

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	21 (1930)
<b>Heft:</b>	4
<b>Artikel:</b>	Zur Analyse der Eierteigwaren
<b>Autor:</b>	Fellenberg, Th. von / Werder, J.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-983935">https://doi.org/10.5169/seals-983935</a>

### 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:** 29.12.2025

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

## Zur Analyse der Eierteigwaren.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

Nach einem Vortrag, gehalten am 7. Juni an der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker in Lugano.

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

Bei der Untersuchung der Eierteigwaren auf ihren Gehalt bedient man sich meistens der Bestimmung der Lecithin-Phosphorsäure und des Aetherextrakts. Durch diese beiden Bestimmungen wird nur der Eigelbgehalt erfasst. *Schmid*<sup>1)</sup> empfahl ausserdem eine Methode, um das Eiweiss des Eierklars bis zu einem gewissen Grade abzuschätzen. Es ist mir nicht bekannt, ob sich diese Methode bisher in den kantonalen Laboratorien Eingang verschafft hat.

Die Beurteilung nach dem Lecithingehalt und, wie *Schmid* gezeigt hat, auch nach dem Aetherextrakt krankt an dem Umstand, dass die Löslichkeit der Lecithin-Phosphorsäure nach längerem Lagern abnimmt, dass also bei zu niedrigen Befunden immer die Unsicherheit besteht, ob es sich nicht vielleicht um eine alte Ware handelt.

Ich werde mich im Folgenden mit der Bestimmung der Lecithin-Phosphorsäure und mit derjenigen des Eierklar-Eiweisses befassen.

### 1. Lecithin-Phosphorsäure.

Die Lecithin-Phosphorsäure wird bekanntlich bestimmt durch Extrahieren mit Alkohol und Bestimmen der Phosphorsäure im Auszug. Sie beruht also auf der Löslichkeit des Lecithins in Alkohol. Die Verbrennung des Extraktes kann auf trockenem oder auf nassem Wege geschehen.

#### a) Bestimmung der Phosphorsäure.

Zur Lecithin-Phosphorsäurebestimmung wurde neuerdings<sup>2)</sup> wieder das alte von *Lorenz'sche*<sup>3)</sup> Verfahren der Phosphorsäurebestimmung empfohlen, welches darin besteht, dass die Phosphorsäure unter bestimmten Bedingungen mit einer sauren, Ammonnitrat enthaltenden Molybdänsäurelösung gefällt und der Niederschlag nach dem Waschen mit Ammonnitrat, Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet und direkt gewogen wird. Nach *von Lorenz* entspricht 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30,85 mg Ammoniumphosphormolybdat. Man erhält somit aus dem Gewicht des Niederschlages P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch Multiplikation mit 0,03295.

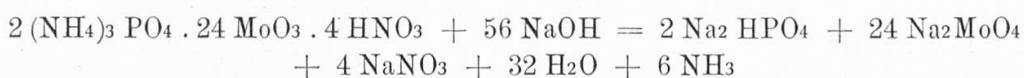
<sup>1)</sup> Diese Mitt., 3, 193 (1912).

<sup>2)</sup> Gronover und Lederle, Z. U. L., 58, 451 (1929).

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstationen, 55, 183 (1901); Chem. Ztg., 32, 707 (1908).

Die Methode gibt unter sich gut übereinstimmende Werte und ist nicht allzu kompliziert; sie kann also für die Praxis des Lebensmittelchemikers empfohlen werden. Nun ist aber auch die Möglichkeit vorhanden, den Niederschlag statt zu wägen zu titrieren und dies ist, besonders bei Serienuntersuchungen, mit Zeiter sparnis verbunden.

Die Titration des allerdings auf etwas anderem Wege gewonnenen gelben Niederschlags scheint von *Neumann*<sup>4)</sup> zuerst empfohlen worden zu sein und beruht auf der Gleichung:



Es entsprechen somit 56 Mol. NaOH 1 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 1 cm<sup>3</sup> n-NaOH entspricht 2,54 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Die Methode ist später auch von *Kaserer* und *Greisenegger*<sup>5)</sup> für pflanzliche Produkte und für Böden, von *Grossfeld*<sup>6)</sup> speziell für Lecithin-Phosphorsäurebestimmungen in Eierlikören benutzt worden. Nach Lösen des Niederschlages in einem kleinen Ueberschuss von Normal-Natronlauge wird das Ammoniak weggekocht und der Ueberschuss der Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator und Säure zurücktitriert.

Diese Bestimmungsmethode geht also von der Voraussetzung aus, dass im Ammonium-Phosphormolybdat nach *Hundeshagen*<sup>7)</sup> auf 1 PO<sub>4</sub> 12 MoO<sub>3</sub> und 2 HNO<sub>3</sub> enthalten sind. In der Regel aber wird die gelbe Verbindung als (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12 MoO<sub>3</sub><sup>8)</sup> oder nach *Werners Koordinationslehre*<sup>9)</sup> als (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>4</sub> [P(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>], also ohne Salpetersäure geschrieben. Diese Formel würde auf 1 Mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur 52 Mol. NaOH erfordern.

Die Zusammensetzung des Niederschlags scheint also sehr von den Fällungsbedingungen abzuhängen. Daraus geht hervor, dass man nicht ohne weiteres den nach irgend einem Verfahren erhaltenen Niederschlag titrieren und dabei Berechnungsfaktoren anwenden darf, die für eine andere Methode gelten.

Ich habe die Methode von *von Lorenz* einerseits genau nach der Vorschrift, wie sie von *Plücker*<sup>10)</sup> wiedergegeben wird, angewendet, anderseits habe ich den Niederschlag nach *Neumann* titriert und dabei stets nach *von Lorenz* einen ganz kleinen Fehlbetrag, nach *Neumann* einen deutlich zu hohen Wert gefunden, wie folgende Zahlen zeigen.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem., **37**, 115 (1902/03); **43**, 32 (1904/05).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Oesterreich, **13**, 785 (1910); Chem. Zentralbl., 1010, II, 1631.

<sup>6)</sup> Z. U. L., **54**, 452 (1927).

<sup>7)</sup> Chem. Ztg. (1894), 506.

<sup>8)</sup> *Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie.

<sup>9)</sup> Siehe *Ephraim*, Anorganische Chemie.

<sup>10)</sup> Z. U. N. G., **17**, 446 (1909).

0,9586 g reinstes, schön kristallisiertes primäres Kalumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wurde zu 200 cm<sup>3</sup> gelöst; je 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung, entsprechend 25 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden in Arbeit genommen. Die Messgeräte wurden genau kalibriert, die zum Zurücktitrieren benützte Salzsäure gravimetrisch eingestellt, die Natronlauge auf diese Säure genau eingestellt. Die Titrations sind unter Verwendung von Normal-Lösungen auf 0,005—0,01 cm<sup>3</sup> scharf.

	gelber Niederschl.	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Man fand gravimetrisch nach v. Lorenz . . . . .	0,7543 g	24,85
	0,7549 g	24,87
	0,7537 g	24,84
Mittel	<u>0,7543 g</u>	<u>24,85</u>
	 cm <sup>3</sup> n-NaOH	 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Die Titration ergab . . . . .	10,095	25,64
	10,11	25,68
	10,13	25,73
Mittel	<u>10,112</u>	<u>25,68</u>

Der zu hohe Wert bei der Titration hat seinen Grund darin, dass der nach der *von Lorenz'schen* Methode erhaltene Niederschlag nicht genau der von *Neumann* angenommenen Zusammensetzung entspricht. Uebrigens würde auch der *Hundeshagen'sche* Niederschlag gravimetrisch einen ganz andern Wert als der *von Lorenz'sche*, nämlich nur 0,7264 g auf 25 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> geben.

