

schließlich davon abhängen, in welchem Maße die erzeugte Deformierung zur Streckung und zur Parallelität der gestreckten Moleküle geführt hat.

#### Zusammenfassung.

Die Autoren beschreiben verschiedene Versuche mit Streifen, welche in der Walzenrichtung und senkrecht dazu aus einem Polystyrenfilm geschnitten wurden. Die Streifen wurden in unbelastetem Zustand und auch bei verschiedenen Belastungen auf Temperaturen dicht oberhalb 90° C

erhitzt. Sie zeigten dabei eine Verkürzung („Racking“), eine Verlängerung, oder auch erst eine Verkürzung und danach eine Verlängerung. Die Änderungen der Abmessungen wurden festgelegt, während auch die Doppelbrechung vor und nach der Erhitzung gemessen wurde.

Für die merkwürdigen Erscheinungen wurde eine theoretische Deutung gegeben auf Grund einer Auffassung von dem Bau der Gele, welche als eine Synthese einer erweiterten „Fransentheorie“ und einer „kinetischen Theorie“ von diesem Bau zu betrachten ist.

## Zur Kenntnis der mechanischen Eigenschaften von Schäumen, III.<sup>1)</sup>

Von A. Siehr (Leipzig).

(Eingegangen am 28. September 1938.)

1. Bei der Zerschäumung von Eiweißlösungen nach dem Kreislaufverfahren<sup>2)</sup> treten bisweilen Störungen derart auf, daß die Schaumerzeugung intermittierend erfolgt oder auch ganz aussetzt, obwohl ein gleichmäßiger Gasstrom durch die Apparatur geht. Im folgenden soll versucht werden, für diese Störungen eine Erklärung und Abhilfe zu finden, und gleichzeitig soll festgestellt werden, ob der Schaum sich entsprechend dem Aggregatzustand seiner Komponenten vorwiegend wie ein Gas oder wie eine Flüssigkeit verhält.

2. Ein ungleichmäßiges Arbeiten der Zerschäumungsapparatur kann unter anderem dadurch zustande kommen, daß das Flüssigkeitsrücklaufrohr sich mit Schaum füllt, der den Rückstrom des Tropfwassers zur Filterplatte solange verhindert, bis sich über dem Rückflußrohr eine genügend hohe Tropfwassersäule angesammelt hat, deren Druck ausreicht, um den Schaum in das Steigrohr zurückzupressen. Die Filterplatte ist also zeitweilig nicht mit Flüssigkeit bedeckt, und die Schaumerzeugung erfolgt daher intermittierend.

3. Es mußte zunächst festgestellt werden, ein wie hoher Druck (gemessen in cm Wassersäule) erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bekannter Länge durch Rohre variierenden Querschnittes zu pressen.

Als Schäumerflüssigkeit wurde in allen folgenden Versuchen ein im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünnter Kartoffelpreßsaft benutzt. Der Gehalt an koagulierbarem Eiweiß betrug bei allen Ausgangslösungen 30/100. Der verdünnte Preßsaft

wurde bei einem Gasdruck von 70 mm Hg durch eine Schottfritte 3 G 3 in der üblichen Apparatur zerschäumt. Die Gasgeschwindigkeit betrug bei der Schaumerzeugung 1 Liter/Minute.

50 ccm des in dieser Weise hergestellten Schaumes hatten ein Gewicht von 0,49 g. Das spezifische Gewicht des Schaumes betrug also rund 0,01.

Es wurden vier Glasrohre von 1,5 m Länge und 4, 8, 12 und 18 mm lichterweite mit je einer Schaumsäule von 100 cm Länge gefüllt. Die Rohre wurden zu diesem Zwecke mit einfach durchbohrten Stopfen an das Schaumabflußrohr angeschlossen.

Jedes Glasrohr wurde in vertikaler Stellung in ein Stativ eingespannt. Es wurde der Druck in mm Wassersäule bestimmt, der erforderlich ist, um eine 100 cm lange Schaumsäule in den Glasrohren emporzudrücken. Es wurde Luft steigenden Druckes in den unteren Teil der Rohre eingeleitet und festgestellt, bei welchem Gasdruck der obere Meniskus der Schaumsäule sich in Bewegung zu setzen beginnt. Die Messungen wurden in bestimmten Zeitintervallen wiederholt, um den Einfluß der Schaumerstarrung auf den zur Bewegung der Schaumsäule erforderlichen Gasdruck festzustellen.

