

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 34 (1943)

Heft: 1-2

Rubrik: Bericht über die 54. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 18. und 19. September 1942 in Schaffhausen = Compte-rendu de la 54 Assemblée annuelle de la Société suisse des chimistes analystes les 18 et 19 septembre 1942 à Schaffhouse

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 29.11.2024

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

BERICHT ÜBER DIE 54. JAHRESVERSAMMLUNG DES SCHWEIZERISCHEN VEREINS ANALYTISCHER CHEMIKER

am 18. und 19. September 1942 in Schaffhausen

COMPTE-RENDU DE LA 54^e ASSEMBLÉE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ SUISSE DES CHIMISTES ANALYSTES

les 18 et 19 septembre 1942 à Schaffhouse

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

Regierungsrat Scherrer., Schaffhausen	F. Bachmann, Zürich
Prof. Dr. Fichter, Basel	H. Barth, Schaffhausen
Prof. Dr. Frey-Wyssling, Zürich	O. Goetz, Zürich
Prof. Dr. Signer, Bern	H. Jucker, Zürich
Dr. Rothe, Reichsgesundheitsamt, Berlin	A. Schürch, Zürich

B. Einzelmitglieder — Membres individuels

F. Achermann, Neuchâtel	P. Demont, Grangeneuve-Fribourg
F. Adam, Luzern	H. Deuel, Zürich
E. Arbenz, Bern	O. Dönz, Chur
P. Balavoine, Genève	E. Eichenberger, Zürich
M. Betschart, Brunnen	Th. v. Fellenberg, Bern
W. Bissegger, Solothurn	H. Forster, Zürich
G. Bonifazi, Lausanne	J. Geering, Oerlikon
M. Bornand, Lausanne	L. Geret, Rorschach
E. Bürgin, Schaffhausen	E. Gerhard, Liestal
A. Burdel, Fribourg	Fr. Gisiger, Basel
L. Chardonnens, Fribourg	Ch. Godet, Rüslikon
E. Crasemann, Zürich	F. v. Grünigen, Liebfeld-Bern

W. Hämmerle, Chur
P. Haller, Bern
A. Hasler, Liebefeld-Bern
E. Helberg, Zürich
O. Högl, Bern
E. Jaag, Biel
S. Janett, Zürich
E. Junker, Zürich
F. Kägi, Liebefeld-Bern
F. Kutter, Schaffhausen
G. Lüscher, Gümligen
G. Meyer, Lenzburg
L. Meyer, Luzern
M. Morgenthaler, Vevey
H. Mohler, Zürich
C. Mosca, Chur
E. Müller, Schaffhausen
H. Pallmann, Zürich
U. Pfenninger, Oerlikon-Zürich
E. Philippe, Frauenfeld
J. Pritzker, Basel
H. Rehsteiner, St.Gallen
W. Ritter, Liebefeld-Bern
J. Ruffy, Berne
H. Schellenberg, Steinebrunn (Thg.)
C. Schenk, Thun
A. Schmutziger, Bern

W. Schoch, Liebefeld-Bern
Ch. Schweizer, Gersau
R. Senglet, Zofingen
M. Staub, Zürich
A. Stettbacher, Oerlikon-Zürich
M. Streuli, Neuhausen
A. Striebel, Basel
H. Sturm, Zürich
J. Terrier, Genève
J. Thomann, Bern
E. Truninger, Liebefeld-Bern
L. Tschumi, Lausanne
C. Valencien, Genève
J. Venetz, Sion
A. Verda, Lugano
R. Viollier, Basel
H. Vogel, Glarus
F. von Weber, Bern
U. Weidmann, Liebefeld-Bern
F. Werner, Oerlikon-Zürich
R. Wick, Gümligen
E. Wieser, St.Gallen
K. Wiss, Aarau
C. Zäch, Wädenswil
E. Zollikofer, Zürich
M. Zürcher, Zürich

C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs

A. Jaton, Berneralpen Milchgesellschaft, Stalden i. E.
Ph. Sjoestedt, Chocolat Suchard S. A., Serrières
A. Collet, Gelatinefabrik, Winterthur
T. Buntzen, Hefefabriken AG., Hindelbank
E. Sturzinger, Knorr AG., Thayngen
A. Hüni, Schweiz. Bauernsekretariat, Brugg

1. SITZUNG

Freitag, den 18. September 1942, 14 Uhr,
im Saal des Restaurant Falken

Nach einer kurzen, die Zeitumstände jedoch in prägnanter Art beleuchtenden Begrüßungsansprache erteilt der Präsident, Prof. Dr. *Pallmann*, Herrn Prof. Dr. R. *Signer*, Bern, das Wort zum ersten Hauptreferat über das Thema:

Der chemische und strukturelle Aufbau hochmolekularer Naturstoffe

I. Einleitung

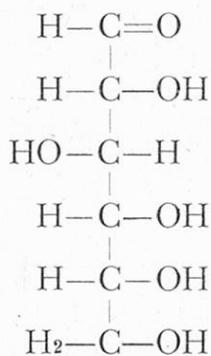
Der Sprechende dankt für die ehrenvolle Aufforderung, in dem Kreis der schweizerischen analytischen Chemiker über die Erforschung hochmolekularer organischer Verbindungen zu sprechen. Er hatte Gelegenheit, nach Abschluss seiner Studien im Laboratorium von Prof. Staudinger erst an der E. T. H. in Zürich, dann an der Universität Freiburg i. Br. als Assistent tätig zu sein. Hier kam er von 1925 ab mit den Problemen der Makromoleküle in Berührung. Bei einem Rückblick auf die letzten zwei Jahrzehnte der Forschung auf diesem Gebiet gewinnt man den Eindruck, dass sich aus zahlreichen hypothetischen Ansätzen die richtigen Auffassungen abzeichnen und dass die neu gewonnenen Erkenntnisse von grossem Wert für Wissenschaft und Praxis sind.

Angesichts der grossen Zahl der hochmolekularen Naturstoffe, zu denen die polymeren Kohlenhydrate, die Eiweisse, Kautschuk und Guttapercha und viele andere gehören, lässt sich hier kein vollständiges Bild des Standes der Forschung entwerfen. Es wird vielmehr versucht, das Methodische in den Vordergrund zu stellen. Es soll dabei gezeigt werden, wie verschiedene Forschungsrichtungen, die klassische organische Chemie, die klassische Kolloidchemie, neuere Methoden der Physik usw. zusammenwirken mussten, um die molekulare Struktur dieser Verbindungen zu erschliessen.

II. Der Anteil der organischen Konstitutionschemie an der Erforschung hochmolekularer Naturstoffe

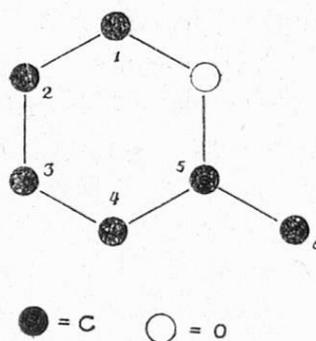
An erster Stelle soll der Anteil der organischen Konstitutionschemie demonstriert werden. Hiezu wird auf das Stoffpaar Cellulose und Stärke verwiesen, zwei Verbindungen, welche bei der gleichen Bruttoformel $C_6H_{10}O_5$ sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Diese bekannten Unterschiede in der

Löslichkeit, in der fermentativen Angreifbarkeit, in der äusseren Erscheinung, in den mechanischen Eigenschaften sind umso auffallender, als nicht nur die Bruttoformel, sondern auch das Produkt totaler hydrolytischer Spaltung bei beiden Stoffen übereinstimmt. Aus Stärke und Cellulose entsteht ja bei der Behandlung mit Säure quantitativ Glukose. Eine Ermittlung der Konstitution beider Stoffe muss demnach dazu führen, die erwähnten Unterschiede durch ein verschiedenes Verknüpfungsprinzip der Glukosebausteine zu erklären.



Formel I

Vergegenwärtigen wir uns rasch das Konstitutionsbild der Glukose. Formel I gibt die Erkenntnisse aus der Zeit E. Fischers wieder. Danach besitzt das Molekül eine Aldehydgruppe am Kohlenstoffatom 1 und fünf Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2—6. Die neuen Untersuchungen von Haworth zeigten, dass das Hydroxyl am Kohlenstoffatom 5 mit der Aldehydgruppe eine Halb-acetalbindung eingegangen ist. Die Glukose liegt nicht in der offenkettigen Form I, sondern in der cyclischen II vor. In diesem Zustand hat das Molekül



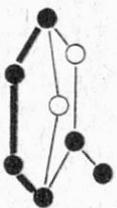
Formel II

keine Aldehydgruppe, sondern fünf Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen 1, 2, 3, 4 und 6. Das Hydroxyl am C₁ ist ein halbacetalisches, die andern vier sind alkoholische Hydroxyle. Das 6. Sauerstoffatom bildet eine Aetherbrücke zwischen C₁ und C₅. Nach den Untersuchungen von Haworth ist die cyclische Form der Glukose auch beim Einbau in Disaccharide (Rohrzucker, Malzzucker) und Polysaccharide (Cellulose, Stärke) vorhanden.