Die nähere Untersuchung des nach *von Lorenz* erhaltenen Niederschlags zeigte, dass er bedeutend weniger Salpetersäure enthält als der Formel von *Hundeshagen* entspricht, dass darin hingegen eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefelsäure enthalten ist. Der Ammoniakwert wurde zu hoch gefunden. Die Resultate sind folgende.

*Wasserbestimmung.* 0,3881 g gelber Niederschlag, bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gibt 0,3845 g. Der Gewichtsverlust beträgt 0,93 %.

*Ammoniakbestimmung.* Der Niederschlag von 25 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird mit etwas überschüssiger Natronlauge destilliert und das Destillat in  $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen und mit  $\frac{n}{10}\text{-NaOH}$  zurücktitriert.

	$\frac{n}{10}\text{ NH}_3$
Gefunden . . . . .	11,85
Berechnet für Ammonium-Phosphormolybdat . . . . .	<u>10,56</u>
Überschuss an NH <sub>3</sub>	0,29

*Salpetersäurebestimmung.* Der Rückstand der Ammoniakbestimmung wird nach *Devarda*<sup>11)</sup> reduziert und das entstandene Ammoniak wie oben bestimmt. Man findet 0,67 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}\text{-HNO}_3$ .

<sup>11)</sup> S. Beckurts. Die Methoden der Massanalyse. 1. Abt., S. 124 (1909).

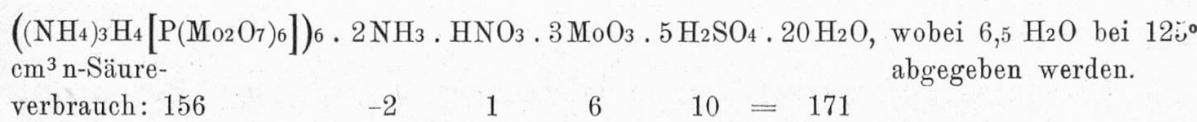
Man versuchte auch, die Bestimmung kolorimetrisch mit Diphenylamin-Reagens nach *Tillmanns* nachzukontrollieren. Obschon diese Bestimmung sich nicht genau ausführen lässt wegen der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden verglichenen Lösungen, bestätigt sie doch den titrimetrisch gefundenen Wert bezüglich der Größenordnung.

*Schwefelsäurebestimmung.* Der Niederschlag von 25 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird zur Titration verwendet; dann wird in schwach salzsaurer Lösung bei Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt. Der ziemlich voluminöse, Molybdänsäure enthaltende Niederschlag wird abzentrifugiert und abwechselnd mit Ammoniak und mit Salzsäure aufgekocht und jedesmal auszentrifugiert, bis er in Gegenwart von Säure keine Gelbfärbung mehr zeigt und bei der weiteren Behandlung an Volumen nicht mehr abnimmt. Der Niederschlag wird schliesslich filtriert, gründlich ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man findet 0,0774 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 6,62 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Formel des Ammonium-Phosphormolybdate erfordert auf 1 Mol.  $P_2O_5$  52 Mol. n-NaOH oder für 25 mg  $P_2O_5$   $91,52 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH, während tatsächlich 101,12  $\text{cm}^3$  gefunden wurden, also ein Ueberschuss von 10,6  $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ .

Wenn wir die gefundene Salpetersäure und Schwefelsäure addieren und die überschüssigen  $0,29 \text{ cm}^3 \frac{\text{N}}{10} \text{ NH}_3$  davon abziehen, so finden wir einen Säureüberschuss von  $7,00 \text{ cm}^3 \frac{\text{N}}{10}$ . Der durch direkte Titration des Niederschlags gefundene Säureüberschuss beträgt also  $3,6 \text{ cm}^3$  mehr als der aus der Salpetersäure und Schwefelsäure berechnete. Somit muss noch eine weitere titrierbare Säure vorliegen und das kann wohl nur freie Molybdänsäure sein. Wir hätten also auch solche noch in unserer Verbindung anzunehmen.

Folgende Formel steht mit den gefundenen Analysenzahlen in guter Uebereinstimmung:



Ausbeute: Ber. Niederschlag pro g  $P_2O_5$ : 30,17 g, Gef.: 30,17 g.

Wasserabgabe bei 125°: Ber. für 6,5 Mol. H<sub>2</sub>O: 0,91%, Gef.: 0,93%.

Titration: Ber. für 100 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 40,13 ccm n, Gef.: 40,38 ccm n.

$NH_3$ : Ber. für 100 mg  $P_2O_5$ : 4,69 ccm n, Gef.: 4,74 ccm n.

$NHO_3$ : Ber. für 100 mg  $P_2O_5$ : 0,235, Gef.: 0,268 ccm n.

$H_2SO_4$ : Ber. für 100 mg  $P_2O_5$ : 2,35, Gef.: 2,65 ccm n.

Trotz der recht guten Uebereinstimmung befriedigt die angegebene Formel nicht recht, da sie mit den Anschauungen über die Heteropoly-säuren (siehe *Ephraim* l. c.) nicht im Einklang steht. Nach diesen An-schauungen dürften auf 1 Phosphoratom nur 12 Molybdänsäurereste fal-

len, während unsere Formel 12,5 Reste verlangt. Es mag dahingestellt sein, ob die einzelnen von uns bestimmten Komponenten zu einem Riesenmolekül zusammengefasst werden dürfen, oder ob es sich um Adsorptionserscheinungen an weniger kompliziert aufgebauten Molekülen handelt. Das praktisch wichtigste ist, dass wir die richtigen Faktoren für unsere Berechnung der Phosphorsäure anwenden und da ergibt sich aus unsren Analysen:

Für die Bestimmung nach *von Lorenz*:  $g \times 0,03314 = P_2O_5$ , statt 0,03295. Für die Titration des *von Lorenz'schen* Niederschlags nach *Neumann*:  $1 \text{ cm}^3 \text{ n-NaOH} = 2,472 \text{ mg } P_2O_5$  statt 2,54.

### *b) Verbrennung des alkohollöslichen Extraktes.*

Die Verbrennung der alkoholischen Extrakte habe ich nur auf nassem Wege vorgenommen, da man so entschieden viel rascher zum Ziele gelangt als bei der trockenen Verbrennung.

Nach *Plücker* dürfen bei der *von Lorenz'schen* Fällung nicht mehr als 1,5 bis höchstens 2  $\text{cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure auf 50  $\text{cm}^3$  Flüssigkeit vorhanden sein. Ich verbrenne stets mit genau 2  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure, wovon ein kleiner Teil verbraucht wird. *Gronover* und *Lederle* (l. c.) wenden 5  $\text{cm}^3$  an. Das ist entschieden zu viel, wie folgende Versuche in Uebereinstimmung mit *Plücker* zeigen.

Je 5 g eines mit NaF konservierten Eigelbs des Handels wurden verarbeitet. Man fand unter Verwendung von 5  $\text{cm}^3$   $H_2SO_4$  0,7017 und 0,7265 g gelben Niederschlag; unter Verwendung von 2,5  $\text{cm}^3$   $H_2SO_4$  0,7681 und 0,7518 g gelben Niederschlag.

Als oxydierenden Zusatz versuchte ich zuerst Perhydrol zu verwenden.

