit grosser Geschwindigkeit einsetzen.

Die Verkleisterung der Stärke hängt aber nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der vorhandenen *Wassermenge* ab. Nach Meyer<sup>31)</sup> ist eine verhältnismässig kleine Wassermenge ausreichend. 2 g lufttrockene Kartoffelstärke (mit 20 % Wasser) zeigten z. B. mit 1 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt, Verquellung sämtlicher Körner. Dieses Verhältnis entspricht annähernd demjenigen bei der Teigbereitung. 2 g lufttrockene Stärke mit 3 g Wasser im geschlossenen Rohr kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, gaben eine durchsichtige Masse, welche selbst bei 100° so zähflüssig war, dass sie sich kaum zu Fäden ausziehen liess. Es scheint also, als ob bei der Teigbereitung ein Wasserminimum zur Verwendung käme.

Da die Verkleisterung ein zeitliches Phänomen ist, sollte nach unserer Ansicht auch die *Zeit* berücksichtigt werden, welche nötig ist, um bei der betreffenden Temperatur das Endgleichgewicht einzustellen.

Mit der erwähnten Methode von Samec haben wir nun vorerst den Verlauf der *Verkleisterung von Weizenstärke* verfolgt. Je 0,5 g reinste Weizenstärke wurde in Gury-Röhrchen<sup>32)</sup> eingefüllt, welche man dann mit Pfropfen verschloss. Hierauf kehrte man die Röhrchen um und brachte die Stärke auf diese Weise in das nicht graduierte Reservoir, um Klumpenbildung zu verhindern. Dann füllte man unter Schräghalten der Röhre destilliertes Wasser bis zur Marke ein, so dass es also in

<sup>26)</sup> Wechschr. Brau, 14. 412 (1897).

<sup>27)</sup> J. Ind. & Eng. Chem., 8, 509 (1918).

<sup>28)</sup> Koll. Beih., 3, 126 (1912).

<sup>29)</sup> Kolloid. Ztschr., 12, 318 (1913) u. 25, 44 (1920).

<sup>30)</sup> Kolloidchemie der Stärke. Dresden u. Leipzig, 1927.

<sup>31)</sup> Stärkekörner.

<sup>32)</sup> Mittl. Lebensm. Hyg., 4, 116 (1913).



grossen Ueberfluss vorhanden war. Nach gutem Durchschütteln hielt man während einer Stunde bei den folgenden Temperaturen. Dann wurde nochmals durchgeschüttelt und hierauf während 5 Minuten bei 1200 Umdrehungen (Gerber'sche Zentrifuge) geschleudert. Bei den verschiedenen Temperaturen wurden folgende Volumen in  $\text{cm}^3$  beobachtet:

|                |     |       |     |     |       |      |       |
|----------------|-----|-------|-----|-----|-------|------|-------|
| Temperatur . . | 20° | 37°   | 45° | 50° | 52,5° | 55°  | 57,5° |
| Volumen . .    | 0,8 | 0,8   | 0,8 | 0,8 | 0,9   | 1,3  | 1,9   |
| Temperatur . . | 60° | 62,5° | 65° | 70° | 75°   | 100° |       |
| Volumen . .    | 2,4 | 2,8   | 3,2 | 3,9 | 4,3   | 4,5  |       |

Die Quellung der Stärke findet also mit steigender Temperatur nicht kontinuierlich statt, sondern setzt erst zwischen 50 und 60° sprunghaft ein. Das Volumen der Stärke in trockenem Zustande betrug eher etwas mehr als in ungequollenem Zustande unter Wasser (etwa 0,9). Bei 100° ist das Sediment nicht mehr so dicht, wie bei den niedrigeren Temperaturen, und die überstehende Flüssigkeit ist stärker opaleszierend getrübt. Das Sediment besitzt eine dichtere Zone bis 2,5  $\text{cm}^3$ , darüber ist es bedeutend lockerer gelagert. Vielleicht handelt es sich hier auch um verschiedene Stärkebestandteile oder -Abbauprodukte wie bei dem erwähnten Zentrifugerversuch von Karrer und v. Krauss.

Nun kann aber nach Samec<sup>33)</sup> durch Zusatz gewisser Stoffe in in gewisser Konzentration auch eine **Verkleisterung der Stärke bei gewöhnlicher Temperatur** erzielt werden. So scheint die Gegenwart verschiedener Kristalloide die Verkleisterungstemperatur der Stärke sehr wesentlich zu beeinflussen.