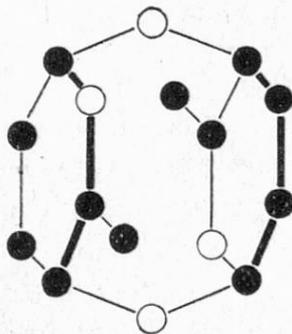
1. Die Konstitution der Cellulose

Wir wenden uns nun zuerst der Konstitution der Cellulose zu. In diesem Produkt sind offenbar pro C_6 -Einheit zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom weniger vorhanden als in der Glukose. Die Frage, welche zwei der Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen 1, 2, 3, 4 und 6 der Formel II Wasser abgespalten haben, wurde ebenfalls vor mehreren Jahren durch Haworth festgelegt. Er hat die Cellulose methyliert, wobei auf sechs C-Atome drei Methylgruppen aufgenommen wurden. Dann spaltete er die methylierte Cellulose hydrolytisch und stellte fest, dass quantitativ 2, 3, 6-Trimethylglukose entstand. Hieraus konnte geschlossen werden, dass in der Cellulose die Hydroxyle an C_2 , C_3 und C_6 frei vorhanden sind und beim Uebergang von Glukose zu Cellulose die Hydroxyle am C_1 und C_4 Wasser abgespalten haben müssen. Dies kann nach Formel III innermolekular, nach Formel IV zwischen zwei Molekülen, nach Formel V zwischen drei Molekülen und so weiter, oder gar nach Formel VI zwischen sehr vielen Molekülen erfolgt sein. Für alle diese Konstitutionen III bis VI ergibt sich dieselbe Bruttoformel $C_6H_{10}O_5$, aber ganz verschiedenes Molekulargewicht. Es bleibt also noch die Frage zu lösen, wie viele Glukosereste im Cellulosemolekül enthalten seien.

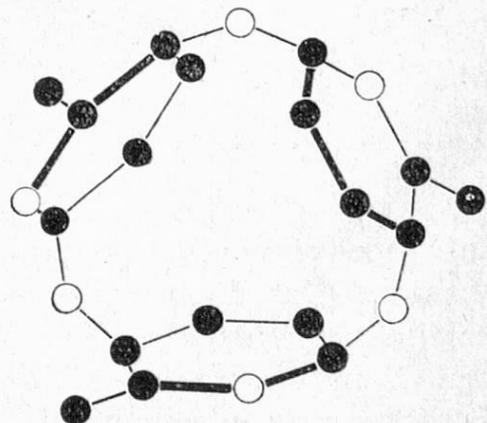
Wir wollen rasch die verschiedenen Antworten beleuchten, welche im Laufe der letzten drei Jahrzehnte auf diese Frage erteilt wurden. Bis etwa zum Jahre 1910 herrschte die geschlossene Auffassung, die Cellulose sei hochmolekular (Formel VI). Dann setzte ein Umschwung ein, der auf neue Beobachtungen zurückging. Einmal erkannte man den kristallinen Aufbau der Cellulose aus den Röntgenstrahlinterferenzen, wobei sich eine kleine Elementarzelle ergab. Da man ferner allgemein davon überzeugt war, dass in der Elementarzelle mindestens 1 Molekül, eventuell deren 2 oder 4 oder noch mehr Platz haben müssen, kam man fast zwangsläufig zum Verlassen des früher propagierten, hohen Molekulargewichts, und es wurden die Formeln III, IV und V vorgeschlagen. Gestützt wurde diese Auffassung durch Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten nach der kryoskopischen Methode. Auch hiebei ergaben sich



Formel III

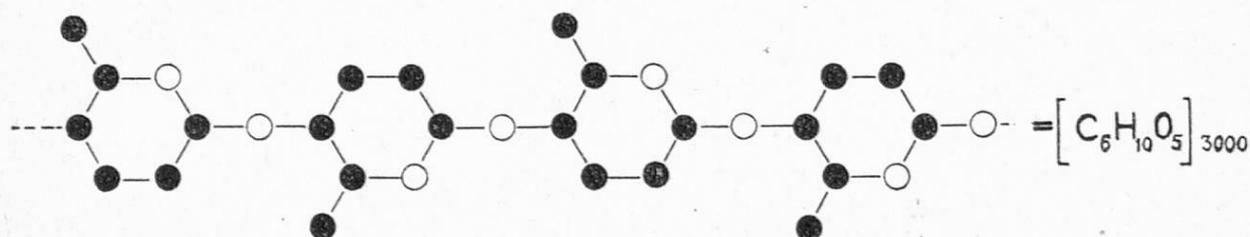


Formel IV



Formel V

niedrige Werte, die auf ein Glukoseanhydrid oder auf ein Bioseanhydrid schliessen liessen. Untersuchungen von Staudinger und seinen Schülern an den polymeren Formaldehyden zeigten etwa im Jahre 1930, dass hochmolekulare Verbindungen so kristallisieren können, dass kleine Elementarzellen auftreten. In diesen ist aber nur ein kleiner, sich periodisch wiederholender Teil des Makromoleküls vorhanden. Auch die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen sich teils als fehlerhaft ausgeführt, teils als falsch interpretiert. Den direkten Beweis für die Konstitution nach Formel VI lieferte Staudinger durch



Formel VI

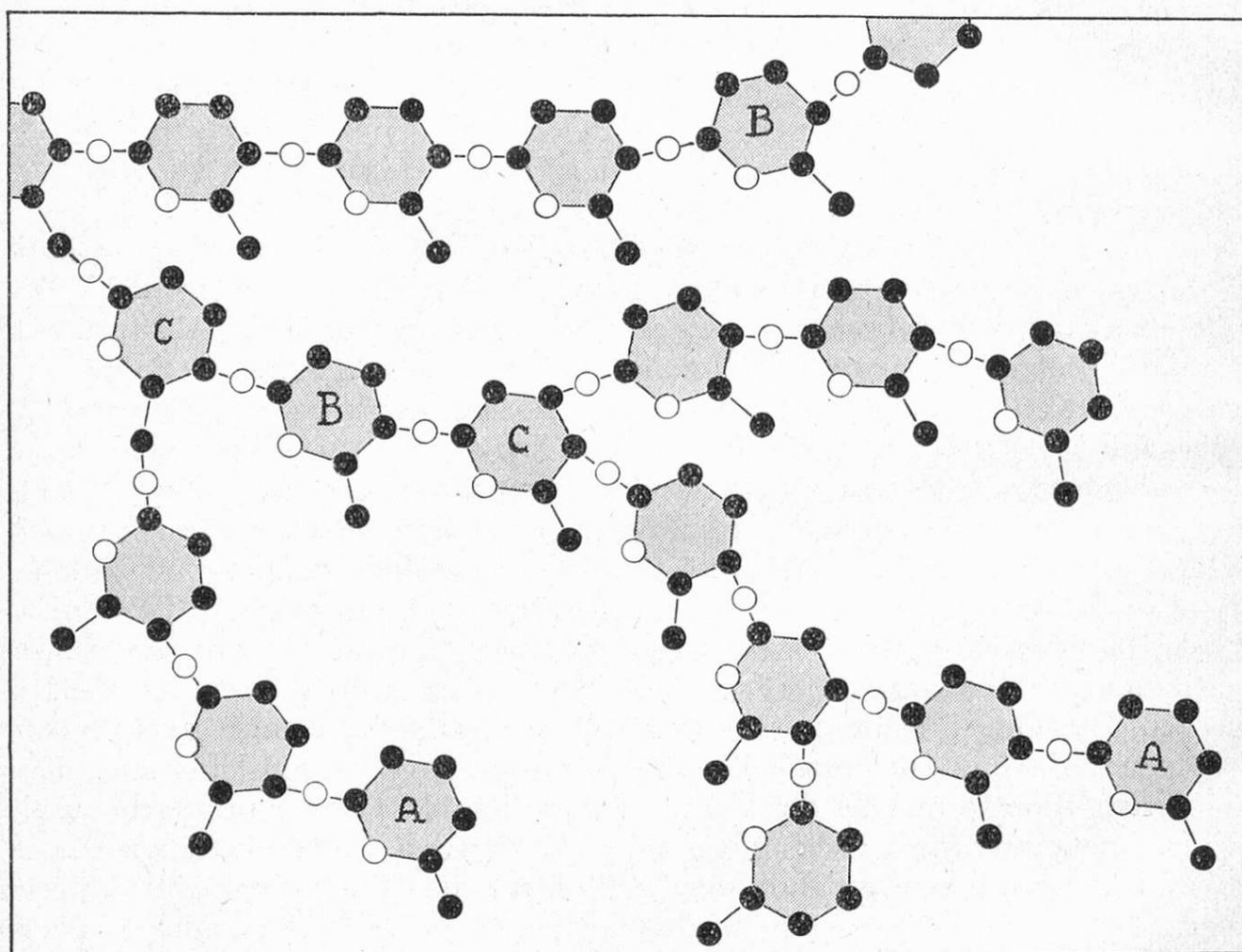
umfangreiche und mühsame Untersuchungen. Er konnte feststellen, dass die Cellulose und ihre Derivate in keinem Lösungsmittel zu Glukose- oder Biose-Einheiten dispergiert werden konnten. Beim effektiven Auftreten kleiner Moleküle handelte es sich immer um einen vorherigen irreversibeln Abbau durch Oxydation oder Hydrolyse. Wenn man von der Cellulose Abbauprodukte verschiedener Kettenlänge herstellte, liessen sich diese nitrieren, acetylieren usw., wobei die Molekülgrössen erhalten blieben. Aus der relativ niedermolekularen, stark abgebauten Cellulose mit kurzen Ketten entstand niedermolekulare Acetyl- und Nitrocellulose, aus einer hochmolekularen Cellulose bildeten sich hochmolekulare Derivate. Heute scheint diese Beweisführung denkbar klar und einfach.