Tabelle I.

Zeit (Minuten)	Druck (mm Wassersäule) Rohrdurchmesser			
	18 mm	12 mm	8 mm	4 mm
4	260	295	490	930
10	262	310	510	950
16	263	320	530	975
25	265	335	535	985

<sup>1)</sup> Vgl. I. und II. Mitt. in Kolloid-Z. 77, 27 (1936) und 78, 156 (1937).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. 79, 11 (1937); Chemiker-Ztg. 64, 649 (1937).

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß

a) nach längerer Verweilzeit des Schaumes in den Rohren ein erheblich größerer Druck erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bestimmter Länge in Bewegung zu setzen,

b) der Durchmesser des Schaumrohres eine außerordentlich große Rolle spielt und

c) daß das spezifische Gewicht einer Schaumsäule sehr wenig oder gar nichts darüber aussagt, ein wie hoher Druck dazu erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bekannter Länge in einem Rohr von bekanntem Querschnitt emporzudrücken. Bei einem spezifischen Gewicht von 0,01 müßte beispielsweise eine Wassersäule von 10 mm ausreichen, um einer Schaumsäule von 100 cm Länge das Gleichgewicht zu halten. Wir sehen, daß die Haftfestigkeit des Schaumes an den Rohrwandungen eine viel größere Rolle spielt als sein spezifisches Gewicht.

4. Der in oben beschriebener Weise hergestellte Schaum wurde in ein kalibriertes Glasrohr gefüllt. Die Schaumsäule hatte eine Länge von 100 cm und ein Volumen von 100 ccm. Das Glasrohr wurde durch Gummischlauch und Quetschhahn unmittelbar am Anfang der Schaumsäule verschlossen. Der Schaum wurde vom offenen Ende des Glasrohres aus mit Druckluft in steigendem Maße komprimiert und dann wieder entspannt, wobei die Länge der Schaumsäule (das Schaumvolumen) in Abhängigkeit vom Drucke gemessen wurde. Das Glasrohr wurde bei diesen Versuchen in horizontaler Lage eingespannt. Der Schaum bildete einen sehr scharfen Meniskus, der

Tabelle II.

Kompression		Entspannung	
Druck mm Hg	Schaumvolumen ccm	Druck mm Hg	Schaumvolumen ccm
0	100	110	88
6	99,5	92	90
12	99	80	91
16	98,5	64	92,5
20	98	52	94
28	97	36	95,5
36	96	16	98
46	95	0	99,5
56	94		
66	93		
76	92		
84	91		
94	90		
104	89		
116	88		
126	87		
174	82,5		
180	81		
332	73		
360	69		

eine Ablesung des Volumens mit einer Genauigkeit von 0,5 ccm gestattete.

Bei mehrmaliger schneller Kompression auf 360 mm Hg und rascher Entspannung stellte sich immer wieder ein Volumen der Schaumsäule von 99,5 ccm ein. Es ist eine bekannte Methode, zur Schaumzerstörung in rascher Folge Unterdruck und Atmosphärendruck aufeinander folgen zu lassen. Unsere Versuche zeigen, daß nicht die starke Verzerrung des Schaumgerüsts die Schaumzerstörung hervorruft, denn bei Kompression und Entlastung treten ebenfalls starke Veränderungen des Schaumgefüges auf, die jedoch keine Schaumzerstörung zur Folge haben.

Tab. II und die sie veranschaulichende Fig. 1 zeigen, daß das Schaumvolumen eine lineare Funktion des Druckes ist. Bei Kompression und Entspannung verhält sich der Schaum also entsprechend seiner gasförmigen Komponente durch- aus wie ein Gas.