Bei den *Salzen* wird der Quellungsverlauf vor allem von den Anionen massgebend beeinflusst, welche vom quellungshemmenden bis zum quellungsfördernden angeordnet im wesentlichen die Hofmeister-Pauli'sche Ionenreihe bilden:

Sulfat-Oxalat-Tartrat-Azetat-Chlorid-Karbonat-Nitrat-Bromid-  
Jodid-Rhodanid.

Nach den Versuchen von Samec zeigen z. B. sämtliche Chloride in den niedrigen Konzentrationen eine ausgesprochene Erhöhung der Quellungstemperatur, wirken also quellungshemmend, während sie nach Ueberschreiten einer gewissen Konzentration einen quellungsfördernden Einfluss haben. Von den Kationen wird der Quellungsverlauf nur mehr oder weniger quantitativ beeinflusst. Sie bilden, nach den Konzentrationen angeordnet, in welchen die Salze die gleiche Wirkung hervorrufen können, die bekannte Reihe:

<sup>33)</sup> Kolloidchemie der Stärke. Dresden u. Leipzig, 1927.

# Lithium-Magnesium-Kalzium-Natrium-Ammonium-Kalium-Strontium-Baryum.

Wenn die Salzkonzentration eine gewisse obere Grenze erreicht hat, so tritt schliesslich bei noch höheren Konzentrationen ein völliges Nachlassen der Quellungsförderung zu Tage.

Die besten quellungsfördernden Salze sind nach Samec Kaliumrhodanid und Lithiumchlorid. Mit der Methode, die wir zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur in Gegenwart von destilliertem Wasser benutzten, konnten wir beobachten, dass mit einer 2n-Kaliumrhodanidlösung 0,5 g Weizenstärke bereits bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu einem Volumen von über 25 cm<sup>3</sup> aufquillt. Mit einer n-Kaliumrhodanidlösung ist auch schon ein Beginn der Quellung bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen, wenn wir die folgenden Zahlen mit den weiter oben erwähnten, mit destilliertem Wasser erhaltenen Volumen vergleichen:

|                |     |     |      |     |     |     |
|----------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| Temperatur . . | 20° | 37° | 45°  | 50° | 55° | 60° |
| Volumen . .    | 1,1 | 2,6 | 4,75 | 6,3 | 7,6 | 8,5 |

Aber auch 0,5n-Kaliumrhodanidlösung zeigt noch eine Förderung der Quellung, welche in diesem Falle bereits bei 45° sehr deutlich ist:

|                |     |     |     |      |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| Temperatur . . | 20° | 28° | 37° | 45°  | 50° | 55° | 60° |
| Volumen . .    | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,65 | 2,5 | 3,3 | 4,0 |

Die von Samec (Seite 176) für Lithiumchlorid angegebene Quellungskurve beruht offenbar auf einem Irrtum, da er Konzentrationen bis zu 18 Aequivalenten angibt, während die Löslichkeit von Lithiumchlorid nur bis etwa 8 Aequivalente im Liter geht. Wahrscheinlich beruht dieser Irrtum auf der Nichtberücksichtigung der zwei Moleküle Kristallwasser. Unter dieser falschen Voraussetzung lässt sich nämlich als Löslichkeitsgrenze scheinbar eine Konzentration von ungefähr 18 Aequivalenten berechnen. Wir konnten feststellen, dass 0,5 g Weizenstärke bei 20° C. in einer 5n-Lithiumchloridlösung ein Quellvolumen von über 25 cm<sup>3</sup> erreicht, während dasselbe mit 4n-Lithiumchloridlösung nur noch 5,9 cm<sup>3</sup> betrug. Mit 3n-Lithiumchloridlösung wurde bei Zimmertemperatur keine Verkleisterung mehr erhalten, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:

|                |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur . . | 20° | 28° | 37° | 45° | 50° | 55° | 60° |
| Volumen . .    | 0,8 | 0,8 | 1   | 2,1 | 3,2 | 4   | 5   |

Mit 2n-Lithiumchloridlösung beobachteten wir sogar eine Erhöhung der Quelltemperatur:

|                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur . . | 20° | 28° | 37° | 45° | 50° | 55° | 60° | 65° | 70° |
| Volumen . .    | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | 2,6 | 3,4 |

Neben diesen am meisten quellungsfördernden Salzen untersuchte ich auch die Wirkung des bei der Brotbereitung verwendeten Kochsalzes, welches in 6n-Lösung (gesättigt) folgende Quellungsförderung zeigte:

|                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur . . | 20° | 28° | 38° | 45° | 50° | 55° | 60° | 65° | 70° |
| Volumen . . .  | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 1,6 | 3   | 3,2 | 5,2 | 6,2 | 7   |

Mit 5n-Lösung konnte aber bereits keine Quellungsförderung im Vergleich mit destilliertem Wasser festgestellt werden.