Die Schwierigkeiten bei der Durchführung lagen zum guten Teil darin, dass eine einfache und allgemein anerkannte Methode der Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Produkte fehlte. Diese musste zuerst geschaffen werden. Staudinger bediente sich der Viskositätsmessungen, auf die in einem folgenden Abschnitt zurückzukommen sein wird. Abschliessend kann man über die Konstitutionsformel VI der Cellulose mitteilen, dass sie heute allgemein als richtig anerkannt wird. Ueber die Länge der linearen Glukosekette wird noch etwas diskutiert, indem die Zahl der C_6 -Einheiten im Molekül von einem Autor gegen 2000, von andern etwa gegen 3000 angenommen wird. Es ist auch möglich, dass die Kette nicht ganz regelmässig gebaut ist, sondern auf mehrere Dutzend oder mehrere Hundert Glukosen, die nach Formel VI eingebaut sind, einmal eine etwas anders eingebaute Hexose-Einheit folgt. Die analytischen Methoden sind noch nicht genügend verfeinert, um solche Spezialitäten in der Konstitution festzulegen. Aus der Formel VI geht hervor, dass bei der Methylierung und beim Abbau in guter Ausbeute die 2, 3, 6-Trimethylglukose entstehen muss. Das lineare Konstitutionsbild mit seiner regelmässigen Wiederholung der Glukosebausteine gibt ferner eine Erklärung für die Kristallisationsfähigkeit und das

Auftreten einer kleinen Elementarzelle. Wie die Cellulosemoleküle und -kristallite die Zellwände und Fasern aufbauen und deren mechanische Eigenschaften bedingen, wird Prof. Frey-Wyssling im folgenden Referat auseinandersetzen.

2. Die Konstitution der Stärke

Wir wenden uns jetzt der Konstitutionsformel der Stärke zu (vgl. Formel VII). Die Glukose-Einheiten sind hier zu verzweigten Ketten angeordnet. Den Verzweigungsgrad kann man mit analytischen Methoden der klassischen Kohlehydratchemie ziemlich genau erfassen. Man sieht aus der Formel, dass jede an einem Kettenende sitzende Glukose (beispielsweise die Reste A der Formel VII)



Formel VII

vier funktionelle Hydroxyle hat, die methyliert werden können. Jede Glukose in der Kette (beispielsweise die Reste B) hat drei methylierbare Hydroxylgruppen. Endlich sind die Glukosen, welche Kettenverzweigungen bilden (beispielsweise die Reste C), nur noch mit zwei Hydroxylen versehen. Wenn die Stärke vollständig methyliert und dann hydrolysiert wird, liefert sie demnach ein Ge-

misch von Tetramethyl-, Trimethyl- und Dimethylglukose. Aus diesem Befund und einer Molekulargewichtsbestimmung der Stärke oder ihrer Derivate lässt sich also ein Konstitutionsbild entwerfen. Dieses ist aber stärker schematisiert als das der Cellulose, da man über die Länge der einzelnen unverzweigten Ketenglieder noch nichts bestimmtes aussagen kann.

3. Andere Stoffe mit linearen und kugeligen Makromolekülen

In den beiden Stoffen, Cellulose und Stärke, haben wir zwei hochmolekulare Verbindungen mit ganz verschiedener Konstitution kennen gelernt. Die Moleküle der einen Substanz sind gerad-kettig; es sind lineare Makromoleküle, diejenigen der Stärke sind verzweigt-kettig, sind mehr oder weniger kugelige Makromoleküle. Die Kolloideigenschaften der beiden Verbindungen sind sehr verschieden, wovon im folgenden auch noch die Rede sein wird.

Man hat nun in der Natur bereits zahlreiche Vertreter mit linearen und mit kugeligen Makromolekülen gefunden. Von den gerad-kettigen seien erwähnt das Pektin, die Nucleinsäuren, die Faserproteine, das Keratin der Wolle und das Fibroin der Seide, das Globulin des Hühnereiweisses, das Fibrinogen des Blutes usw. Zu den kugeligen Molekülen können wir zählen das Glykogen als Kohlehydrat des Tierreichs, das Ovalbumin als Eiweisskomponente des Hühnereies, ferner zahlreiche respiratorische Proteine, unter anderm auch das Hämoglobin aus Menschenblut.

III. Der Anteil der Kolloidchemie an der Erforschung hochmolekularer Naturstoffe

Nach der Behandlung des Anteiles der organischen Konstitutionsforschung werden im folgenden mit etwas grösserer Ausführlichkeit die kolloid-chemischen Methoden besprochen, welche bei der Erforschung hochmolekularer Verbindungen eine Rolle spielten. In erster Linie sind es die Verfahren zur Bestimmung der *Masse* von Teilchen kolloider Lösungen. Dann spielen auch die Methoden eine Rolle, welche die *Form* der Makromoleküle in Lösung festlegen.

Hierüber muss noch eine allgemeine Bemerkung gemacht werden. Die Kettenkonstitution der Cellulose und die Tatsache, dass im Kristallgitter die langen Moleküle in gestreckter Form vorliegen, können leicht zu der irrtümlichen Auffassung führen, dass die Stabform die einzig mögliche auch für den gelösten Zustand sei. Hier setzen neue physiko-chemische Arbeiten über die innere Beweglichkeit der Teile der Moleküle korrigierend ein. Um dies zu demonstrieren, wenden wir uns dem Aethanmolekül zu. Man weiss heute, dass der Abstand der Schwerpunkte der C-Atome 1,54 Å und der Abstand C—H 1,1 Å beträgt. Ferner ist durch die klassische organische Stereochemie seit Jahrzehnten genau festgestellt, dass die vier Valenzen, welche vom Kohlenstoff ausgehen, tetraedrisch angeordnet sind. Diese Gesetze bestimmen die Dimension und Form des Moleküls weitgehend. Es ist aber durch neue physiko-chemische Messungen ebenso sicher ermittelt, dass die beiden CH₃-Gruppen um die C—C-Bindung als Achse

rotieren, wobei diese Beweglichkeit der Teile des Moleküls erst bei sehr tiefen Temperaturen gegen den absoluten Nullpunkt hin einfriert. Diese nahezu freie Drehbarkeit der Teile eines Moleküls um die einfachen Kohlenstoffbindungen hat zur Folge, dass grössere Moleküle, wie etwa das normale Pentan C_5H_{12} oder das normale Dekan $C_{10}H_{22}$, die verschiedensten Raumformen haben können. Diese unverzweigt gebauten Kohlenwasserstoffmoleküle liegen im Gaszustand und in Lösung in einer Vielzahl von dauernd wechselnden Formen vor. Nur im festen, kristallinen Zustand wird durch die Gitterkräfte ausschliesslich die Stabgestalt festgestellt. Wenn wir diese Erkenntnisse auf ein lineares Makromolekül, wie das der Cellulose, übertragen, sehen wir sofort, dass auch dieses in den C—O—C-Brücken zwischen zwei Glukoseresten Drehbarkeiten besitzt. Es muss also auch bei einem derartigen Molekül mit einer Vielzahl von Formen gerechnet werden, sobald das Teilchen aus dem Gitterverband herausgelöst ist. Das Molekül kann ein gestreckter Faden, es kann aber auch ein Knäuel oder ein wellenförmiges Gebilde sein. Nur durch experimentelle Untersuchungen lässt sich ermitteln, welche Form in Lösung eventuell bevorzugt ist.

1. Die Bestimmung der Form und Grösse mehr oder weniger kugelliger Makromoleküle

Die Bestimmung der Form und Grösse der Makromoleküle hat bei den Substanzen mit kugelligen Teilchen wesentlich weniger Schwierigkeiten gemacht als bei den Stoffen vom Molekültypus der Cellulose. Dementsprechend wurden bei den kugelligen Molekülen auch früher einwandfreie Beobachtungen angestellt. Wir besprechen im folgenden kurz die verschiedenen Methoden.

a) Kryoskopie und Ebullioskopie. Zu diesen Messungen ist nur zu bemerken, dass sie viel Verwirrung gestiftet haben, weil man bei zahlreichen Lösungen wirklich hochmolekularer Stoffe grosse Effekte gefunden hat, welche auf kleine Moleküle schliessen liessen. Häufig handelte es sich dabei um die Auswirkung kleiner Quantitäten niedermolekularer Verunreinigungen. Beispielsweise hielten Präparate löslicher Stärke, welche man aus wässriger Lösung mit Alkohol ausfällt, zäh ein oder noch mehr Prozente ihres Gewichtes an Alkohol fest. Bei der Kryoskopie in Wasser als Lösungsmittel gab ein Prozent Alkohol mit dem Molekulargewicht 46 eine ca. 20mal grössere Depression als die 99 Prozent der Substanz mit dem Molekulargewicht von beispielsweise 100 000. In vielen Fällen gingen die kleineren Molekulargewichte aber zurück auf eine noch nicht genau erfasste Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel. Diese Erscheinung beobachtete man immer wieder bei der Auflösung von acetylierten Kohlehydraten in Eisessig, wobei auch bei der Abwesenheit niedermolekularer Verunreinigungen die Gefrierpunktdepressionen gross waren trotz hohen Molekulargewichts. Bei diesen Systemen muss eine heute noch nicht restlos erklärte besondere Veränderung des Schmelzpunktes des Eisessigs durch die gelöste Substanz angenommen werden.

b) *Messungen des osmotischen Druckes.* Die direkten Bestimmungen des osmotischen Druckes hatten bei der Entwicklung der Vorstellungen über den Bau der Hochmolekularen eine grosse Bedeutung. Die Fehler durch niedermolekulare Verunreinigungen treten hier nicht in Erscheinung, da die kleinen Moleküle der Beimengungen durch die Membran passieren können und so keinen Anteil zum osmotischen Druck ergeben. Doch treten auch bei der Anwendung dieser Methode verschiedene Schwierigkeiten auf.