Die Reaktion geht aber zu heftig vor sich, so dass Verpuffung eintreten kann. Besonders häufig war dies der Fall, wenn Aetherextrakte verbrannt wurden. Die Verbrennung mit Salpetersäure geht zwar auch nicht ganz befriedigend. Die Lösung bleibt zum Schluss etwas gelblich gefärbt, so dass der Endpunkt der Verbrennung nicht ganz leicht zu erkennen ist. Will man die Nitrosylschwefelsäure, welche die Gelbfärbung wohl bewirkt, durch Wasser zersetzen und die entstandene Salpetersäure wieder abkochen, so ist dies eine Mehroperation. Kocht man sie nicht ab, so könnte die Salpetersäure in zu grossem Ueberschuss vorhanden sein. Das *von Lorenz'sche* Verfahren erfordert aber einen ganz bestimmten Salpetersäuregehalt der Lösung. Am besten ist es, die Hauptverbrennung durch Salpetersäure auszuführen, welche man in ganz kleinen Mengen zu der schwefelsauren Lösung zusetzt, bis die Färbung der Lösung hellgelb ist. Nun lässt man ein wenig erkalten und setzt einige  $\text{cm}^3$  30%iges Perhydrol zu. Eine stürmische Reaktion setzt ein und gleichzeitig entfärbt sich die Lösung. Die letzte organische Substanz und auch der

Ueberschuss an Salpetersäure wird zerstört. Man kocht das überschüssige Perhydrol ab und kann nun die Fällung vornehmen.

### c) Untersuchungen an Eigelb.

Bevor ich an die Untersuchung von Teigwaren ging, nahm ich eine Reihe von Bestimmungen an Eigelb vor, um die Extrahierbarkeit des Lecithins zu prüfen. Der Zweck dieser Versuche war ein doppelter. Einerseits sollten sie wegleitend sein für die Lecithinbestimmung in irgend welchen feuchten Materialien. Andrerseits sollte geprüft werden, ob mit dem Alter der Eier die Extrahierbarkeit des Lecithins, sei es in Alkohol oder in Aether, sich ändere. Solche eventuelle Änderungen könnten Anhaltspunkte darüber geben, ob der scheinbare Rückgang der Lecithin-Phosphorsäure bei Altern der Teigwaren einer wirklichen Änderung entspricht oder durch Zustandsänderungen der Teigware bedingt ist.

Nach *Juckenack*<sup>12)</sup> ist das Lecithin in den Eiern teilweise in freier Form vorhanden, teilweise ist es an Vitellin gebunden. Durch Aether wird nur das freie Lecithin ausgezogen, durch heissen Alkohol das freie und das gebundene.

Nach dem Vorschlag von *Gronover* und *Lederle* trockne ich das Eigelb vor der Extraktion mit Natriumsulfat.

Je 5 g Eigelb werden in einer Porzellanschale mit 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gemischt und mit einem Pistill zusammengedrückt. Nach einigen Minuten erwärmt sich die Masse merklich und nach einigen weiteren Minuten lässt sie sich zu einem trockenen Pulver verreiben.

Die Extraktion wurde 1. mit 75 cm<sup>3</sup> kaltem 95 %igem Alkohol während einer halben Stunde vorgenommen, filtriert und 50 cm<sup>3</sup> Filtrat verarbeitet. 2. wurde nach halbstündigem Stehen mit Alkohol in der Kälte eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt analog wie bei der Bestimmung nach *Arragon*<sup>13)</sup> in Teigwaren. 3. wurde eine Extraktion mit Alkohol im Extraktionsapparat von *Besson* während einer Stunde vorgenommen und schliesslich wurden noch Aetherextraktionen in der Kälte und im Apparat von *Besson* ausgeführt.

Man erhielt folgende Resultate mit Eiern verschiedenen Alters:

#### Extrahierte Lecithin-Phosphorsäure

Alter der Eier	Alkoholextraktion			Ätherextraktion	
	kalt %	heiss %	im Besson-Apparat %	kalt %	heiss %
1 Tag . . .	0,94	1,08	1,02	0,60	0,64
2 Tage . . .	0,86	1,00	0,93	—	0,65
23 Tage . . .	0,87	1,06	0,93	0,51	0,59

<sup>12)</sup> Z. U. N. G., 2, 905 (1899).

<sup>13)</sup> Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch.

Die heisse Alkoholextraktion nach *Arragon* hat überall etwas höhere Werte ergeben als die einstündige Extraktion im *Besson*-Apparat. Dieser Apparat arbeitet prinzipiell gut und sehr rasch gegenüber dem Soxleth'schen Extraktionsapparat und ist für manche Zwecke zu empfehlen. Er hat aber den Nachteil, dass der Alkohol beim Durchfliessen stets denselben Weg nimmt und nicht die ganze Masse gleichmässig durchstreicht. Es wäre übrigens vorteilhaft gewesen, die Extraktionsdauer zu erhöhen.

Die kalte Alkoholextraktion ergibt überall etwas kleinere Werte als die heisse Extraktion. Das durch Aether extrahierte freie Lecithin macht ungefähr 60—65 % vom Gesamtlecithin aus; ob kalt oder heiss extrahiert wird, bleibt sich ungefähr gleich.

Die geringen Unterschiede bei den verschiedenen Arten der Alkoholextraktion zeigen, dass die Extraktion, wie sie *Arragon* bei den Teigwaren vorschreibt, bei Eigelb, somit auch bei irgend welchen, auf analogen Weise mit Natriumsulfat getrockneten feuchten Eierprodukten, quantitative Resultate gibt.

Ein Einfluss des Alters auf das extrahierbare freie oder gesamte Lecithin ist bis zu einem Alter von 23 Tagen aus unsren Zahlen nicht zu erkennen. Man wird also auf diese Weise nicht feststellen können, ob ein frisches oder ein älteres Ei vorliegt.

#### *d) Untersuchungen an Teigwaren.*

Wie eingangs erwähnt, findet man in ältern Teigwaren stets zu wenig Lecithin-Phosphorsäure. Sollte dies von einer Zustandsänderung der Teigware beim Altern und nicht von einer Veränderung des Lecithins herrühren, so schiene es nicht ganz aussichtslos, Versuche anzustellen, ob sich nicht durch Änderung der Extraktionsweise bessere Resultate erzielen lassen. Es wurden Versuche in Aussicht genommen, welche durch Befeuchten der Teigware vor der Extraktion diese dem ursprünglichen Zustand wieder näher bringen sollten. Obschon diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, soll kurz darüber berichtet werden.

Am 13. März dieses Jahres wurden zwei Teigwaren selbst hergestellt, die eine ohne Eizusatz, die andere unter Zusatz von 150 g Eiinhalt pro kg Gries und zwar wurden Eierklar und Eigelb in dem Verhältnis angewendet, welches nach *Juckenack*<sup>14)</sup> das mittlere ist, 31 g Eierklar auf 16 g Eigelb.

Die Bestimmung der Lecithin-Phosphorsäure wurde vorerst nach *Arragon*<sup>15)</sup> ausgeführt. Die vorgeschriebenen Mengen wurden alle auf

<sup>14)</sup> Z. U. N. G., 2, 908 (1899).

<sup>15)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 3 Aufl., S. 112; Z. U. N. G., 3, 7 (1900).

die Hälfte reduziert, weil die Phosphorsäurebestimmung nach *von Lorenz* nicht mehr Material erfordert.