5. Wir sahen bisher, daß der Schaum beim Durchgang durch enge Rohre sich zwar wie eine sehr viskose Flüssigkeit verhält, bei Kompression und Entspannung dagegen die Eigenschaften eines Gases besitzt. Aus den folgenden Versuchen, Durchgang des Schaumes durch stark verengte Rohrquerschnitte, ergibt sich, daß der Schaum sich nicht nur entsprechend dem Aggregatzustand seiner Komponenten wie eine sehr zähe Flüssigkeit oder auch wie ein Gas verhalten kann, sondern daß er das Auftreten einer ganz spezifischen Eigenschaft ermöglicht, die man in diesem Umfang weder bei Gasen noch bei Flüssigkeiten antreffen kann, nämlich der „Druckspeicherung“.

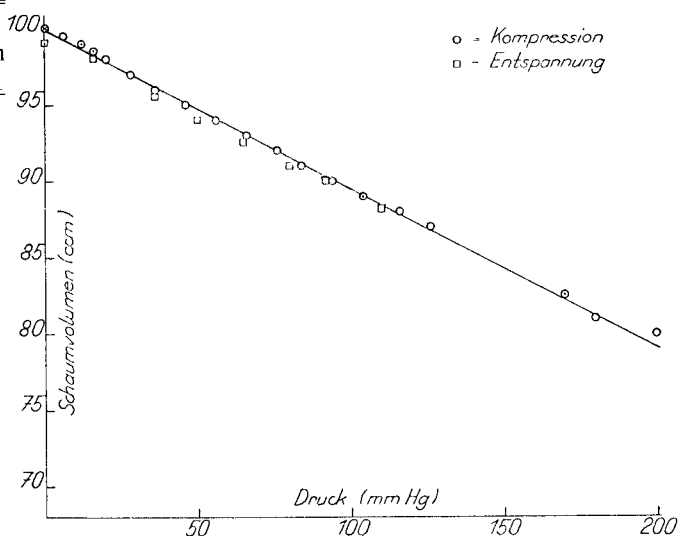


Fig. 1

Für die folgenden Versuche wurde eine Schott-Nutsche 3 G 3 verwandt, deren oberer Rand durch ein Glasrohr von 40 mm lichter Weite mit einem seitlichen Stutzen zur Aufnahme eines Quecksilbermanometers verlängert worden war. Die Nutsche wurde bis zu einer Höhe von 6 cm mit einem im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünntem Kartoffelpreßsaft gefüllt. Das Glasrohr hatte über dem Flüssigkeitsspiegel eine Länge von 17 cm. Der obere Rand des Glasrohres wurde durch einfach durchbohrte Stopfen verschlossen, in denen Glasrohre von 16, 8 bzw. 4 mm lichter Weite in vertikaler Stellung befestigt waren. Die lichte Weite des Schaumsteigrohres verengte sich mit anderen Worten bei den einzelnen Versuchen von 40 mm auf 16, 8 bzw. 4 mm. Der Manometerstutzen befand sich bei allen folgenden Versuchen

Tabelle III.

Druck mm Hg	Schaumhöhe cm		
3	17	Rohrdurchmesser 40 mm	
8	4		
9	6		
10	8		
12	13		
13	17		
18	30		
21	44		
23	55		
24	68		
29	81	Rohrdurchmesser 16 mm	
31	100		
32	120		
2	6		Rohrdurchmesser 40 mm
3	12		
3	17		
10	4		
11	6		
12	8		
14	10		
16	13		
18	17		
20	22		
25	30	Rohrdurchmesser 8 mm	
30	38		
35	50		
43	74		
45	93		
46	110		
50	120		
3	17		Rohrdurchmesser 40 mm
22	20		
31	31		
41	51		
45	60		
50	68		
63	85		
72	99		
76	110	Rohrdurchmesser 4 mm	

unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Durch Einleiten eines sehr langsamen Luftstromes von ca. 0,5 Liter/Minute wurde in der Apparatur ein Schaum erzeugt. An dem Quecksilbermanometer wurde der auf der Flüssigkeit lastende Druck in Abhängigkeit von der Schaumhöhe gemessen.