1. Es ist nicht leicht, Membranen für die verschiedensten organischen Lösungsmittel zu finden, die man heranziehen muss, wenn man feststellen will, ob eine hochmolekulare Substanz wirklich in keinem Medium zu kleinen Molekülen dispergierbar sei.
2. Für die Abbauprodukte der Hochmolekularen mit mittleren Molekulargewichten von einigen 1000 ist es prinzipiell unmöglich, die richtige Membranporosität zu schaffen. Entweder ist eine Membran auch für das Lösungsmittel zu undurchlässig, oder sie besitzt dann Poren, welche auch diese sogenannten hemikolloiden Moleküle der gelösten Substanz durchtreten lassen.

c) *Messungen mit der Ultrazentrifuge.* Angesichts dieser Schwierigkeiten war es für die Entwicklung der Kenntnisse der hochmolekularen Stoffe von allergrösster Bedeutung, dass The Svedberg in Upsala in langjähriger Tätigkeit eine Methode der Teilchenform- und -grössenbestimmung entwickelte, welche alle diese Membranschwierigkeiten umgeht. Es handelt sich um die Ultrazentrifuge (vgl. The Svedberg, Die Ultrazentrifuge, 1940).

Das *eine* Messverfahren mit diesem Instrument liefert die Teilchenmasse, also das Molekulargewicht, unabhängig von der Teilchenform. Man lässt hierbei ein schwaches Zentrifugalfeld auf die Lösung einwirken, wobei sich ein Sedimentationsgleichgewicht einstellt. Die Zentrifugalkraft versucht die Moleküle gegen den Boden der Zelle zu drücken. Der osmotische Druck und die Molekularbeweglichkeit der Teilchen tendieren, das sedimentierte Material in der Lösung wieder zu verteilen. Es stellt sich nach längerer Zentrifugierdauer ein Gleichgewichtszustand ein, in dem die Konzentration in der Zelle vom Boden zum Meniskus logarithmisch abnimmt. Die Ultrazentrifuge ist so gebaut, dass man während der Rotation die Konzentrationsverteilung in der mit Quarzkristallplatten abgeschlossenen Zelle photographisch ermitteln kann. Aus der Konzentrationsverteilung ergibt sich das Molekulargewicht, und man sieht ferner, ob die Teilchen alle die gleiche Grösse haben (monodisperses System) oder ob grössere neben kleineren Teilchen vorliegen (polydisperses System).

Das andere Messverfahren ist das der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit. Hierbei wird mit grösstmöglichen Zentrifugalfeldern gearbeitet, welche im Endzustand die gesamte gelöste Substanz auf den Boden der Zelle abscheiden würden. Man beobachtet jetzt die Geschwindigkeit der Teilchen. Diese ist feststellbar am Fortschreiten der Grenze zwischen reinem auszentrifugierten

fugiertem Lösungsmittel und Lösung. Auch hier werden optische Methoden zur Registrierung dieser Geschwindigkeit während der Zentrifugierung verwendet. Entweder nützt man die verschiedene Lichtabsorption zwischen Lösung und Lösungsmittel in einem geeigneten Wellenlängengebiet des Spektrums aus, oder man verwendet den verschiedenen Brechungsindex zwischen Lösung und Lösungsmittel. Die Sedimentationsgeschwindigkeit gestattet, Rückschlüsse auf die Teilchenform zu tun, wenn man vorher aus dem Sedimentationsgleichgewicht die Teilchenmasse bestimmt hat.

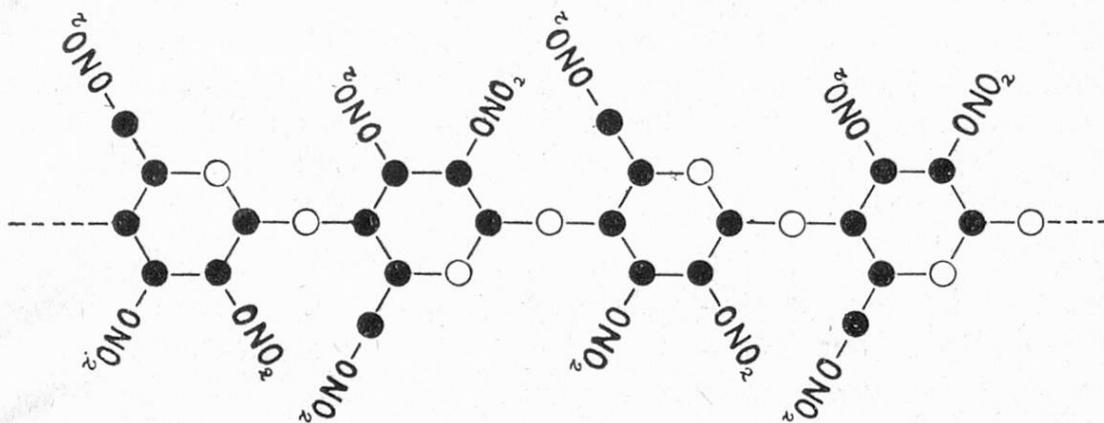
Mit den Svedberg'schen Ultrazentrifugen sind vor allem an wässrigen Eiweisslösungen ausgedehnte Untersuchungen gemacht worden. Daraus seien hier einige der wichtigsten Ergebnisse angedeutet. Die meisten nativen Eiweisslösungen sind monodispers, d. h. sie haben Teilchen nur einer Grösse, oder sie sind pauidispers, d. h. sie haben wenige, stark voneinander verschiedene Teilchengrössen. Es ist interessant, diesem Befund die Tatsache gegenüberzustellen, dass alle synthetisch hergestellten Kolloide ausserordentlich stark polydispers sind, d. h. sehr viele kontinuierlich ineinander übergehende Teilchengrössen besitzen, die sich der Menge nach um ein Maximum gruppieren. Eine zweite auffallende Erscheinung ist die Labilität der Teilchengrösse nativer Proteine. Wir gehen, um dies zu erläutern, etwas genauer auf die Dissoziation und Assoziation des respiratorischen Proteins aus dem Blut der Weinbergschnecke *Helix pomatia* ein. Im pH-Intervall von etwa 4—7 findet man die Teilchengrösse 6 500 000; beim pH 7—8 spaltet sich ein Teil der Partikel in halb so grosse auf; vom pH 8—10 sind alle Teilchen in solche von $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Gewichtes zerlegt. Bei einer Rückveränderung des pH von 10—4 werden durch Zusammenlagerung der Spaltstücke die ursprünglichen Teilchengrössen wieder gebildet. Es handelt sich hier also um reversible Assoziationen und Dissoziationen. Hieraus ist schon zu ersehen, dass die grossen Moleküle der Eiweisse nicht ausschliesslich durch Peptidbindungen zusammengehalten werden. Es müssen vielmehr kleinere Einheiten, Polypeptide, durch relativ schwache Kräfte zum Eiweissteilchen zusammengelagert sein. Diese geringen Kräfte können elektrostatische Anziehungen zwischen ionogenen Gruppen oder aber auch van der Waal'sche Kohäsionskräfte sein.

Die dritte Eigentümlichkeit in den Teilchengrössen der Proteine ist das Multipelgesetz. Von den zahlreichen bis heute untersuchten Proteinen gehorchen sehr viele dem Gesetz, dass das Molekulargewicht ein bestimmtes Vielfaches des Grundgewichtes 17 000 darstellt. Als Faktoren treten die Zahlen 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 192, 384 auf. Das vorhin besprochene Hämocyanin hat das Teilchengewicht $384 \times 17\,000 = 6\,500\,000$. Die Bruchstücke weisen Massen von $192 \times 17\,000$, beziehungsweise $48 \times 17\,000$ auf.