Ausser gewissen Salzen bilden nach Samec auch *Säuren* und *Alkalien* gute Quellungsmittel für Stärke, doch gehen dabei grössere Veränderungen mit der Stärke vor sich. Die Säuren verhalten sich ähnlich wie ihre Salze, doch wird das Bild der Quellung natürlicherweise durch die von den Säuren bedingte Veränderung der Stärkesubstanz leicht getrübt. Bei Schwefelsäure lässt sich aber wie bei den Salzen in niedrigen Konzentrationen eine Quellungshemmung feststellen, die in höheren Konzentrationen einer Quellungsförderung weicht. Alkalien wirken dagegen wesentlich anders, indem sie bereits in äusserst verdünnten Lösungen (1,10<sup>-4</sup>n) ein Herabdrücken der Quellungstemperatur bewirken. Da aber Brot eine saure Reaktion hat, kommen sie hier nicht in Betracht.

Dagegen haben wir mit Säuren einige Versuche angestellt. Konzentrierte Salzsäure löst die Stärke auf, während auch konzentrierte Milchsäure des Handels bei 20° nur ein Zentrifugat von 0,4 cm<sup>3</sup> mit einer darüberstehenden stark getrüben Flüssigkeit ergab. Wurde diese Säure aber auf das fünffache verdünnt, so konnte folgender Verlauf des Quellungsvorganges beobachtet werden:

|                  |     |     |     |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur . . . | 20° | 28° | 37° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen . . .    | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,3 | 2,6 |

Aber auch mit einer zehnfachen Verdünnung wurde noch eine geringe Quellungsförderung festgestellt:

|                  |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|
| Temperatur . . . | 45° | 50° | 55° |
| Volumen . . .    | 0,8 | 1   | 1,9 |

Neutralsalze (namentlich Rhodansalze) und Alkalien werden nach Samec vielfach in der Technik verwendet, um ein mit kaltem Wasser quellendes (= kleisterlieferndes) Stärkepräparat zu erhalten. Aber auch Peroxyde wurden zu diesem Zwecke verwendet, so dass wir noch das *Wasserstoffsuperoxyd*, welches als Backhilfsmittel empfohlen wurde, auf seine Wirksamkeit prüften. Mit dem 30 %igen Produkt überschritt das Volumen, welches mit 0,5 g Stärke erhalten wurde, bereits in der Kälte 25 cm<sup>3</sup>. Nach Verdünnung auf das Fünffache wurde folgender Quellungsverlauf erhalten:

|                  |     |     |     |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur . . . | 20° | 28° | 38° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen . . .    | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | 2,8 | 3,1 |



Sehr deutlich war die Quellungsförderung auch bei zehnfacher Verdünnung:

|            |       |     |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 38° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,8 | 0,8 | 1,5 | 2,9 |

Mit 1%igem Wasserstoffsuperoxyd konnte immer noch eine Quellungsförderung festgestellt werden:

|            |       |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,8 | 1,1 | 2,0 |

Zur technischen Herstellung von kaltquellenden Stärkepräparaten finden auch *Amylasepräparate* Verwendung. Mit dem besonders enzymreichen «Diastafor», das uns durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Rauch von der Firma Dr. Wander in Bern überlassen wurde, konnten wir nun überraschenderweise mit der von uns angewendeten Methodik gar keine Quellungsförderung feststellen. Diastafor lässt sich allerdings wegen seiner Dickflüssigkeit erst mit Stärke mischen, wenn es auf das doppelte Volumen verdünnt ist. Diese Diastaforverdünnung gibt beim Zentrifugieren bereits allein ein Sediment, welches also vom abgelesenen Volumen in Abzug gebracht werden muss. So wurden bei 45° mit 0,5 g Stärke folgende Werte erhalten:

|                                |           |     |
|--------------------------------|-----------|-----|
| Volumen von Diastafor + Stärke | . . . . . | 1,5 |
| Volumen von Diastafor allein   | . . . . . | 0,7 |
| Volumen der Stärke             | . . . . . | 0,8 |