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß jede Verengung des Rohrquerschnittes eine starke Erhöhung des über der Flüssigkeit liegenden Druckes und damit auch eine Erhöhung des für die Zerschäumung erforderlichen Betriebsdruckes (bei gleichbleibender Gasgeschwindigkeit) zur Folge hat. Das ist jedoch noch nicht das einzige Ergebnis dieser Versuche. Es zeigte sich vielmehr, daß die drei Höchstdrucke von 32, 50 und 76 mm Hg nach Abstellen des Gasstromes und nach einer Verweilzeit von je 30 Minuten keine meßbare Abnahme aufwiesen. Die Diffusion des in der Apparatur unter Überdruck befindlichen Gases spielt also in einem Zeitraum von 30 Minuten keine merkliche Rolle und führt zu keinem meßbaren Druckausgleich. Das Aufsteigen des Schaumes in den engen Rohren erfolgte intermittierend, obwohl der in die Apparatur eintretende Gasstrom eine gleichbleibende Stärke von 0,5 Liter/Minute zeigte. Da die Filterplatte während des ganzen Versuches mit Schäumerflüssigkeit bedeckt war, haben wir in der Druckspeicherung einen zweiten Grund für das stoßweise Arbeiten der Zerschäumungsapparatur zu erblicken. In dem weiten Rohre steigt der Druck solange an, bis er genügend groß wird um den Widerstand des engen Rohres zu überwinden. In diesem Falle steigt die Schaumsäule ruckweise um einige Zentimeter, worauf es dann wiederum einer gewissen Zeit bedarf, bis sich im unteren Teil der Apparatur ein zum Weitertreiben der Schaumsäule ausreichender Druck eingestellt hat.

6. Die wissenschaftliche und technische Untersuchung von Schäumen wird hauptsächlich erschwert durch das geringe spezifische Gewicht, die heterogene Beschaffenheit und die schnelle zeitliche Änderung aller Eigenschaften der Schäume. Bei gravimetrischen Bestimmungen muß ein großes Schaumvolumen mit verhältnismäßig sehr geringer Masse gewogen werden. Dazu kommt noch das ständige Abströmen der Flüssigkeit in den Schaumlamellen, das eine gleichmäßige Probeentnahme stark erschwert, und schließlich die Erscheinung der spontanen Trocknung, die z. B. dazu führen kann, daß Brocken eines pulverisierbaren Trockenschaumes mit einem Wassergehalt von nur 10 Proz. unmittelbar an einen Schaum mit einem Wassergehalt von 99 Proz. angrenzen können. Diese spontane Trocknung,

die sich gerade bei Kartoffeleiweißschäumen gut beobachten läßt, ist bisher noch keineswegs geklärt worden. Um eine einfache Synäreseerscheinung allein dürfte es sich hierbei wohl kaum handeln, da in abgeschlossenen, also wasserdampfgesättigten Räumen keine derartige spontane Trocknung des Schaumes eintritt. Die oberflächlich getrockneten Schaumschichten scheinen sich vielmehr infolge innerer Spannungen des Schaumgerüsts zusammenzurollen, wodurch dann wiederum neue, noch feuchte Schaumschichten freigelegt werden. Photographische Zeitlupenaufnahmen könnten vielleicht eine Aufklärung dieses komplizierten Trockenvorganges geben.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten führen dazu, daß man sich bei der Untersuchung von Schäumen oftmals ungewöhnlicher und indirekter Methoden bedienen muß. Um beispielsweise die Anreicherung eines Stoffes im Schaum zu bestimmen, wird man zweckmäßigerweise die Verminderung der Ausgangslösung bezüglich des betreffenden Stoffes und die Verringerung des Anfangsvolumens der Lösung bestimmen und aus diesen beiden Daten die Anreicherung des Stoffes im Gesamtschaum berechnen. Ebenso wird man das spezifische Gewicht bisweilen auf indirektem Wege für einen bestimmten Zeitpunkt genauer bestimmen können als durch direkte Wägung. Wenn ein Liter Ausgangslösung bei vollständiger Zerschäumung 20 Liter Schaum bildet, dann kann man bei einem spez. Gew. 1,0 der Ausgangslösung und bei Vernachlässigung des Gasgewichtes annehmen, daß das spez. Gew. des Gesamtschaumes bei seiner Entstehung 0,05 beträgt. Durch Bestimmung des jeweiligen Schaumvolumens und der Tropfwassermenge kann man das spez. Gew. des Gesamtschaumes für jeden beliebigen Zeitpunkt mit größerer Genauigkeit angeben, als es mit Hilfe von direkten Wägungen möglich wäre.