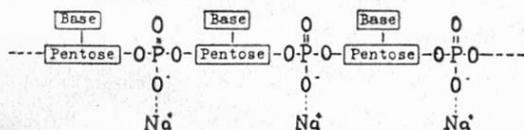
2. Die Bestimmung der Form und Grösse von linearen Makromolekülen

Bevor wir uns den Methoden zur Bestimmung der Teilchen in Lösung zuwenden, sind einige Bemerkungen über die Auswirkungen der Molekülform und

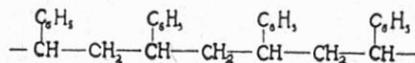
-grösse auf die Stoffe selbst zu machen. Die eigenartige lineare Molekülform prägt allen diesen Stoffen auch im festen Zustand besondere Merkmale auf. Wird ein derartiges Material in einem Lösungsmittel gelöst und in dünnem Strahl in ein Fällmittel eingegossen, so fällt es in Form langer, biegsamer, nicht pulverisierbarer Fasern an. Dies gilt sowohl für Cellulose und ihre Derivate, beispielsweise Nitrocellulose (vgl. Formel VIII), für Nucleinsäure (vgl. Formel IX), für den Kohlenwasserstoff Polystyrol (vgl. Formel X) und andere mehr.



Formel VIII



Formel IX



Formel X

Man sieht aus diesen wenigen Beispielen, dass die lineare Konstitution der Moleküle die mechanischen Eigenschaften des festen Stoffes bestimmt, und dass es hiebei gar nicht auf die Art der Atome ankommt, welche das Fadenmolekül bilden. Für die mechanischen Eigenschaften ist die Moleküllänge von grossem Einfluss. Eine hochmolekulare Nitrocellulose vom Molekulargewicht 500 000 bildet beim Ausfällen die vorhin erwähnten zähen, elastischen Fasern. Stellt man eine Nitrocellulose vom Molekulargewicht ca. 40 000 aus einer stark abgebauten Cellulose her, so entstehen bei der Ausfällung ganz kurze, brüchige Fäserchen. Eine Nitrocellulose vom Molekulargewicht etwa 4000, hergestellt aus noch stärker abgebauter Cellulose, gibt bei der Ausfällung nur noch ein äusserst leicht pulverisierbares Material, ohne jegliche Tendenz zur Faserbildung. Man sieht hieraus, dass bei gleicher analytischer Zusammensetzung die Molekülgrösse von entscheidendem Einfluss auf das Aussehen und die mechanischen Qualitäten der Substanz ist.

Aus diesen Beispielen möge man entnehmen, wie wichtig es ist, bei den Linearkolloiden die Molekülform und -grösse experimentell erfassen zu können.

Es sollen im folgenden nacheinander die Methoden besprochen werden, welche hiebei mit Erfolg angewendet wurden.

a) *Messung des osmotischen Druckes.* Der osmotische Druck ist nur in äusserst verdünnten Lösungen nach dem van 't Hoff'schen Gesetz mit der Teilchenzahl verknüpft. Bei mässigen und hohen Konzentrationen ist er viel höher, indem zum osmotischen Druck noch ein Quellungsdruck hinzukommt, der durch die Teilchenform bedingt ist. Die älteren Messungen führten vielfach zu falschen, und zwar zu viel zu niedrigen Molekulargewichten, weil der ganze beobachtete Druck auf die Teilchenzahl zurückgeführt wurde. Heute weiss man, dass die Messungen entweder an sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden müssen, wobei die Genauigkeit relativ klein ist, oder dass man den beobachteten Druck von Lösungen höherer Konzentration in einen van 't Hoff'schen Anteil und einen Quellungsanteil zerlegen muss.

b) *Messungen mit der Ultrazentrifuge.* Für die Teilchengrössenbestimmung ist heute die Svedberg'sche Methode des Sedimentationsgleichgewichtes von hervorragender Bedeutung. Sie gestattet nämlich äusserst verdünnte Lösungen zu untersuchen, bei denen kein Quellungsdruck auftritt.

c) *Viskositätsmessungen.* Die Viskositätsmessungen haben in der historischen Entwicklung der Erforschung der Fadenmoleküle die grösste Rolle gespielt. Es ist das Verdienst Staudingers, in dem einfachen Gerät des Kapillarviskosimeters das Instrument gefunden zu haben, mit dem in jedem Laboratorium Molekülgrössen an Substanzen wie Cellulose, Kautschuk usw. bestimmt werden können. Er stellte nämlich empirisch fest, dass Makromoleküle verschiedener Länge, etwa Cellulosen verschiedenen Abbaugrades, in sehr verdünnten Lösungen Viskositäts erhöhungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel ergeben, welche dem Molekulargewicht ungefähr proportional gehen. Mit dieser einfachen Methode wurden die grundlegenden Vorstellungen über den Aufbau der organischen Kolloide gewonnen. Staudinger schloss aus der Proportionalität zwischen Viskositäts erhöhung und Molekülgrösse, dass die Teilchen die Form gestreckter Stäbe haben müssten. In neuerer Zeit hat man die Viskosität von Suspensionen linearer Teilchen auch theoretisch hydrodynamisch berechnet. Bekanntlich stammt von Einstein die rechnerische Behandlung von Suspensionen kugeligter Teilchen. Die neuen Berechnungen der Suspensionen stabförmiger Teilchen ergeben, dass bei nicht allzu langen Fadenmolekülen die ursprüngliche Auffassung von Staudinger richtig ist, nach der die Teilchen trotz der freien Beweglichkeit um die Valenzachsen in Lösung ziemlich gestreckt vorliegen. Erst die sehr langen Fadenmoleküle liegen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in leicht gekrümmter Form vor. Mit diesen Befunden wird eine Auffassung korrigiert, die längere Zeit von physiko-chemischer Seite propagiert wurde, nach welcher die Teilchen in Lösung in Form von Knäueln vorliegen sollten. Die Auffassung geht zurück auf statistische Berechnungen der wahrscheinlichsten Teilchenform ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Lösungs-

mittel und Kolloidteilchen. Offenbar tendiert das Lösungsmittel möglichst weitgehend in solche Knäuel einzudringen, wobei als stabilste und wahrscheinlichste Form eine weitgehend gestreckte resultiert.

d) *Messungen der Strömungsdoppelbrechung.* Als letzte Methode zur Ermittlung der Masse und Gestalt linearer Kolloidteilchen kommt die Messung der Strömungsdoppelbrechung zur Sprache. Das Bild 1 veranschaulicht die Tat-

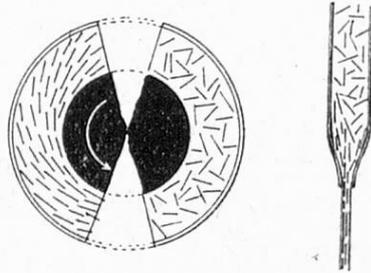


Bild 1

sache, dass Suspensionen gestreckter Teilchen beim Strömen zu einer Orientierung der Teilchen führen. Dies tritt ein, wenn die Lösungen beispielsweise durch eine Düse gepresst werden, oder wenn sie sich zwischen parallelen Wänden befinden, von denen die eine ruht und die andere bewegt wird. Eine solche Anordnung wird im sogenannten Zylinderapparat verwirklicht, bei dem sich die Flüssigkeit in dem engen Zwischenraum zwischen einem rotierenden massiven Innenzylinder und einem festen Aussenzylinder befindet. Auch wenn die Teilchen weit unter der mikroskopischen und ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen, kann die Orientierung daran erkannt werden, dass die Lösung beim Strömen wie ein Kristall doppelbrechend wird. Es lassen sich, genau wie bei einem festen Körper mit innerer Ordnung, zwei unabhängige Größen festlegen, die Auslöschrichtung und die Stärke der Doppelbrechung. Es besteht nur der Unterschied, dass die Kristalloptik des Festkörpers durch das Material bestimmt ist, während bei der strömenden kolloiden Lösung sowohl die Stärke der Doppelbrechung wie die Auslöschrichtung von der Strömungsintensität abhängt. Durch viele Beobachtungen und einleuchtende theoretische Betrachtungen sind heute die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Gewicht und Form des Einzelteilchens einerseits und den optischen Effekten der strömenden Lösung andererseits weitgehend abgeklärt. Dies gestattet, aus der Strömungsdoppelbrechung wertvolle Schlüsse auf den kolloiden Teilchenbestand zu ziehen. Es ist mit dieser Methode bereits gelungen, in technische wichtige Prozesse, wie etwa die Reifung der Viskose, neues Licht fallen zu lassen und die lineare Konstitution wichtiger Naturstoffe, wie Nucleinsäuren usw. festzulegen.