Während der einstündigen Einwirkung hatte also in der von uns gewählten Konzentration das geprüfte Amylasepräparat keine quellungsfördernde Wirkung gezeigt. Ebenso wenig war dies der Fall gewesen bei dem in der Bäckerei verwendeten «Diamalt». Bei Verwendung einer auf das doppelte verdünnten Lösung wurden mit diesem Präparat folgende Werte bei 45° erhalten:

|                                |           |     |
|--------------------------------|-----------|-----|
| Volumen von Diamalt und Stärke | . . . . . | 1,0 |
| Volumen von Diamalt allein     | . . . . . | 0,2 |
| Volumen der Stärke             | . . . . . | 0,8 |

Einen analogen Einfluss wie die Salze üben nach Samec auch gewisse *organische Kristalloide* auf die Verkleisterung aus. So wirken z. B. Glukose und Glyzerin quellungshemmend, während Harnstoff und Chloralhydrat die Quellung fördern. Aus diesem Grunde haben wir auch das Produkt der Amylasewirkung, die Maltose, auf ihre Wirkung geprüft und in Uebereinstimmung mit den Befunden an Glukose und Glyzerin eine Quellungshemmung beobachtet.

|            |       |     |     |     |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 20° | 28° | 37° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

Für die technische Herstellung kaltquellender Stärkepräparate wird auch Formaldehyd verwendet. Wir konnten in der Tat mit 40%igem Formaldehyd folgende starke Quellungsförderung feststellen:

|            |       |     |     |     |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 20° | 28° | 38° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 2,6 | 6,0 | 25  |

Mit einer fünffachen Verdünnung des Formaldehyds wurden folgende Werte beobachtet:

|            |       |     |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 38° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,9 | 3,6 | 4,0 | 5,7 |

Auch bei zehnfacher Verdünnung war noch eine deutliche Quellungsförderung gegenüber dem Versuch mit destilliertem Wasser festzustellen:

|            |       |     |     |     |     |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | . . . | 38° | 45° | 50° | 55° |
| Volumen    | . . . | 0,8 | 1,5 | 3,0 | 3,0 |

#### IV. Frischhalten von Brotkrume.

Wir haben bereits erwähnt, dass Brotkrume überhaupt nicht altert, wenn sie bei einer Temperatur aufbewahrt wird, die nicht unterhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke liegt. Um aber dem ganzen Brot seine Eigenschaften als frisches Brot zu erhalten, muss nach Katz<sup>34)</sup> gleichzeitig dafür gesorgt werden, dass die Kruste weder weich wird noch zu viel eintrocknet, wozu die Luft des Aufbewahrungsraumes bei einem Feuchtigkeitsgrad von 65—75% gehalten werden muss. Zu diesem Zwecke wurde die Luft durch eine Kalziumchloridlösung geleitet, deren Konzentration täglich wieder auf ihren ursprünglichen Gehalt gebracht wurde. Auf diese Weise konnte Brot, das am Abend gebacken wurde, ohne jede Beanstandung von Seiten der Kundschaft am folgenden Morgen als frisch verkauft werden. Die sporen- und schleimbildenden Bakterien scheinen unter den angewendeten Bedingungen sich in keiner Weise bemerkbar gemacht zu haben. Das Verfahren fand aber in Holland, der Heimat des Erfinders, keinen Eingang, weil dort zur Verhinderung des Nachtbackens kein frisches Brot vor 10 Uhr morgens verkauft werden darf, so dass dort den Bäckern genügend Zeit zur Verfügung steht, um frisches Brot am gleichen Tage herzustellen. Das Altern der Krume scheint aber auch unterhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke von der Temperatur abzuhängen und soll nach Katz ein Optimum zwischen —2 und —3° C. haben. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (—185°) konnte er dagegen das Brot wieder während 48 Stunden vollkommen frisch erhalten, wenn gleichzeitig ein Wasserverlust durch hermetischen Abschluss verhindert wurde.

<sup>34)</sup> Ann. Brass., 27, 259 (1929).

Brotkrume soll aber auch in einem Wasserüberschuss frisch gehalten werden können. Vielleicht wird unter dieser Bedingung der Wasserverlust der Stärke aufgehalten oder der Uebergang in den kristallinen Zustand verzögert. Andererseits scheint aber auch nach starkem Wasserverlust die Krume frisch zu bleiben, so dass wir nach Katz für das Altern wohl auch ein Optimum des Wassergehaltes annehmen dürfen. Vielleicht erklärt sich auch die Wirkung der tiefen Temperaturen gerade durch einen solchen Wasserverlust.

Im zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit haben wir gesehen, dass nach Katz beim Altern der bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten Brote die in der Hitze erfolgte Quellung des Stärkegels wieder zurückzugehen scheint. Ich habe nun versucht, die Brotkrume auch bei Zimmertemperatur durch Zusatz der im vorigen Abschnitt erwähnten, die Quellung der Stärke begünstigenden Substanzen frisch zu erhalten. Man könnte sich zwar vorstellen, dass bei der Teigbereitung Schwierigkeiten eintreten, wenn die Stärke zu früh anfangen würde, zu verkleistern.