Ferner ging man folgendermassen vor: Man verreibt 22,5 g fein gemahlene Teigware im Mörser mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser zu einem gleichmässigen Pulver und wägt wieder, wobei wegen der Verdunstung ein kleiner Fehlbetrag von 0,2—0,25 g gefunden wird. Man bringt das Material in einen Kolben, fügt 75 cm<sup>3</sup> und die dem Fehlbetrag entsprechende Menge absoluten Alkohol hinzu und erhitzt 30 Minuten auf dem Wasserbad zum leichten Sieden. Die übrige Verarbeitung erfolgt gleich wie bei dem Versuch nach *Arragon*. Der Alkohol ist hier durch das Wasser auf 93,8 % verdünnt. Man erhielt nach verschiedenen Zeiten folgende Werte:

Alter der Teigwaren	ohne Ei		mit Ei	
	nach Arragon	modifiziert	nach Arragon	modifiziert
	%	%	%	%
1 Tag . . .	0,0197	0,0220	0,0575	0,0621
22 Tage . . .	—	—	0,0567	0,0603
82 Tage . . .	0,0266	0,0234	0,570	0,0590

Die Abnahme der Lecithin-Phosphorsäure erfolgt nicht sehr rasch. Nach 82 Tagen beträgt sie bei Aufbewahrung in Papiersäcken erst so viel, dass dadurch nach *Arragon* ein Fehlbetrag von 0,13 Ei pro kg vorgetäuscht wird. Die Zeitdauer von kaum drei Monaten ist also zu kurz, um irgendwelche Schlüsse zu ziehen.

Das modifizierte Verfahren durch Anfeuchten der Teigware vor der Extraktion gibt etwas höhere Werte als das Verfahren nach *Arragon*. Ob es, vielleicht nach weiterer Abänderung, irgendwelche Dienste wird leisten können, wird erst die Fortsetzung der Versuche zeigen.

Es standen mir auch einige sehr alte selbstbereitete Teigwaren aus dem Jahre 1922 zur Verfügung. Man fand darin nach dem modifizierten Verfahren:

Teigware	Lecithin-Phosphorsäure		Die Differenz entspricht	Eier pro kg
	ohne Ei	%		
Teigware ohne Ei . . .	0,0240		—	—
» mit 3 Eiern . . .	0,0279		» » »	0,32
» mit 4 Eiern . . .	0,0307		» » »	0,56

So altes Material gibt also jedenfalls auch nach dem Befeuchten keine irgendwie brauchbaren Werte.

#### e) Methode der Lecithin-Phosphorsäurebestimmung.

Zum Schluss sei die Methode der Lecithin-Phosphorsäurebestimmung in Teigwaren, wie ich sie ausführe, nochmals im Zusammenhang wiedergegeben.

22,5 g mit Hilfe der Malzschrötmühle nach *Lintner* oder einer andern fein einstellbaren Mühle fein gemahlene Teigware werden nach *Arragon*

in einem 300 cm<sup>3</sup> fassenden Stehkolben mit 75 cm<sup>3</sup> Alkohol von 95 % versetzt, gewogen, 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und sodann 30 Minuten in einem entsprechend angeheiztem Wasserbad am Rückflusskühler (ein Birnenkühler nach *v. Fellenberg*<sup>16)</sup> genügt) in leichtem Sieden erhalten. Das Erhitzen im Wasserbad ist besser, als auf dem Wasserbad, weil die Flüssigkeit weniger stösst.

Man ergänzt nun den verdampften Alkohol auf der Wage durch neuen und filtriert noch warm durch ein Faltenfilter. Die Filtration der warmen Flüssigkeit geht ausserordentlich rasch vor sich; kühlt man vorher ab, so geht sie langsam von statthen, weil sich dann gelöste Stoffe ausscheiden. Vom trüben Filtrat werden bei Normaltemperatur 50 cm<sup>3</sup> in ein 100 cm<sup>3</sup>-Kjeldahlkölbchen abgemessen und unter Zusatz eines Filtrerpapierschnitzels als «Siedesteinchen» im siedenden Wasserbad abgedampft oder abdestilliert. Man stellt dabei fest, dass die Lösung beim Erwärmen wieder vollkommen klar wird.

Der Rückstand wird nun mit 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 1—2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure versetzt und, nachdem die Hauptreaktion vorbei ist, erhitzt und weiter mit ganz kleinen Portionen Salpetersäure versetzt, bis die Lösung gelb erscheint. Dann lässt man etwas abkühlen und gibt 3—4 cm<sup>3</sup> Perhydrol (30%ig) zu und dampft, nachdem die stürmische Reaktion nachgelassen hat, ein bis zum ersten Auftreten von weissen Dämpfen. Die ganze Verbrennung ist in 5—10 Minuten beendet. Es lassen sich in der gleichen Zeit auch mehrere Proben bewältigen.

Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt des Kolbens in ein 150 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas, bei welchem man bei 50 cm<sup>3</sup> eine Marke angebracht hat und setzt 5 cm<sup>3</sup> 65 %ige Salpetersäure (spez. Gewicht 1,40) hinzu und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Die Fällung erfolgt mit dem Reagens nach *von Lorenz*<sup>17)</sup>, welches folgendermassen bereitet wird:

«Man übergiesst in einem 2—3 Liter fassenden Kolben 100 g Ammoniumsulfat mit einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 bis 1,36 (55,8—57,5 %) und löst unter Umrühren. Desgleichen löst man 300 g Ammoniummolybdat in einem Literkolben in heissem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, stellt auf die Marke ein und giesst die Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren in die Ammoniumsulfatlösung. Man lässt wenigstens 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert durch ein säurefestes, dichtes Filter und hebt die fertige Lösung gut verschlossen im Dunkeln auf.»

Zur Fällung wird die auf 50 cm<sup>3</sup> gebrachte Phosphorsäurelösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt und kurz umgeschwenkt, um die Ueberhitzung der Gefäßwandung zu vermeiden. Dann giesst man 50 cm<sup>3</sup>

<sup>16)</sup> Diese Mitt., 15, 242 (1924).

<sup>17)</sup> Siehe *Plücker*, Z. U. N. G., 17, 447 (1909).

Molybdänreagens mitten in die Flüssigkeit, lässt einige Minuten stehen, bis sich die Hauptmenge des Niederschlags abgesetzt hat (nicht länger als 5 Minuten), röhrt mit einem Glasstab 30 Sekunden lang um und lässt bis am nächsten Tage stehen.

Man filtriert nun durch einen Glasfiltertiegel, der, falls man gravimetrisch vorgehen will, vorher im Exsikkator aufbewahrt und gewogen worden ist. Der Niederschlag wird 2—3 mal mit 2 %iger Ammonnitratlösung und 2 mal mit Alkohol von 95 %, welcher keinesfalls alkalisch reagieren darf, und im Falle der gravimetrischen Bestimmung 1 mal mit Aether gewaschen.

Im letztern Falle bringt man den Tiegel nun sofort in einen Vakuum-exsikkator ohne Trocknungsmittel, evakuiert eine halbe Stunde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe und wägt. Durch Multiplikation des Gewichts mit 0,03314 erhält man  $P_2O_5$ .