Zu diesen Komplikationen bei der Untersuchung von Schäumen tritt nun noch die Tatsache, daß z. B. ein wasserarmer Kartoffeleiweißschaum die Eigenschaften eines spröden pulverisierbaren Körpers zeigen kann, daß er andererseits bei rascher Entstehung als „nasser“ Schaum sich wie eine leichtbewegliche Flüssigkeit verhält, während er bei langsamer Entstehung äußerst zähe ist und auch auf starkem Gefälle nicht mehr zum Fließen gebracht werden kann.

Die in Tab. I wiedergegebenen Versuche über den Widerstand des Schaumes gegen die Bewegung in Rohren zeigen, daß der Kartoffeleiweißschaum eine hohe und mit der Zeit noch zunehmende Zähigkeit besitzt. Die weiteren Versuche jedoch

zeigen, daß der Schaum gleicher Beschaffenheit auch eine Kompressibilität besitzt, wie sie in ähnlich hohem Maße sonst nur bei Gasen auftritt. Aus dem Zusammentreffen dieser beiden Eigenschaften, hoher Zähigkeit und Kompressibilität, resultiert die Erscheinung der Druckspeicherung beim Durchgang des Schaumes durch verengte Rohrquerschnitte.

7. Für die zweckmäßigste Gestaltung der Zerschäumungsapparaturen ergibt sich aus diesen Versuchen folgendes:

Da der Druck einer verhältnismäßig hohen Flüssigkeitssäule erforderlich ist, um eine Eiweißschaumsäule in einem Rohre in Bewegung zu setzen, und da dieser notwendige Druck bei größeren Rohrquerschnitten erheblich geringer wird, muß das Tropfwasser durch ein möglichst weites Rohr zur Filterplatte zurückgeleitet werden. Der Austritt des Rücklaufrohres muß gegen die aufsteigenden Gasblasen abgeschirmt werden, damit jede Behinderung des Flüssigkeitsrückstromes vermieden und eine ständige Versorgung der Filterplatte mit Schäumertlösung gewährleistet wird.

Querschnittsverengerungen (und scharfe Krümmungen) des Zerschäumerrohres sollten nach Möglichkeit vermieden werden, um eine zu starke Druckspeicherung zu verhindern. Findet der Schaum bei seinem Aufstieg einen zu hohen Widerstand, so entweicht das Gas bei einem bestimmten Drucke, der der Höhe der Tropfwassersäule entspricht, anstatt durch das Schaumsteigrohr zu gehen, durch das Tropfwasserrückflußrohr.

Auch der Austritt des Schaumes aus dem Sammelgefäß sollte möglichst unbehindert erfolgen. Eine Querschnittsverengung und die dadurch hervorgerufene Druckspeicherung verursacht zwar keine Störung des Flüssigkeitskreislaufes, da der Druck gleichmäßig auf Steigrohr und Flüssigkeitsspiegel lastet, erhöht jedoch unnötigerweise den zur Durchführung der Zerschäumung erforderlichen Betriebsdruck.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß ein Eiweißschaum sich beim Durchgang durch Rohre wie eine zähe Flüssigkeit, bei Kompression und Entspannung dagegen wie ein Gas verhält.

2. Beim Durchgang durch verengte Rohrquerschnitte tritt infolge der hohen Zähigkeit und gleichzeitigen Kompressibilität des Schaumes die spezifische Eigenschaft einer „Druckspeicherung“ auf.

3. Es werden Vorschläge zur Vermeidung der durch Druckspeicherung bei Zerschäumungsapparaturen hervorgerufenen Störungen gemacht.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Wo. Ostwald für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und der Märkischen Seifen-Industrie, Witten für die finanzielle Ermöglichung der Versuche.

## Zur Kenntnis der Melanoidine.

Von Curt Enders (München). (Eingegangen am 30. September 1938.)

(Aus der wissenschaftlichen Station für Brauerei München.)