Die **Bestimmung des Brotalters** basiert man am besten auf der schon erwähnten Beobachtung von Balland, dass das Quellungsvermögen der Krume beim Altern abnimmt. Katz<sup>35)</sup> schlug vor, 10 g Krume in Wasser aufzuweichen und durch ein feines Seidensieb (80—100 Löcher auf die Strecke eines Zentimeters) zu reiben. Dann füllte er mit Wasser auf 250 cm<sup>3</sup> auf, fügte einige Tröpfchen Toluol zu und liess schliesslich die Aufschlemmung während 24 Stunden in einem Messzylinder von 250 cm<sup>3</sup> dekantieren. Hierauf las er die Höhe des Bodensatzes ab, gab nochmals etwas Toluol hinzu und schüttelte um.

Nach weiteren 24 Stunden las er nochmals die Höhe des Sedimentes. Das Mittel der beiden erhaltenen Zahlen nahm er als Volumen des Bodensatzes an. Dasselbe betrug:

- a) bei frischem Brot . . . . . etwa 50 cm<sup>3</sup>
- b) bei altem Brot . . . . . etwa 30 cm<sup>3</sup>

Diese einfache Methode soll für kleine Fehler in der Ausführung relativ unempfindlich sein und den Unterschied zwischen frisch und altbacken sehr scharf anzeigen; die Unsicherheit betrug 1, höchstens 2 cm<sup>3</sup>. Die angeführten Grenzzahlen scheinen allgemeine Geltung zu haben, denn ich habe jetzt nach beinahe 15 Jahren, also mit sicher ganz anderen Mehlen, die gleichen Resultate erhalten.

Dagegen versuchte ich, auf dem gleichen Prinzip fussend eine Schnellmethode auszuarbeiten, welche das Resultat innerhalb etwas mehr als einer Stunde zu erhalten gestattet und auch weniger Material benötigt. Zu diesem Zwecke feuchte ich 1 g Brotkrume mit wenig destilliertem

<sup>35)</sup> Z. physiol. Ch., 95, 119 (1915).



Wasser an. Nach etwa 5—10 Minuten wird sodann die Masse in einem Mörser mit dem Pistill während ungefähr 2 Minuten zu einem feinen Brei verrieben. Dann wird ebenfalls durch feine Seidengaze\*) gepresst und schliesslich das Volumen in einem graduierten Zentrifugierröhrchen nach Gury, wie wir es im vorangehenden Abschnitt zum Messen der Stärkequellung verwendet haben, mit destilliertem Wasser auf 25 cm<sup>3</sup> ergänzt. Um den Endpunkt der Quellung sicher zu erreichen, wurde nun während 1 Stunde stehen gelassen. Hierauf zentrifugierte ich auch hier während 5 Minuten bei 1200 Umdrehungen in der Gerber'schen Zentrifuge. Die Eichung mit aus dem Handel erhobenen Brotproben ergab in cm<sup>3</sup>:

|                          | 1. Versuch | 2. Versuch | 3. Versuch |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| Mit frischem Brot . . .  | 2,6        | 2,7        | 2,7        |
| Mit 24stündigem Brot . . | 1,3        | 1,6        | 1,8        |

Das Pressen durch Seidengaze kann aber auch weggelassen werden. Man erhält dann etwas höhere Werte, die aber auch wieder den entsprechenden Unterschied zwischen frischem und altem Brot zeigen, wie aus folgenden Resultaten hervorgeht:

|                                | 1. Versuch | 2. Versuch |
|--------------------------------|------------|------------|
| Mit frischem Brot . . . . .    | 3,1        | 3,1        |
| Mit 24stündigem Brot . . . . . | 2,3        | 2,2        |

Weiteres Material über den Einfluss der Seidengazepassage liefern die folgenden Versuche:

Ich habe nun nach der von mir<sup>36)</sup> für den Backversuch vorgeschlagenen Methode unter **Zusatz der für Stärke quellungsfördernd befundenen Stoffe** Brote hergestellt. Wo es sich nicht speziell um die Feststellung der Wirkung des Kochsalzes handelte, wurde dasselbe weggelassen, um den Einfluss der verschiedenen Salze auseinander zu halten. In den vorgeschriebenen Vorversuchen stellte ich fest, dass das verwendete Mehl ein Wasserbindungsvermögen von 57,1 cm<sup>3</sup> auf 100 g Mehl hatte. Die Maximalausdehnung ergab aus 50 g Mehl ein Teigvolumen von 180 cm<sup>3</sup>.