Will man titrimetrisch vorgehen, so braucht der Tiegel nicht gewogen zu werden. Man wäscht auch nicht mit Aether nach. Die Hauptmenge des alkoholfeuchten Niederschlags wird mit einem Spatel in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen worden war, zurückbefördert und der Rest so gut wie möglich mit Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit soll nicht mehr als 30—40 cm<sup>3</sup> betragen. Man setzt nun einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und versetzt unter Umrühren mit Hilfe einer genauen Messpipette mit so viel von einer genau eingestellten  $\frac{n}{2}$ -NaOH, dass der Niederschlag in Lösung geht und die Lösung noch stark rot bleibt. Mehr als 7—8 cm<sup>3</sup> Lauge sind dazu nicht erforderlich. Natürlich kann man auch mit einer verdünnteren, z. B.  $\frac{n}{4}$ -NaOH arbeiten. Man erhitzt nun die Lösung. Da der Tiegelboden nach dem Ausspülen noch gelb ist und man die kleine Menge Niederschlag, welche die Färbung verursacht, mehr aus Gründen der analytischen Sauberkeit auch noch mitbestimmen will, löst man ihn mit einigen Tropfen Ammoniak auf. Da aber das Ammoniak den alkoholfeuchten Tiegelboden nicht gut benetzt, giesst man zuerst etwas von der angewärmten Hauptflüssigkeit in den Tiegel, giesst sie wieder in das Becherglas zurück, gibt nun 2—3 Tropfen Ammoniak in den Tiegel, worauf sich der Rest des Niederschlags sofort auflöst, und spült mit Wasser in das Becherglas. Die Lösung muss nun gekocht werden, um das im Niederschlag enthaltene und das zugesetzte Ammoniak wegzubringen. Dazu kocht man es nach Zusatz einiger Bimssteingranula bis gut zur Hälfte ein und titriert darauf die noch heiße Flüssigkeit mit Salzsäure, bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Die Titration ist äusserst scharf. Der Umschlag erfolgt auf 1—2 Hundertstel cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{2}$ -HCl genau. Die Berechnung erfolgt auf Grund der Gleichung: 1 cm<sup>3</sup> n-NaOH = 2,472 mg  $P_2O_5$ . Die Genauigkeit der Titration hängt ganz von der Genauigkeit der Normallauge und der Messgeräte ab.

## 2. Bestimmung des Eierklar-Eiweisses.

Vor 18 Jahren<sup>18)</sup> hat unser verstorbener Kollege, Herr Kantonschemiker *Schmid* von Frauenfeld, vor Ihnen über Versuche gesprochen, die bezweckten, das Eieralbumin vom Weizenalbumin abzutrennen und schätzungsweise zu bestimmen, um den Gehalt der Teigwaren an Eierklar zu erfahren. *Schmid* extrahierte die Teigware mit Wasser, fällte das Eiweiss durch Erwärmen im Wasserbad auf bestimmte Temperatur, zentrifugierte aus und mass das Volumen des Sedimentes.

Dies Verfahren konnte aus verschiedenen Gründen nur ganz approximativ sein. Kleine Differenzen in den Bedingungen der Ausflockung und im Auszentrifugieren mussten bereits das Volumen des Niederschlags erheblich beeinflussen; deshalb verglich *Schmid* seine Niederschläge stets mit gleichzeitig gewonnenen Niederschlägen aus Teigwaren mit bekanntem Ei gehalt. Eine Hauptzukömmlichkeit des Verfahrens aber besteht darin, dass bereits Teigwaren ohne Ei gehalt recht erhebliche Niederschläge geben.

Ich versuchte bereits nach dem Erscheinen der *Schmid*'schen Arbeit, das Verfahren zu verbessern, ohne aber vorläufig zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Die neuerdings wieder aufgenommenen Versuche hatten nun besseren Erfolg.

Ich ging darauf aus, die Niederschläge nicht zu messen, sondern ihren Stickstoffgehalt zu bestimmen.

Mein Hauptbestreben war darauf gerichtet, eine genügend weitgehende Trennung des Eieralbumins vom Weizeneiweiss durchzuführen, so dass in den eifreien Teigwaren möglichst geringe Eiweissmengen zur Bestimmung gelangten. War dies erreicht, so konnte man auch am ersten damit rechnen, dass diese Teigwaren unter sich gleichmässige Werte ergaben, dass also der für das Weizeneiweiss in Abzug zu bringende Betrag in allen Fällen genügend konstant war.

Das Gries, welches zur Herstellung der Teigwaren dient, besteht aus dem Weizenendosperm. Bestandteile des Embryo dürften darin nicht enthalten sein. Nach *Osborne*<sup>19)</sup> bestehen die Eiweisskörper des Endosperms zur Hauptsache aus Gliadin und Glutenin, welche beide in Wasser und in Salzlösungen unlöslich sind. Im Weizenembryo ist ein wasserlöslicher Eiweisskörper, das zu der Klasse der Albumine gehörende Leukosin enthalten. Der ganze Samen enthält 0,4 % davon.

Man sollte also eigentlich keine wasserlöslichen Eiweisskörper in den eifreien Teigwaren erwarten. Tatsächlich findet sich aber wasserlösliches Eiweiss in allen Mehlsorten und auch in den Teigwaren vor. Ich habe seinerseit<sup>20)</sup> in wässrigen Mehlauszügen folgende Eiweissmengen

<sup>18)</sup> Diese Mitt., **3**, 193 (1912).

<sup>19)</sup> Abderhalden, Biochem. Arbeitsmeth., Bd. 2.

<sup>20)</sup> Diese Mitt., **10**, 253 (1919).

gefunden: In 2 Weissmehlsorten 1,18 und 1,44 %, in 4 sog. Vollmehlsorten, wie sie in der Nachkriegszeit verwendet wurden, 1,53—1,88 %, in 2 Roggensorten 2,38 und 2,64 % und in 2 Gerstensorten 0,34 und 0,38 %.

Wie weit es sich hier um Leukosin handelt, wie weit etwa Globuline unter Mithilfe der im Getreide vorhandenen Salze oder Klebereiweiss unter Mitwirkung der geringen, etwa vorhandenen Säuremengen in Lösung gegangen ist, habe ich nicht genauer untersucht.

Folgender Versuch soll zeigen, welche Eiweissmengen bei den Arbeitsbedingungen von *Schmid* bestimmt werden.

Je eine Probe Hörnli ohne Ei und mit 150 g Eiinhalt pro kg nach Angabe des Fabrikanten, beide aus der gleichen Fabrik, wurden mit der 5-fachen Menge Wasser geschüttelt und filtriert. Ein halbstündiges Schütteln im Schüttelapparat, wie es *Schmid* vornimmt, ist unnötig. Nach *Osborne* (l. c.) lösen sich die Eiweisskörper aus gepulverten Materialien nahezu sofort. Wenn man nun noch die ziemlich lange Zeitdauer der Filtration in Betracht zieht, während welcher der Lösungsvorgang weitergeht, so kommt man mit einer sehr kurzen Schütteldauer aus. Ich pflegte das in der Malzschrotmühle nach *Lintner* fein gemahlene Material 2 Minuten mit dem Lösungsmittel zu schütteln und nach 10—15 Minuten langem Stehen durch ein Faltenfilter zu filtrieren. Die ersten Anteile gehen stets trüb durch das Filter und müssen wiederholt, mindestens zwei mal zurückgegossen werden. Die ganze Filtrationszeit dauert in der Regel etwa 2 Stunden.

Die klaren Filtrate werden nun im siedenden Wasserbad 5—10 Minuten erhitzt, bis sich das ausgefällte Eiweiss gut zusammenballt. Um die Filtration zu erleichtern, wird etwas ausgeglühte Kieselguhr zugesetzt und noch einige Minuten erhitzt. Man filtriert, wäscht gründlich mit heißem Wasser aus und verbrennt das Filter mit Inhalt nach Kjeldahl.

Man fand in Hörnli ohne Ei 0,48 %, in solchen mit 3 Eiern 1,49 % Protein, also nur den 3,1-fachen Wert. Nach Abzug des Weizenproteins bleiben für das Eierprotein 1,01 % übrig.

Man nahm nun die Extraktion statt mit Wasser mit einer gesättigten Kochsalzlösung vor, um zu prüfen, ob dadurch vielleicht das Eiweiss des Weizens ausgefällt werde. Man fand für eifreie Hörnli 0,585 %, für solche mit Eierzusatz 1,32 %. Die Differenz beträgt 0,735 % Eiereiweiss. Durch die gesättigte Kochsalzlösung ist also nicht Weizenprotein ausgefällt worden, sondern es ging im Gegenteil noch mehr davon in Lösung. Von dem Eiereiweiss hingegen löste sich weniger, als in Wasser, so dass das Verhältnis sich noch ungünstiger gestaltet als bei der wässrigen Extraktion. Wir haben das Verhältnis: Weizeneiweiss zu Eiweiss der Eierteigware = 1:2,23.