Alle diese Methoden, Ultrazentrifugierung, Viskositätsmessung, Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung, geben heute ein eindeutiges Bild von den Lösungen der Makromoleküle. Eine wichtige Erscheinung dieser Systeme ist die

Gelbildung, über welche noch einige Worte mitzuteilen sind, um zu den Ausführungen von Prof. Frey-Wyssling überzuleiten. Die linearen Makromoleküle können in ganz verschiedener Weise Gele bilden. Wenn zum Beispiel eine verdünnte Lösung linearer Makromoleküle so chemisch verändert wird, dass an gewissen Stellen von Molekül zu Molekül eine Valenzbrücke geschlagen wird, verfestigt sich die viskose Lösung zu einem Gel, wobei das System beim Uebergang Sol—Gel den gleichen sehr niedrigen Trübungsgrad beibehält. Beispiele derartiger Gele sind die von Staudinger untersuchten dreidimensionalen Polystyrole, bei denen die Brücken von Fadenmolekül zu Fadenmolekül auf kleine Quantitäten von Divinylbenzol zurückgehen. Ein zweites Beispiel sind in Chloroform gelöste, hoch methylierte Cellulosen, welche noch eine ganz geringe Anzahl Hydroxylgruppen besitzen. Eine solche Lösung verfestigt sich bei Zugabe einer kleinen Spur eines Dicarbonsäurechlorides wie Oxalylchlorid. Hier bildet das Säurechlorid die Brücken zwischen den Fadenmolekülen. Die erwähnten Gele haben die Eigentümlichkeit, bei Temperaturerhöhungen nicht zu schmelzen, da die Brückenbindungen temperaturbeständige Valenzen sind. Ein ganz anderer Typus von Gelen bildet sich beim Abkühlen einer Gelatinelösung. Hier treten die bei höherer Temperatur gelösten Einzelmoleküle zu Micellen, Bündeln von Einzelmolekülen verschiedener Länge, zusammen. Die Ausfransungen der einzelnen Micellen bilden wieder Verfestigungspunkte. Die Gelbildung verläuft mit einer Zunahme der Trübung. Die geringen Kräfte zwischen den Teilchen werden durch Temperaturerhöhung gelöst, und das Gel ist schmelzbar. Die Geltypen können natürlich nach der Art und Grösse der Teilchen und nach der Natur der Kräfte zwischen ihnen sehr stark variieren.

IV. Ausblick

Zusammenfassend lässt sich über den chemischen und strukturellen Aufbau der Hochmolekularen folgendes aussagen: Es sind heute viele Methoden vorhanden, mit denen man das Bauprinzip dieser wichtigen organischen Verbindungen erfassen kann. Andererseits ist die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in dem grossen Reich der Stoffe mit Makromolekülen sehr ausgeprägt. Mit dem bereits Erforschten ist im Hinblick auf das ganze Gebiet kaum ein Anfang gemacht. Teils werden mit den vorhandenen Verfahren noch neue Erkenntnisse zu gewinnen sein, teils werden sich Aufgaben stellen, die nur mit neu zu schaffenden Methoden gelöst werden können. Es muss angestrebt werden, auch bei den kompliziertesten Naturstoffen vom Typus der Eiweisse, die detaillierte Konstitution, d. h. den Einbau jedes Atoms in das Molekül angeben zu können. Dass auch die Biologie durch derartige Erkenntnisse gefördert werden kann, wird kaum anzuzweifeln sein.

Da der mit grossem Interesse aufgenommene Vortrag kaum zu einer allgemeinen Diskussion Anlass geben dürfte, hat sich der Vortragende in zuvorkommender Weise bereit erklärt, allfällige an ihn gerichtete Fragen in persönlichen Colloquia zu beantworten. Nach bester Verdankung des Vortrages und einem kurzen Unterbruch der Sitzung wird der «*Geschäftliche Teil*» mit folgendem Bericht eröffnet:

Bericht des Präsidenten über das Vereinsjahr 1941/42

Hochgeehrte Versammlung, liebe Kollegen!

Vor 39 Jahren versammelten sich die analytischen Chemiker in Schaffhausen zu Arbeit und geselligem Gedankenaustausch. Es ist daher beinahe für einen schweizerischen Verein obligatorisch, die Jahresversammlung wieder einmal in der schönen Munotstadt abzuhalten. Wir sind Herrn Dr. Müller, dem Kantonschemiker Schaffhausens, für die liebenswürdige Einladung zu Dank verpflichtet. Ihm und seinen rührigen Helfern, den Herren Dir. Dr. Kutter und Dr. Streuli, danken wir für die bei der Organisation unserer Tagung geleistete Arbeit.

1. Protokoll der letzten Jahresversammlung 1941

Gegen das Protokoll der letztjährigen Versammlung in Luzern, die angenehm in unserer Erinnerung weiterbesteht, wurden dem Vorstand keine Einwendungen bekannt. Unsere Mitglieder hatten Gelegenheit, das Protokoll in den Mitteilungen Bd. 33, Heft 1/2, kritisch zu durchgehen. Im Namen der Versammlung verdanke ich die einwandfreie Fassung unserem nimmermüden Aktuar, Herrn Dipl. ing. Ruffy.

2. Nekrologe

Im Berichtsjahr entschlief unser Ehrenmitglied, Herr Dr. Henri Carrière (geb. 21. IV. 1865, gest. 23. XII. 1941), ehemals Direktor des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern.

Nach 5jähriger Arztpraxis in der Waadt wurde Henri Carrière im Oktober 1894 zum Adjunkt des Eidg. Gesundheitsamtes gewählt. Die Direktion dieses Amtes übernahm er 1916. Unter der kundigen und initiativen Direktion des nun Verewigten wurden die Gesetze über den Verkehr mit Betäubungsmitteln und über die Tuberkulosebekämpfung vorbereitet. Dir. Carrière hatte grossen Anteil an der Verordnung über die Medizinalprüfungen und an der Neufassung der kürzlich erschienenen 5. Auflage der Pharmakopöe. Eine reiche Tätigkeit widmete er internationalen Aemtern: so war er schweizerischer Delegierter beim internationalen Sanitätsamt in Paris, er gehörte der beratenden Völkerbundskommission für den Opiumhandel an, die er zweimal präsiidierte. Jahrelang widmete Henri Carrière seine Arbeitskraft und seine reichen Kenntnisse dem Hygieneinstitut des Völkerbundes.

Wegen des vorbildlichen Wirkens des nunmehr Verstorbenen auf medizinisch-gesetzgeberischem Gebiete verlieh ihm die medizinische Fakultät der Universität Bern im Jahre 1935 den Titel eines Dr. ehrenhalber. 1918 ehrte ihn unser Verein durch die Ehrenmitgliedschaft.

Nach 43jähriger Tätigkeit am Eidg. Gesundheitsamt trat Dir. Dr. *Carrière* auf Ende 1937 in den wohlverdienten Ruhestand. Noch 4^{1/2} Jahre waren ihm nach dem Rücktritt vom Amt vergönnt. Im Dezember des vergangenen Jahres wurde ein langes arbeits- und erfolgreiches Leben — das 76 Jahre währte — durch Freund Tod ausgelöscht.

Wir danken dem Verstorbenen für das unserem Land in seinem hohen Amt Geleistete, für die unserem Verein erwiesene Sympathie und für seine Mitarbeit.

Wir ehren den Dahingeschiedenen durch unser Erheben!

3. Mitgliederbewegung im Berichtsjahr

Im 55. Lebensjahr unseres Vereins ist eine erfreuliche Zunahme seiner Mitgliederzahl zu registrieren. Einem Hinschied (Dir. *Carrière*) und einem Rücktritt (Herr Dr. Ph. *Sjöstedt*, *Serrières*) stehen 13 neueintretende Mitglieder gegenüber.

Möge dieser Mitgliederzuwachs ebenfalls einen geistigen Zuwachs bedeuten. Eine wissenschaftliche Gesellschaft ist nur dann lebenskräftig, wenn alle ihre Mitglieder Aktivmitglieder im wahren Sinne des Wortes sind und die umschriebenen Bestrebungen tatkräftig unterstützen. Wir erwarten von ihnen Anregungen zur Arbeit, aktive Mithilfe, wo es erforderlich ist, oder wissenschaftliche Mitteilungen in Wort und Schrift. Durch gegenseitigen Gedankenaustausch, durch gemeinsames Studium, durch vereinte Bemühungen in Vorträgen und Arbeitskommissionen und durch die für unseren Verein kennzeichnende Atmosphäre herzlicher Kollegialität werden sie sich — so hoffen wir — belohnt fühlen.

Als neue Mitglieder wurden im Berichtsjahr 1941/42 aufgenommen:

a) Einzelmitglieder:

1. Prof. Dr. P. *Wenger*, Section de chimie analytique de l'Université, Genève (Viollier - Pallmann);
2. Dr. A. *Kleiber*, Firma Bell AG. Basel (Pallmann - Ruffy);
3. Dr. A. *Schmutziger*, Kaligesellschaft AG. Bern (Truninger - Pallmann);
4. Dipl. ing. agr. O. *Dönz*, Loestrasse 77, Chur (Pallmann - Eichenberger);
5. Dr. O. *Gübeli*, Anorganisch-chem. Abteilung der E. T. H. Zürich (Treadwell - Pallmann);
6. Prof. Dr. O. *Howald*, Schweiz. Bauernsekretariat Brugg und E. T. H. Zch. (Pallmann - Eichenberger);
7. Prof. Dr. R. *Flatt*, Universität Bern (Högl - Ruffy).

b) *Firmenmitglieder:*

1. Fa. *Roethlisberger & Sohn*, Schachtelkäsefabrik, Langnau/E.
(Kauffungen - Hämmerle);
2. Fa. *Bell AG.* Basel (Pallmann - Ruffy);
3. Fa. *Chocolat Suchard SA.*, Serrières, Neuchâtel (Achermann - Sjöstedt);
4. *Kaligesellschaft AG.*, Laupenstr. 5, Bern (Truninger - Pallmann);
5. *Unipektin AG.*, Bahnhofstrasse 22, Zürich (Pallmann - Eichenberger);
6. *Schweizerisches Bauernsekretariat* Brugg (Pallmann - Eichenberger).