Bei einem Leerversuch ohne jeden *Salzzusatz* erhielt ich eine Brotkrume, deren Quellungsvermögen nach der vorstehend beschriebenen Methode bestimmt folgende Werte ergab:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 3,2    | 1,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,6    | 2,2          |

Für einen selbstverständlich nur theoretischen Versuch vermischte ich nun dasselbe Mehl mit 5 % Kaliumrhodanid, dem die Quellung der

\*) Seidengaze «Extra AAA», No. 15aaa (dreifach extraschwere Qualität) der Firma R. Hohl & Co., Seidenbeuteltuchfabrik, in Lutzenberg bei Thal (Schweiz).

<sup>36)</sup> Mittl. Lebensm. Hyg. 18, 78 (1927).

Stärke am meisten fördernden Salz. Das mit diesem Mehl erhaltene Brot wurde nach 24 Stunden seiner Konsistenz nach von allen Personen, denen es vorgewiesen wurde, als vollkommen frisch bezeichnet. Damit stimmten auch die folgenden hohen Quellungsvolumina überein:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 3,5    | 2,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 4,0    | 3,2          |

Bei einem Zusatz von 5 % des in der für Stärke quellungsfördernden Reihe an zweiter Stelle stehenden Lithiumchlorids konnte dagegen keine frischhaltende Wirkung festgestellt werden, da die Krume nur folgendes Quellungsvermögen aufwies:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,7    | 1,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,3    | 2,2          |

Auch bei einem Zusatz von 3 % Kochsalz zum Mehl, dem für die Praxis in Betracht kommenden Höchstgehalt, wurde das Altern der daraus hergestellten Brotkrume nicht verzögert:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 3,1    | 1,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,5    | 2,3          |

Dagegen konnte bei einem Kochsalzgehalt von 5 %, bei welchem aber ein sehr salzig schmeckendes Brot erhalten wird, eine kleine Verzögerung des Altwerdens beobachtet werden:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,9    | 2,1          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,3    | 2,3          |

Es ist bekannt, dass gewisse *Säuren*, wie Milchsäure, das Altwerden des Brotes verhindern sollen. Auch scheinen Sauerteigbrote weniger schnell zu altern als Hefebrote, was vielleicht ebenfalls auf den verschiedenen Säuregehalt zurückgeführt werden kann. Milchsäure wurde schon von Wohl ganz allgemein zur Brotverbesserung empfohlen, welches Backhilfsmittel auch von der Schweizerischen Lebensmittelverordnung anerkannt wird. Bei einem für die Praxis allerdings nicht in Betracht kommenden Zusatz von 5 % konzentrierter Milchsäure zum Mehl wurde daraus ein Brot erhalten, dessen Krume folgende Quellungsvolumina aufwies:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 3,3    | 2,0          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,8    | 2,6          |

Nach 48 Stunden war das Quellungsvermögen das gleiche geblieben wie nach 24 Stunden. Aber schon eine Menge von 0,5 % Milchsäure hatte eine fast eben so gute Wirkung:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,9    | 2,0          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,4    | 2,3          |

Auch der Konsistenz nach konnte dieses Brot nach 24 Stunden als frisch bezeichnet werden. Auffallend war bei beiden Milchsäurekonzentrationen die sehr trockene Beschaffenheit des Teiges. Während bisher alle Zusätze die Teiggärung verzögerten, konnte mit 0,5 % Milchsäure eine Gärungsbeschleunigung festgestellt werden.

Da bei der Brotbereitung eine saure Reaktion herrscht, habe ich keine *Alkalien* ausprobiert. Dass dieselben aber theoretisch das Altern verhindern könnten, geht aus einem Versuch von Katz<sup>37)</sup> hervor, der durch Vermengen der fertigen Krume mit Pyridin, Dipropylamin und anderen Aminen das Altern ähnlich wie durch Zusatz von Aldehyden verhindern konnte. Praktisch kommt aber dieses Verfahren auch aus geschmacklichen Gründen nicht in Frage.