Man führte nun den gleichen Versuch durch Schütteln mit einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung aus und fand für Hörnli ohne Ei diesmal nur den geringen Betrag von 0,079 %. Allerdings war auch der Wert für Eierhörnli bedeutend niedriger als mit Wasser, nämlich 0,469 %, somit für das Eierprotein 0,39 % gegenüber 1,01 bei der wässrigen Extraktion. Trotzdem ist das Verhältnis der beiden Teigwaren hier ein bedeutend günstigeres, 1:5,9, gegenüber 1:3,1 bei der wässrigen Lösung.

Dieser Versuch befriedigt nun aber in einer Beziehung nicht ganz. Während Wasser und auch Kochsalzlösung die Teigware aufweicht, so dass eine weitgehende Lösung der löslichen Proteinkörper ohne weiteres plausibel erscheint, bleibt sie mit Magnesiumsulfatlösung hart. Man hat den Eindruck, dass die Lösung bei dieser Arbeitsweise allzu sehr vom Feinheitsgrad des Materials abhängt, dass die lösende Wirkung nicht bis ins Innerste der einzelnen Partikelchen dringt.

Bei dem folgenden Versuch wurde nun die Lösung auf andere Weise vorgenommen. Man verrieb die Teigware in einer geräumigen Reibschale zuerst mit einer kleinen Menge Magnesiumsulfatlösung 1 Minute lang, setzte nochmals Magnesiumsulfatlösung zu und verrieb wieder eine Minute lang, worauf man erst den Rest zufügte und wie oben weiterfuhr. Man fand diesmal 0,107 % Protein in der eifreien Teigware, 0,539 % in derjenigen mit Ei, somit 0,432 % Eierprotein. Das Verhältnis ist hier 1:5,07, also nicht ganz so günstig, wie im vorhergehenden Versuch. Hingegen ist ein deutlicher Mehrbetrag an Gesamtprotein und auch an Eierprotein erhalten worden.

Da auch auf diese Weise eine vollständige Lösung der löslichen Eiweisskörper ausgeschlossen erschien, ging man nun so vor, dass man zunächst eine wässrige Lösung herstellte, diese mit festem Magnesiumsulfat ausfällte, das Ausgeschiedene abfiltrierte und das Filtrat durch Hitze koagulierte. Dabei muss die Volumvermehrung der Lösung durch Auflösen des Magnesiumsulfats in Rechnung gesetzt werden. Nach unsren Versuchen lösen 10 cm<sup>3</sup> Wasser ca. 9,5 g MgSO<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O und geben dabei ca. 15,5 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit. Man fand bei eifreien Hörnli 0,121 %, bei den Eierhörnli 0,768 % Eiweiss. Das Eiereiweiss beträgt somit 0,647 %. Das Verhältnis ist 1:5,35.

Dies Resultat ist bereits recht befriedigend; die Ausbeute an Eiereiweiss ist bedeutend angestiegen.

Bei Versuchen mit Kochsalzlösung war beobachtet worden, dass nach der Hitzekoagulation im Filtrat durch Zusatz von Kupfersulfat eine weitere Fällung erfolgte, welche bei eifreier und bei eihaltiger Teigware gleich stark ausfiel, somit von einem unter Mitwirkung des Salzes in Lösung gegangenen Weizenprotein herrührte. Etwas anders verhielt sich nun aber das Filtrat der Magnesiumsulfatlösung. Hier entstand bei eifreier Teigware kein Niederschlag, wohl aber wurde eine, wenn auch

nicht gerade starke Fällung bei Eierhörnli erhalten. Es fällt also hier ein durch Hitze allein noch nicht koagulierbares Eierprotein aus, während eine Vermehrung des Weizenproteins nicht stattfindet.

Bei dem nächsten Versuch wurde deshalb in der Weise gearbeitet, dass nach der Hitzekoagulation Kupfersulfat zugegeben wurde. Dadurch wird vor allem auch die Ausflockung begünstigt; die Filtration geht viel leichter vor sich, so dass der Zusatz von Kieselguhr unnötig wird. Während bei der eifreien Teigware ohne Kupfersulfat nur eine Trübung, nicht aber eine Flockung eingetreten war, bewirkt das Schwermetallsalz auch hier eine schöne Flockung.

Man erhielt bei der eifreien Teigware 0,109 %, bei der Eierteigware 0,845 % Protein, somit 0,736 % Eierprotein. Das Verhältnis der beiden Fällungen zueinander ist 1:7,8, also das günstigste bisher erwähnte.

Man untersuchte nun ein Weissmehl auf gleiche Weise und fand 0,105 %, also denselben Wert, wie bei der Teigware ohne Ei.

Nun führte man die Bestimmung mit den beiden selbst hergestellten Teigwaren aus, welche im ersten Teil dieser Arbeit verwendet worden sind. Man fand für die eifreie Teigware 0,094 %, für die Teigware mit 150 g Eiinhalt pro kg 0,966 % Protein, somit 0,866 % Eierprotein. Das Verhältnis ist bei den beiden Teigwaren wie 1:10,3.

Das Ziel, möglichst wenig Weizeneiweiß, aber möglichst viel Eiereiweiß zur Bestimmung zu bringen, ist also in genügender Weise erreicht worden. Das Verhältnis der beiden Teigwaren ist hier bedeutend günstiger als bei der Lecithin-Phosphorsäure, wo sich der Wert der eifreien Ware zu dem der Eierware verhält, wie 1:2,9.

In der folgenden Tabelle sind die mit eifreien und eihaltigen Hörnli bei den verschiedenen Extraktionsverfahren erhaltenen Werte nochmals zusammengestellt.

*Tab. 1. Extraktionsversuche mit eifreien und eihaltigen Hörnli.*

Extraktion	Teigware		Differenz Eier- protein %	Verhältnis der Fällungen
	ohne Ei	mit Ei		
	Protein %	Protein %		
Mit Wasser . . . . .	0,48	1,49	1,01	1:3,1
Mit gesättigter NaCl-lösung . . . . .	0,585	1,320	0,735	1:2,23
Mit gesättigter MgSO <sub>4</sub> -lösung durch Schütteln	0,079	0,469	0,390	1:5,9
Dasselbe, durch Verreiben . . . . .	0,107	0,539	0,432	1:5,07
Mit Wasser, Fällen des Filtrats mit MgSO <sub>4</sub>	0,121	0,768	0,647	1:5,35
Dasselbe mit CuSO <sub>4</sub> . . . . .	0,109	0,845	0,736	1:7,8

Unsere selbst bereitete Eierteigware ergibt einen bestimmmbaren Eierprotein gehalt von 0,866 %. Nun beträgt aber der wirkliche Gehalt an Eierklaartrockensubstanz bei dieser Teigware 1,35 %, wie sich aus der

Herstellung berechnet (150 g Eiinhalt im Verhältnis von 31 g Eierklar zu 15 g Eigelb pro kg). Die Ausbeute beträgt somit nur 64 %. Ein kleiner Teil des Eierklars ist unlöslich in destilliertem Wasser, ein wesentlicher Anteil wird durch Magnesiumsulfat gefällt und schliesslich mag ein gewisser Rest selbst beim Kochen unter Kupfersulfatzusatz in Lösung bleiben.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammenstellung einiger Analysen von Teigwaren wieder. Die Proben Nr. 12—16 und 18 und 19 verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Kantonschemiker Dr. v. Weber. Die Bestimmungen der Lecithin-Phosphorsäure und des Aetherextrakts dieser Proben wurden in seinem Laboratorium durch Herrn Dr. Garnier, erstere nach meinen Angaben, ausgeführt.