Ich heisse unsere Neumitglieder in unserer Mitte herzlich willkommen.

Der Mitglieder-Status des Vereins geht aus nachfolgender Zusammenstellung hervor:

	1940	1941	1942
Ehrenmitglieder	13	12	11
Einzelmitglieder	145	149	155
Firmenmitglieder	62	62	68
Totalbestand	220	223	234

Im Bd. XXXIII, Heft 1/2 (S. 111—116) der «Mitteilungen» ist ein neues Mitgliederverzeichnis erschienen, das die in der ersten Hälfte des Berichtsjahres aufgenommenen Neumitglieder bereits aufführt.

4. *Prof. Dr. J. Werder-Fonds*

Im Oktober des verflossenen Jahres wurde der 71. Geburtstag ^(21. Okt. 1870) unseres geschätzten Ehrenmitgliedes, Herrn Prof. Dr. J. Werder in Bern, festlich begangen.

Die allseitige und verdiente Wertschätzung kam nicht nur in zahlreichen Reden zum Ausdruck, sondern auch durch die Tat. Ein Prof. Werder-Fonds wurde errichtet. Wir alle freuen uns ob der unserem lieben Kollegen zugehenden Ehrung und wünschen ihm erneut die seinem lebendigen Geiste entsprechende körperliche Kraft zu weiterer wissenschaftlicher Arbeit und fernem Zusammenspannen mit unserem Verein.

5. *Laufende Vereinsgeschäfte*

Im Berichtsjahr fanden 2 Vorstandssitzungen statt, an denen die laufenden Geschäfte und die eingegangenen Anregungen aus dem Kreise unserer Mitglieder oder von aussen behandelt wurden. Die erste Sitzung fand am 31. März in Bern statt, die zweite heute, vor der offiziellen Eröffnung der Jahresversammlung.

Zahlreiche Geschäfte wurden wiederum direkt brieflich oder telephonisch erledigt. In den Kommissionen wurde fleissige Arbeit geleistet. Ueber diese Arbeiten werden Ihnen die Herren Kommissionsreferenten berichten.

Einer Anregung des Schweizerischen Bäderverbandes folgend, wurde in einem kleineren Kreise (Prof. Högl; Prof. Treadwell; Dr. Diethelm, Präsident des Schweiz. Bäderverbandes; Dr. med. Keller, Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Balneologie und Klimatologie; Prof. v. Gonzenbach, Hygieneinstitut der E. T. H., und dem Sprechenden) die Neuanalyse der schweizerischen Heilwässer, deren Organisation und Finanzierung studiert. Ueber die Resultate der bisherigen Bemühungen werden Sie im Verlaufe der Geschäftssitzung orientiert.

6. Beziehungen zu in- und ausländischen wissenschaftlichen Gesellschaften

Herr Kollege *Tschumi*, unser Mitglied im Verbands der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften, wird das Präsidialschreiben des Conseil de la Chimie Suisse verlesen.

Die offiziellen internationalen Beziehungen zwischen unserem Verein und ausländischen wissenschaftlichen Gesellschaften litten begreiflicherweise unter den Kriegswirren. Unser Appell geht an die Einzelmitglieder, sie möchten durch persönlichen Briefwechsel und Gedankenaustausch mit den ihnen bekannten und befreundeten Kollegen die leider dünn gewordenen Fäden zwischen den verschiedenen Ländern weiter spinnen und stärken. Jeder arbeite nach Kraft, Gelegenheit und Vermögen an der Hebung des zwischenstaatlichen Verständnisses, er bereite die notwendige spätere Zusammenarbeit vor. Was an offiziellen Beziehungen in Kriegszeiten notgedrungen mangelt, soll durch individuelle Führungnahme überall wo möglich kompensiert werden. — Auch dies ist ein Teil schweizerischer Mission.

Der Präsident: *H. Pallmann*.

Der Bericht gibt zu keinen Bemerkungen Anlass und wird von der Versammlung mit stillschweigendem Dank entgegengenommen. Ebenso wurde der darauf folgende Bericht des Kassiers, Dr. *Truninger*, sowie der Revisoren, Dr. *L. Gisiger* und Dr. *Helberg*, aus welchen hervorgeht, dass trotz der beträchtlichen Mehrbelastung, welche durch die Abonnierung sämtlicher Mitglieder an die «Mitteilungen» für die Kasse entstanden, der Stand der letzteren noch befriedigend ist, gutgeheissen und dem Vorstand für seine Amteswaltung Décharge erteilt. Ferner wurden die Rechnungsrevisoren für ein weiteres Jahr in ihrem Amte bestätigt.

Es folgen hierauf die verschiedenen, zum geschäftlichen Teil gehörenden Kommissionsberichte. Zuerst verliest Dr. *Tschumi* folgendes Schreiben des Präsidenten des Verbandes der schweizerischen chemischen Gesellschaften:

Rapport relatif à l'activité, pendant l'année 1941, du Conseil de la Chimie Suisse

(Verband der schweizerischen chemischen Gesellschaften)

L'extension de la guerre a rendu encore plus difficiles les communications que le Conseil s'est chargé d'assurer entre les membres des grandes commissions internationales de chimie. Dans ces conditions, il a paru indiqué au Conseil de suggérer que les rapports, présentés annuellement par certaines des commissions, deviennent bisannuels. La Commission internationale des Atomes (composée de MM. les Professeurs F. W. Aston, Angleterre, président, N. Bohr, Danemark, O. Hahn, Allemagne, W. D. Harkins, Etats-Unis, F. Jolliot, France, R. C. Muliken, Etats-Unis, et M. L. Oliphant, Angleterre) s'est ralliée à cette proposition et son rapport, ainsi qu'une nouvelle table des Isotopes stables, établie d'après ce rapport, paraîtront prochainement avec la mention «Pour 1941—1942».

Il convient de souligner que ces publications sont le résultat d'échanges de vues et de propositions qui ont pu se faire par l'intermédiaire de la Suisse malgré les difficultés de correspondance, entre des savants appartenant à des pays en guerre.

Le Conseil de la Chimie Suisse continuera à vouer tous ses efforts au maintien des relations scientifiques internationales dans l'espoir que ces relations seront un des éléments constructifs de l'avenir.

Le Président du Conseil de la Chimie Suisse:
sig. *E. Briner*.

Hierauf unterbreitet der neue Vertreter des Vereins in der Schweizerischen Milchkommission, Prof. Dr. *Bornand*, auf Französisch den hiernach in deutscher Sprache wiedergegebenen Bericht des Präsidenten dieser Kommission, Prof. Dr. *Burri*, über die

Tätigkeit der Schweizerischen Milchkommission im Laufe der Berichtsperiode

Unter dem Einfluss der Kriegsverhältnisse bleibt die Tätigkeit der SMK wie in den letzten Jahren auch weiterhin gehemmt. Das ist besonders der Fall für die Spezialkommission, welche die Pflege der internationalen Beziehungen auf milchwirtschaftlichem Gebiete zur Aufgabe hat. Immerhin ist als erfreuliche Erscheinung zu registrieren, dass die von Fachleuten aus der Schweiz für den nächsten milchwirtschaftlichen Weltkongress, der in Wien stattfinden sollte, eingereichten Arbeiten bereits gedruckt und den Autoren in Form von Separatabzügen zur Verfügung gestellt wurden.

Nach dreijähriger Unterbrechung hat die SMK wieder eine *Generalversammlung* abgehalten. Diese fand am 17. Oktober 1941 in Winterthur statt. Als

Delegierter des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker nahm an derselben Herr Dr. Philippe, Kantonschemiker in Frauenfeld, teil. Das Protokoll der Verhandlungen ist sämtlichen Mitgliedern der SMK zugestellt worden.

Der *Vorstand der SMK* hat am 11. Dezember 1941 und am 23. Februar 1942 Sitzungen abgehalten. Unter den Verhandlungen interessieren die Beschlüsse über die Neuausgabe des «Melkerbüchleins» (La Traite) und des «Milchviehstalles für Schweizer Verhältnisse». In der Februarsitzung wurde vom Rücktrittsgesuch von Dr. *Valencien* als Vorstandsmitglied Kenntnis genommen. Der Vorsitzende wurde beauftragt, Herrn Dr. Valencien den Dank für die der Milchkommission geleisteten Dienste auszusprechen und gleichzeitig Herrn Professor *Bornand*, Kantonschemiker in Lausanne, anzufragen, ob er geneigt wäre, an Stelle von Herrn Valencien die Mitarbeit im Vorstande der SMK zu übernehmen. Herr Prof. Bornand hat in bereitwilliger Weise diesem Wunsche entsprochen.

In den *Spezialkommissionen*, über deren Tätigkeit in den letzten Jahren (bis Oktober 1941) der 17. Tätigkeitsbericht der SMK Aufschluss gibt, ist auch in der laufenden Berichtsperiode nach Möglichkeit weitergearbeitet worden. Zu erwähnen ist die Herausgabe der Schweiz. Milchstatistik, vom Schweizerischen Bauernsekretariat im Auftrage der Spezialkommission für Statistik bearbeitet. Durch den Chef der Sektion für Propaganda (E. Flückiger) wird, wie letztes Jahr, in St. Gallen unter Mitwirkung von Stadt und Verbänden eine land- und milchwirtschaftliche Ausstellung organisiert. Die Spezialkommission für technische Milchverarbeitung (Vorsitzender: Dr. G. Koestler) hielt am 3. August letztthin eine Sitzung ab, in welcher als Haupttraktanden figurierten: 1. Frage der Wasser- und Fettgehaltsgarantie bei nichtfetten Rundkäsen; 2. Frage der Verwendbarkeit von Silofutter bei der Magerkäserei.