Als sehr günstig für die Förderung der Stärkequellung hatte sich im letzten Abschnitt *Wasserstoffsuperoxyd* erwiesen. Bei der Verarbeitung eines mit 5 % 30%igem Wasserstoffsuperoxyd gemischten Mehles konnte nun aber kein Brot erhalten werden, dessen Krume vor schnellem Altern geschützt gewesen wäre, wie folgende Volumina zeigen:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 3,1    | 1,7          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 3,5    | 2,1          |

Wahrscheinlich wird dieses Peroxyd beim Backprozess gänzlich zerstört, so dass auch seine quellungsfördernde Wirkung nicht mehr zur Geltung kommen kann. Mit Wasserstoffsuperoxyd wurde auch ein auffallend trockener Teig erhalten, ähnlich wie mit Milchsäure. Die Teiggärung war durch diesen Zusatz erschwert.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den *Amylasepräparaten*. Das älteste Verfahren zur Erhöhung der Backfähigkeit beruhte darauf, dass der Müller durch Mitvermahlen eines geringen Prozentsatzes von Malz die enzymatischen Kräfte eines Mehles zu heben versuchte und damit auch eine verstärkte Teiggärung erzielte, auf welche Weise ein möglichst voluminöses Gebäck erhalten wurde. Da aber dieser Vorteil infolge der schweren Dosierbarkeit und Ueberschreitung der enzymatischen Optimalkonzentration oft in das Gegenteil umschlug, ist man dazu übergegangen, Malzpräparate oder diastatische Malzextrakte dem Bäcker in die Hand zu geben, welcher dann je nach seiner von Fall zu Fall gewonnenen Erfahrung dem Teig mehr oder weniger von diesen Backhilfsmitteln zusetzen kann. Da schimmelige Mehle oft ganz hervorragend

<sup>37)</sup> Ann. Brass., 27, 242 (1929).



backfähig sind, kam man nach Fornet<sup>38)</sup> auf den Gedanken, auch die Enzyme der Schimmelpilze als Backhilfsmittel auszunützen. Solche Präparate wurden erst kürzlich wieder von I. A. Effront und Boidin<sup>39)</sup> empfohlen.

Diastatische Präparate werden nun ganz allgemein zum Frischhalten von Gebäcken vorgeschlagen. Um zu wissen, ob diese Eigenschaft namentlich auf der Wirkung von Amylase beruht, haben wir das Mehl mit 5 % des besonders enzymreichen Präparates «Diastafor» versetzt, das allerdings nicht für Bäckereizwecke bestimmt ist. Es liess sich aber keine günstige Wirkung auf das Quellungsvermögen der Krume feststellen:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 1,3    | 1,2          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 1,8    | 1,7          |

Allerdings wurde bei dieser Konzentration ein sehr feuchter Teig und eine sehr feuchte Krume erhalten, so dass man hier nicht von einer kunstgerechten Brotbereitung sprechen kann. Diese Feuchtigkeitsverhältnisse waren etwas besser bei Verwendung von nur 0,5 % Diastafor, doch war auch in diesem Falle eher eine Verminderung der Quellfähigkeit der Krume festzustellen:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,2    | 1,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 2,6    | 2,0          |

Auch bei dem für Bäcker bestimmten Diamalt konnte bei einem so hohen Zusatz wie 5 % nur ein sehr feuchter Teig und eine ebensolche Krume erhalten werden, welch' letztere wieder durch ein geringes Quellungsvermögen ausgezeichnet war:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 1,7    | 1,3          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 2,1    | 1,7          |

Aber auch bei einer in der Bäckerpraxis üblichen Menge von 0,5 g Diamalt auf 100 g Mehl konnte ich keine Förderung und Konservierung der Krumequellung feststellen:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,2    | 1,8          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 2,8    | 2,1          |

Diese Resultate waren ziemlich überraschend, da einem sonst jeder Praktiker die frischhaltende Wirkung eines Diamaltzusatzes bestätigt. Nach Katz<sup>40)</sup> soll es nun aber eine Anzahl Stoffe, wie Malzpräparate, verkleisterte Stärke, Fett etc., geben, die den Einfluss, den das Altwer-

<sup>38)</sup> Die Theorie der praktischen Brot- und Mehlbereitung. Berlin, 1923.

<sup>39)</sup> Chimie et Industrie. 8<sup>me</sup> Congrès de Chimie Industrielle 1028.

<sup>40)</sup> Z. physiol. Ch., 96, 314 (1916).

den auf die Konsistenz der Brotkrume ausübt, bloss maskieren, ohne aber die Abnahme des Quellungsvermögens zu verhindern. Offenbar scheint also auch Diamalt in diese Kategorie zu gehören.