*Tabelle 2.*

*Bestimmung des Eiinhalts einiger Teigwaren auf Grund des löslichen Proteins.*

	Protein in der Fällung %	Eier- protein %	Eiinhalt g pro kg	Anzahl Eier in kg	Ausbeute %
1. Teigware ohne Ei, selbst hergestellt	0,094	—	—	—	—
2. Teigw.m. 150 g Eiinhalt, selbst hergest.	0,966	0,866	150	3	—

**8 Jahre alte, selbst hergestellte Teigwaren.**

3. Ohne Ei . . . . .	0,129	0,029	4,2	—	—
4. Mit 50 g Eiinhalt . . . . .	0,300	0,200	35	0,69	69
5. » 100 g » . . . . .	0,532	0,432	75	1,50	75
6. » 150 g » . . . . .	0,770	0,670	116	2,32	77
7. » 200 g » . . . . .	0,948	0,848	146	2,94	74
8. Mit Eierklar von 150 g Eiinhalt . .	0,480	0,380	66	1,32	44
9. Mit Eigelb von 150 g Eiinhalt . .	0,111	0,011	1,7	—	—
10. Mit Vollmilch hergestellt . . . . .	0,217	0,117	20	0,41	—
11. Mit Magermilch hergestellt . . . . .	0,164	0,064	11	0,22	—

Teigwaren des Handels.	Lecithin- Phosphorsäure		Äther- extrakt	
	%	%	%	%
12. Hörnli ohne Ei . . . . .	0,109	—	—	0,023
13. Nudeln ohne Ei . . . . .	0,096	—	—	—
14. Eierhörnli . . . . .	0,845	0,745	129	2,58
15. Eiermaccaroni . . . . .	0,800	0,700	121	2,43
16. Spaghetti mit Konserveneiern . . .	0,560	0,460	80	1,56
17. Eier-Fideli, Eviunis . . . . .	0,802	0,702	122	2,44
18. Hörnli mit 2 % Sojabohnenlecithin .	0,111	0,011	1,7	—
19. Hörnli mit 3 % Sojabohnenlecithin .	0,124	0,024	4,1	0,07

Nr. 3—11 betreffen jene vor 8 Jahren selbst hergestellten Teigwaren, welche bereits im 1. Teil erwähnt worden sind. Während diese alten Proben kaum mehr Lecithin-Phosphorsäure nachweisen lassen, geben die Teigwaren mit 1—4 Eiern Eierprotein-Werte, von 69—77 % der

Theorie. Diese Bestimmung lässt sich also noch mit sehr alten Teigwaren gut ausführen. Der Einwand, welcher bei zu niedrigem Gehalt an Lecithin-Phosphorsäure oft gemacht wird, die Ware sei zu alt, hat hier keine Berechtigung. Allerdings gibt die mit Eierklar allein hergestellte Teigware Nr. 8 nur 44 %. Ich werde auf die vermutliche Ursache noch zurückkommen.

Um die mit Milch hergestellte Teigware beurteilen zu können, müssen wir uns zuerst Rechenschaft darüber geben, wie sich Milch bei unserm Untersuchungsverfahren verhält.

Kuhmilch gibt, mit Magnesiumsulfat gefällt und filtriert, ein tadellos klares Filtrat. Die Fällung beim Erhitzen ist gering; beim Zusatz von Kupfersulfat hingegen fällt ein reichlicher Niederschlag aus. Man fand in 100 cm<sup>3</sup> Milch 0,33 g Eiweiss.

Unsere Vollmilch-Teigware wurde so hergestellt, dass auf 1000 g Gries 333 cm<sup>3</sup> Milch verwendet wurden. Da daraus ca. 104 g Teigware resultieren, beträgt der Gehalt von 100 g fertiger Teigware 31,9 cm<sup>3</sup> Frischmilch. Man würde demnach 0,106 % Eiweiss finden müssen. Unsere alte Teigware hat 0,117 % ergeben. Somit lässt sich durch unser Verfahren offenbar Milcheiweiss noch nach 8 Jahren vollständig auffinden.

Die Frage, ob durch Milchzusatz etwa eine Eierteigware vorgetäuscht werden könne, muss verneint werden. Dazu ist das nach unserm Verfahren bestimmbare Eiweiss der Milch viel zu gering.

Unsere Magermilch-Teigware ist mit 333 cm<sup>3</sup> Magermilch auf 1 kg Gries hergestellt worden. Der Eiweissgehalt sollte hier etwas höher sein als bei der Vollmilch. Wir finden aber nur 0,064 % oder 55 % jenes Betrages. Nahezu die Hälfte ist unlöslich geworden.

Wir haben bei der Teigware mit Eierklar ohne Eigelb und bei derjenigen mit Magermilch starke Fehlbeträge. Es scheint demnach, als ob der Fettgehalt einerseits des Eigelbs, andererseits der Vollmilch zu der Erhaltung der Löslichkeit der löslichen Eiweisskörper des Eierklars und der Milch beigetragen habe. So wird es auch verständlich, dass unter den Teigwaren mit Vollei gerade diejenige mit nur einem Ei, also mit dem niedrigsten Gehalt an Eigelb, die schlechteste Ausbeute gegeben hat.

Bei den Teigwaren des Handels ohne Eizusatz, Nr. 12 und 13, finden wir praktisch denselben Wert von ungefähr 0,1 %, wie bei dem selbst bereiteten Produkt Nr. 1. Wir sind daher berechtigt, zur Berechnung des Eierproteins von dem gefundenen Gesamtprotein stets den runden Betrag von 0,1 % abzuziehen.

Die Eierhörnli und Eiermaccaroni Nr. 14 und 15, welche mit 150 g Eiinhalt hergestellt sein sollen, ergeben nur 129 und 121 g bzw. 2,58 und 2,43 Eier pro kg. Bei den Spaghetti mit Konserveneiern finden wir nur 80 g Eierinhalt bzw. 1,56 Eier, also nur wenig mehr als die Hälfte des geforderten Gehaltes, während der Gehalt an Lecithin-Phosphorsäure

und an Aetherextrakt eher übernormal hoch ist. Der Schluss dürfte berechtigt sein, dass es sich bei dieser Ware um Zusatz von Eimaterial handelt, welchem ein Teil des Eierklars entzogen worden ist.

Die beiden Hörnliproben mit Sojabohnenlecithin Nr. 18 und 19, von welchen das letztere einen Lecithin-Phosphorsäuregehalt ergeben hat, welcher einer normalen Eierteigware entsprechen würde, erweisen sich bei unserer Bestimmung als frei von Eierprotein. Lecithin-Phosphorsäure darf also nicht etwa als sicheres Merkmal für Eigelb angesehen werden. Es findet sich in verschiedenen pflanzlichen Materialien; beispielsweise habe ich es auch in erheblicher Menge in Kleie und in Spinat aufgefunden.

#### *Beschreibung der Methode.*

10 g mit der Schrotmühle nach *Lintner* oder einer andern leistungsfähigen Mühle fein gemahlene Teigware werden mit 50 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser in einem Kölbchen 2 Minuten lang kräftig geschüttelt und nach 10—15 Minuten langem Stehen durch ein Faltenfilter filtriert. Die ersten Anteile von je ungefähr 15 cm<sup>3</sup> werden zweimal zurückgegossen, nicht nur, um eine vollständige Klärung zu erreichen, sondern auch, um die Zeitdauer der Extraktion etwas zu verlängern. Dann wird weiter filtriert, so lange noch Flüssigkeit durch das Filter geht. Die Filtrationsdauer beträgt meist ungefähr 2 Stunden.