### Nomenklatur.

Während man in älteren Arbeiten nicht selten unter Melanoidinen auch die jetzt als Huminstoffe schlechthin bezeichneten gelbbraun gefärbten Zersetzungsprodukte organischer Stoffe verstand und keine klare Unterscheidung gegenüber den bei der Eiweißhydrolyse entstehenden gefärbten Zersetzungsprodukten (1) und den Melaninen traf (2), als welche man heute jene Farbstoffe wuchernder Gewebe bezeichnet, die höchstwahrscheinlich unter Mitwirkung von Oxydasen aus den zyklischen Bestandteilen des Eiweißes entstanden sind (3), gebraucht man seit Maillard (4) den Ausdruck „Melanoidine“ zweckmäßig ausschließlich für die aus Aminosäuren und Zuckern bei verhältnismäßig niederen Temperaturen leicht entstehenden gelbbraunen, kolloiden Farbstoffe von saurer Natur. Man hat — nicht ohne gewisse Berechtigung — auch die Bezeichnung „Aterine“ oder „Orphneine“ für diese Körper — allerdings ohne Erfolg — vorgeschlagen (5).

### Vorkommen.

Entsprechend dem Vorkommen von Aminosäuren bzw. hochmolekularen Eiweißspaltprodukten und von Zuckern treten die Melanoidine in verschiedenen Produkten der Nahrungsmittelindustrie auf. Als die färbenden Bestandteile des Malzes hat sie wohl erstmalig Ling (6) erkannt. Maillard (7) bemerkte bereits, daß die braunen Farbstoffe gebackenen Brotes auf die Melanoidinreaktion zurückzuführen sind und wies darauf hin, daß auch die gelbbraunen Färbungen, die beim Eindampfen von Zuckersyrup entstehen können, durch die Reaktion zwischen Zucker und Melasse entstanden sind. Nach Paine, Gerther und Lothrop (8) ist das Dunkelwerden von Honig sowohl beim Erhitzen als auch beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur durch Melanoidinbildung verursacht. Die Farbe der Biere besteht neben geringen Mengen an Flavonen und Karotinoiden ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Karotin) sowie Xanthophylle (9) in erster Linie aus Melanoidin, wie die Trennung mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse ergab (10). Auf die von Maillard (7) erst-

malig ausgesprochene Vermutung, daß die der Melanoidinbildung zugrunde liegende Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren die Ursache der Huminsäurebildung in der Natur ist und somit eine zentrale Bedeutung sowohl im ständig stattfindenden Vermoderungsprozeß der Natur als auch schließlich bei der Entstehung der Kohle einnimmt, wird später näher eingegangen.

### Bedeutung.

Die Bedeutung der Melanoidine als färbende Komponenten des Darrmalzes für den Brauprozess wurden erstmalig von Lintner (11) erkannt und von Ruckdeschel (12) und späterhin von Lüers und Nishimura (13) eingehend untersucht. Die Abnahme des formoltitrierbaren Stickstoffs und die Kohlensäureentwicklung im enzymatisch bereits weitgehend geschwächten Darrmalz sind die analytisch faßbaren Beweise für die in einer Farbvertiefung sich äußernden Melanoidinbildungen. Die Kenntnis der Faktoren, die diese Reaktion beherrschen, ist für die Technologie der Gewerbe, in denen die Melanoidine auftreten, von praktischer Bedeutung.

Die starke Abhängigkeit der Melanoidinbildung vom Wassergehalt gebietet zur Erlangung lichter Farben von Darrmalz eine möglichst rasche Senkung des Wassergehaltes von Grünmalz auf den Darren anzustreben.

Die Tatsache, daß Malzkeime besonders reich an Aminosäuren sind, wird in einem Patent (14) zur Herstellung von Farbebieren verwendet. Durch das Einbringen eines aminosäurereichen Malzkeimauszuges zu Zuckerlösungen, die aus Darr- oder Grünmalz hergestellt wurden, wird eine Steigerung der Farbbildung beim Eindicken erzielt.

Die Beobachtung, daß die Melanoidinreaktion bei Gegenwart von Bisulfit nicht eintritt (10), erklärt die Wirkung des besonders früher gern geübten Schwefels zur Erlangung heller Malze. Durch Abbrennen von Schwefel oder Überleiten der schweflige-Säure-haltigen Heizgase aus schwefelreichen Kohlen über das Malz während des Darrprozesses wird die Melanoidinreaktion ge-