Von *organischen Verbindungen* hatten sich in den Versuchen von Katz ganz besonders die Aldehyde durch ihre frischhaltende Wirkung ausgezeichnet, wenn er die fertige Krume in aldehydhaltige Flüssigkeiten eintauchte. Er glaubt, dass die Aldehyde (und auch die Basen) wahrscheinlich auf die Hydroxylgruppen der Stärke wirken. Er vermutet nämlich, dass beim Altern der Krume zwei solche Gruppen unter Austritt von Wasser zusammentreten könnten. Diese Reaktion würde dann nicht mehr stattfinden, wenn die Hydroxylgruppen durch genügende Mengen von Aldehyden (oder Basen) gebunden wären. Dabei könnte diese Bindung nach Katz eine rein chemische oder auch nur eine lockere Additionsverbindung mit den Nebervalenzen sein. Auch wenn man annimmt, dass das Altern auf der Kristallisation einer löslichen Substanz beruht, könnte man sich nach Katz vorstellen, dass die mit Aldehyden (oder Basen) gebildete Verbindung nicht mehr kristallisierfähig ist.

Obschon Aldehyde in geschmacklicher und gesundheitlicher Beziehung als Brotzusatzmittel kaum in Betracht kommen werden, habe ich dennoch einen Backversuch mit einem Aldehyd vorgenommen, dessen quellungsfördernde Wirkung auf Stärke ich bereits angeführt habe. Mit einem Mehl von 5 % Formalingehalt trat allerdings gar keine Teiggärung mehr ein, während bei 0,5 % die Herstellung eines Brotes möglich war. Bei dieser Konzentration wurde folgendes Quellungsvermögen der ausgebackenen Krume beobachtet:

|                                       | Frisch | Nach 24 Std. |
|---------------------------------------|--------|--------------|
| Krume durch Seidengaze gerieben .     | 2,4    | 1,7          |
| Krume nicht durch Seidengaze gerieben | 2,8    | 2,0          |

Die quellungsfördernde Wirkung des Formaldehyds kann also im fertigen Brot nicht mehr festgestellt werden.

Bei anderen organischen Substanzen konnte Katz beim Eintauchen von Brotkrume nur eine geringe frischhaltende Wirkung feststellen, wie bei Chloroform und Allyllalkohol, während Säuren, Aether, Ketone, Alkoylhalogene, die indifferenten Lösungsmittel, Dimethyl- und Diäthylsulfate überhaupt keine oder beinahe keine Wirkung hatten.

### Zusammenfassung.

Da beim Altern des Brotes die in der Hitze erfolgte Quellung der Stärke wieder zurückzugehen scheint, wurde versucht, diese Entquellung durch Zusatz von auf Stärke quellungsfördernd wirkenden Substanzen zu verhindern und auf diese Weise die Brotkrume frisch zu erhalten.

Das Altern wurde mit einer Schnellmethode festgestellt, die auf der Bestimmung der Verminderung des Quellungsvermögens der Krume mit ihrem Altwerden beruht.

Das die Quellung der Stärke am meisten begünstigende Kaliumrhodanid, dessen Zusatz zum Brot selbstverständlich nur theoretische Bedeutung haben kann, zeigte nun tatsächlich auch im Brot die grösste konservierende Kraft für den Frischezustand. Es herrscht aber nicht durchwegs Uebereinstimmung der Quellungsförderung für Stärke mit dem Verhindern des Alterns von Brot. Dies dürfte vielleicht dadurch erklärt werden können, dass nicht immer genügend hohe Konzentrationen verwendet werden konnten, ohne die Teiggärung zu stören oder gar zu verhindern. Auf diese Weise könnten wohl die negativen Befunde mit Lithiumchlorid und Formaldehyd erklärt werden. Die Unwirksamkeit eines Wasserstoffsuperoxydzusatzes wird dagegen einer Zersetzung bei der Backtemperatur zuzuschreiben sein.

Einen schwachen Einfluss auf die Frischhaltung der Krume hatte auch ein für die Praxis allerdings nicht mehr in Betracht kommender Zusatz von 5 % Kochsalz zum Mehl, während schon 0,5 % Milchsäure fast ebenso gut wirkte. 3 % Kochsalz, die für die Praxis noch in Betracht kommende Höchstkonzentration, war dagegen wirkungslos. Auch diastatische Präparate scheinen auf das Quellungsvermögen der Krume keinen konservierenden Einfluss zu haben.

Aus dieser vorläufig nur theoretischen Studie kann also gefolgert werden, dass gewisse die Quellung der Stärke befördernde Stoffe das Altern der Brotkrume verzögern können und dass sich somit die Ansicht zu bestätigen scheint, dass die Entquellung der Stärke der Hauptfaktor des Altwerdens von Brot sei.

---