25 cm<sup>3</sup> klares Filtrat werden mit 25 g Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O), einer etwas grösseren Menge, als sich darin löst, versetzt und in einem auf 30° angewärmten Wasserbad eine Minute lang umgeschwenkt, wobei nahezu alles Magnesiumsulfat in Lösung geht und eine starke Eiweissfällung auftritt. Man filtriert durch ein Faltenfilter, indem man die ersten Anteile nochmals zurückgiesst, um ein absolut klares Filtrat zu erhalten.

25 cm<sup>3</sup> Filtrat werden in ein geräumiges Reagensglas von 40—50 cm<sup>3</sup> Inhalt abgemessen und in einem siedenden Wasserbad ungefähr 5 Minuten lang erhitzt, bis eine gute Koagulation des Eiweisses erfolgt ist. Bei eifreier Teigware tritt nur eine leichtere Trübung auf. Man fügt 2,5 cm<sup>3</sup> 5 %ige Kupfervitriollösung hinzu, schwenkt oder röhrt gut um und erhitzt nochmals einige Minuten. Es erfolgt nun auch bei eifreier Teigware eine leichte Ausflockung. Nachdem man nochmals kräftig umgeschwenkt hat, stellt man das Reagensglas nochmals für kurze Zeit in das Wasserbad und filtriert durch ein anliegendes Filter von 8 cm Durchmesser. Man bringt die am Glase anhaftenden Eiweissreste auch auf das Filter und wäscht noch 4 mal mit heissem Wasser aus. Das Filter mit Inhalt wird in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Kjeldahlkölbchen mit 3 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure, unter Zusatz von ca. 1 g Kupfervitriol und ca. 1 g Kaliumsulfat verbrannt. Die Verbrennung ist in 15—20 Minuten beendet. Man fügt nach dem Erkalten 25 cm<sup>3</sup> Wasser und so viel Natron-

lauge hinzu, wie  $2 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure entsprechen, da ungefähr  $1 \text{ cm}^3$  der Säure verbraucht worden ist, und destilliert gegen  $5 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , bei eifreier Teigware gegen  $2 \text{ cm}^3$ . Sobald die Flüssigkeit zu stossen beginnt, was nach ungefähr 5 Minuten der Fall ist, ist die Destillation beendigt. Ein blinder Versuch mit  $3 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure und einem entsprechenden Filter wird ein für alle mal ausgeführt und der Betrag abgezogen. Bei meinem Versuchen entsprach der Stickstoffgehalt von  $3 \text{ cm}^3$  conc. Schwefelsäure 0,035 und der eines Schleicher und Schüll'schen Filters Nr. 597 von 8 cm Durchmesser  $0,045 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , zusammen also  $0,08 \text{ cm}^3$ .

### Berechnung.

Da  $10 \text{ cm}^3$  wässrige Lösung bei der Sättigung mit Magnesiumsulfat  $15,5 \text{ cm}^3$  ergeben, so entsprechen die verwendeten  $25 \text{ cm}^3$  mit Magnesiumsulfat gesättigter Lösung  $16,1 \text{ cm}^3$  der ursprünglichen Lösung, bei welcher 1 Teil Teigware mit 5 Teilen Wasser behandelt worden sind. So mit entsprechen diese  $25 \text{ cm}^3$  3,22 g Teigware. Wenn  $a =$  Verbrauch an  $\frac{n}{10} \text{-H}_2\text{SO}_4$ , so beträgt der Verbrauch an  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  auf 100 g Teigware  $= \frac{10a}{3,22}$ , woraus sich durch Multiplikation mit  $14 \times 6,25$  der Proteingehalt in % ergibt.

Der Gehalt an Eierprotein ergibt sich durch Subtraktion von 0,1% vom gesamten Protein. Durch Multiplikation des Eierproteins mit  $\frac{150}{0,866}$  ergeben sich g Eierinhalt pro kg Teigware oder durch Multiplikation des Eierproteins mit  $\frac{3}{0,866}$  die Anzahl Eier pro kg.

### Zusammenfassung.

Die von Lorenz'sche gravimetrische Phosphorsäurebestimmung wird nachgeprüft.

Es wird versucht, den nach von Lorenz erhaltenen Niederschlag nach Neumann zu titrieren. Für die gravimetrische und die titrimetrische Bestimmung werden entsprechende Faktoren aufgestellt.

Es werden mehrere Extraktionsverfahren der Lecithin-Phosphorsäure in Eigelb nach dem Trocknen des Materials nach Gronover und Lederle miteinander verglichen. Dem von Arragon für Teigwaren vorgeschlagenen Verfahren wird der Vorzug gegeben.

Beim Altern der Eier wird bis zu 23 Tagen kein Unterschied in der Alkohol- und Aetherlöslichkeit des Lecithins festgestellt.

Bei Teigwaren wird ausser der Extraktion nach Arragon eine solche nach leichtem Befeuchten des Materials versucht, um zu prüfen, ob so auch ältere Teigwaren normale Werte lieferten. Innert der bisherigen Versuchsdauer hat dieses Verfahren keine Vorzüge gegenüber dem Verfahren von Arragon.

Eine genaue Beschreibung der Bestimmung der Lecithin-Phosphorsäure in Teigwaren wird gegeben.

Das Schmid'sche Verfahren der Eierklar-Eiweissbestimmung in Teigwaren wird modifiziert und ein Weg beschrieben, auf welchem das wasserlösliche Weizeneiweiss grösstenteils abgetrennt, während das Eierklar-Eiweiss zur Hauptsache der Bestimmung zugänglich gemacht wird.

## Serologische Agglutination durch Präzipitin.

Von Dr. Ch. SCHWEIZER.

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

Nach Wells<sup>1)</sup> können wir annehmen, dass die serologische Präzipitation und Agglutination auf dem gleichen Prinzip beruhen und sich nur dadurch unterscheiden, dass die Reaktion angestellt wird mit:

1. Eiweisslösung für die Präzipitation.
2. Festen Eiweissteilchen (Zellen) für die Agglutination.

Wenn wir nämlich ein Immunserum mit Typhusbazillen als Antigen herstellen, so wird dieses Serum:

1. Präzipitieren mit einem filtrierten eiweishaltigen Extrakt von Typhusbazillen;
2. Agglutinieren mit Typhusbazillen.

Das gleiche ist aber auch der Fall, wenn wir ein Immunserum mit dem eiweishaltigen Extrakt der Typhusbakterien herstellen.

Es war nun naheliegend, anzunehmen, dass man durch Ueberziehen von festen Partikelchen mit Eiweiss eine für das betreffende Eiweiss spezifische Agglutination erhalten könnte. Da die als Eiweissträger funktionierenden unspezifischen Partikelchen auch mitausgefällt würden, war ferner eine Verstärkung der zu beobachtenden Reaktion zu erwarten.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend, konnte denn auch Jones<sup>2)</sup> zeigen, dass bis zur deutlichen Trübung *erhitztes Antigen* mit Präzipitin eine deutlichere Reaktion gibt als die gleiche unerhitzte oder nur wenig erhitzte klare Eiweisslösung. Er stellte sich diese Verstärkung der Ausfällung so vor, dass beim Erhitzen ein Teil des Eiweisses koaguliert und die so entstandenen koagulierten Partikelchen sich mit unverändertem Eiweiss überziehen. Auf Zusatz von Präzipitin würde dann Agglutination dieser Partikelchen eintreten.

<sup>1)</sup> The Chemical Aspects of Immunity, p. 122, New York, 1925.

<sup>2)</sup> J. Exp. Med., 46, 303 (1927).