Der Bericht über die *Seifenkommission* wurde auf den Samstagvormittag verschoben, da der Präsident dieser Kommission, Dr. *Sturm*, noch durch eine Sitzung mit den Seifenfabrikanten in Zürich zurückgehalten war.

Der Vorsitzende der *Spirituosenkommission*, Dr. *Högl*, erwähnt kurz, dass diese Kommission im Laufe des Berichtsjahres nicht getagt hat. Die letztes Jahr bekanntgegebenen, abgeänderten Grenzzahlen für die Beurteilung der Spirituosen haben zu keinen Bemerkungen Anlass gegeben.

Einen ausführlichen Bericht legt dagegen, als Berichterstatter der Kommission für Ersatzlebensmittel, Dr. *Pritzker* vor:

Bericht der Kommission für Ersatzlebensmittel

Auf Ersuchen der Herren Prof. Pallmann und Prof. Högl habe ich die Ehre, zum zweiten Mal Ihnen über die Tätigkeit der Ersatzlebensmittel-Kommission, kurzweg auch «Ersatzkommission» genannt, Bericht zu erstatten.

In personeller Hinsicht ist zunächst zu vermerken, dass an Stelle von Prof. Waser Herr Dr. Högl, Sektionschef Eidg. Gesundheitsamt, Bern, das Präsidium übernommen hat. Als Protokollführer fungierte Herr J. Ruffy, Ing. Chem. vom Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern.

Zur Erledigung der zahlreichen Geschäfte versammelte sich die Kommission dreimal und zwar am 21. November 1941, 11. Februar 1942 und 2. Juli 1942, jeweils in Bern am Eidg. Gesundheitsamt. Auf besondere Einladung beteiligten sich noch an den Verhandlungen: Dr. A. Schär, Sektionschef für Speisefette und Speiseöle des KEA., Dr. Briquet, ebenfalls vom gleichen Amte, sowie unsere Mitglieder Dr. R. Viollier, Basel, und Dr. v. Weber, Bern.

Für die Sitzungen lagen immer nicht nur wohldotierte Tagesordnungen, sondern auch gut begründete Anträge unseres rührigen Präsidenten vor. Dank diesem Vorgehen war es möglich, die zahlreichen Traktanden in nützlicher Frist zu erledigen. Aber noch ein anderer Umstand wirkte ausserordentlich fördernd auf die Arbeiten der Kommission, nämlich die von Herrn Dr. Högl ausgearbeiteten Richtlinien für die Genehmigung von Ersatzlebensmitteln.

Auf seine Veranlassung wurde Verfügung Nr. 11 vom 6. Dezember 1941 Art. 5 der LV. vom 26. Mai 1936 durch einen Absatz 2 folgenden Wortlautes ergänzt:

Lebensmittel, für welche die Eidgenössische Lebensmittelverordnung keine Bezeichnung vorsieht, sind vor dem Inverkehrbringen dem Eidgenössischen Gesundheitsamt in ihrer Zusammensetzung bekanntzugeben. Dieses entscheidet über Zulässigkeit und Sachbezeichnung. Den allgemeinen Bestimmungen dieser Verordnung muss in allen Fällen Genüge geleistet sein.

Durch diese Ergänzung von Art. 5 wurde eigentlich erst die gesetzliche Grundlage geschaffen, um eine Handhabe zu besitzen, die es ermöglicht, den Verkehr mit Ersatzlebensmitteln zu regeln, resp. unzweckmässige Produkte zu unterbinden.

Wegen Kompliziertheit der Materie war es der Kommission nicht gelungen, eine klare Definition für Ersatzlebensmittel zu finden. Die erwähnten Richtlinien gaben uns deshalb einen wertvollen Ersatz für die mangelnde Definition. Diese Richtlinien lauten folgendermassen:

1. Ist ein Lebensmittel so beschaffen, dass es ein anderes, wertvolleres in dessen Haupteigenschaften zu ersetzen vermag, so kann es als Ersatz bezeichnet werden, sofern die Lebensmittelverordnung keine andere Bezeichnung vorschreibt.

2. *Nahrungsmittel-Ersatz:*

Als Haupteigenschaft hat hier der *Nährwert* zu gelten, wobei auch die massgebenden Bestandteile, wie Eiweissstoffe, Kohlenhydrate und Fette, in ähnlicher Weise vertreten sein sollen. So soll ein Ei-Ersatz beträchtliche Mengen Protein und Fett enthalten usw. Ist nur eine spezielle Eigenschaft des

zu ersetzenden Lebensmittels vorhanden, so wird die Bezeichnung «Ersatz» unzulässig sein. So ist schon heute die Deklaration Oel-Ersatz, gemäss Verfügung Nr. 9, für ölartig aussehende Lösungen von Bindemitteln unzulässig. Ein schaumfähiges Produkt, das jedoch kein oder nur wenig Eiweiss enthält, darf nicht als Eiweiss-Ersatz, sondern muss als «Schaummittel» deklariert werden.

3. *Genussmittel-Ersatz:*

Als Haupteigenschaft ist hier der *Genusswert* anzusehen. So soll ein Gewürz-Ersatzmittel mindestens gleichviel wirksame Stoffe enthalten wie das zu ersetzende Gewürz. Die hauptsächlichsten Rohstoffe sind auf der Packung anzugeben.

4. *Allgemeine Bestimmungen:*

Art. 15 der LV. ist dahin auszulegen, dass Phantasienamen keinen Hinweis auf das zu ersetzende Lebensmittel enthalten dürfen. So wäre ein Name «Ovo-Novovo» für Eier-Ersatz, oder «Ramolin» für einen Rahmersatz unzulässig.

Die hauptsächlichsten Rohstoffe sind *auf der Packung* bekanntzugeben.

Auf die Vorschläge betr. spezielle Bezeichnung von Ersatzstoffen kann leider, wegen Raummangel, nicht näher eingegangen werden.

Diese vernünftigen Leitsätze waren also auch für die Ersatzkommission bei der Erörterung betr. Genehmigung eines Ersatzes wegleitend und massgebend, wobei auch die Beschaffenheit des Produktes, Bedürfnisfrage usw. mitberücksichtigt wurden.

Um einen Dämpfer auf die Erfindertätigkeit der Ersatz-Fabrikanten auszuüben, die sich weder um obige Leitsätze noch um die LV. kümmerten, wurde auf unsere Anregung in der Presse eine Mitteilung erlassen, die ausdrücklich darauf hinwies, dass die Bestimmungen der eidgenössischen Lebensmittelverordnung nebst den dazugehörigen Verfügungen auch weiterhin in voller Kraft bestehen. In Zweifelsfällen wende man sich an den zuständigen Kantons- oder Stadt-Chemiker.

Neben der Anmeldepflicht für Ersatzlebensmittel ist auch das Vorgehen zur Erlangung von Bewilligungen für dieselben genau festgelegt worden.

Im nachstehenden sei noch eine Uebersicht über die hauptsächlichsten Traktanden, die die Kommission beschäftigten, gegeben:

1. Süsstoffe, als Ersatz von Zucker.
2. Kunstgewürze.
3. Fettstreckmittel.
4. Eier-Ersatz.
5. Schwarztee-Ersatz.
6. Fett- und Zuckerstreckmittel.

7. Verwendung von Holzmehl als Backstreumittel.
8. Bäckerei- und Konditorei-Hilfsstoffe.
9. Bindemittel für Salatsaucen.
10. Verwendung von Kakaoschalenpulver.
11. Verdickungsmittel für Konfitüren.

Hierbei sind die vielen sonst noch zur Behandlung gelangten Gegenstände nicht angeführt worden.

Die künstlichen Süsstoffe haben die Kommission vielfach beschäftigt. Für den Privatgebrauch sind bei uns seit jeher Saccharin und Dulcin zulässig; sie sind auch frei verkäuflich. Im Gewerbe dürfen sie zurzeit nur in der Getränke-Industrie (Limonade) in bestimmten Mengen Anwendung finden. Sicher würde man auch in Zeiten des Zuckermangels im Bäckerei- und Konditoreigewerbe Süsstoffe zur Erhöhung der Genussfähigkeit mitverwenden. Diesbezügliche Gesuche von Seiten der Interessenten lagen aber nicht vor; dies offenbar aus dem Grunde, weil die künstlichen Süsstoffe wohl Zucker ersetzen, nicht aber das Gewicht der Gebäcke entsprechend erhöhen.

Die grosse Nachfrage nach künstlichen Süsstoffen für den Haushalt führte zu Missbräuchen im Kleinhandel. So z. B. waren sehr häufig künstliche Süsstoffe in 10- bis 20%iger Verdünnung im Verkehr anzutreffen, die als vollwertige künstliche Süsstoffe in «flüssiger Form» angeboten wurden. Durch Verfügung Nr. 13 vom 29. April 1942 wurde nun die Sache wie folgt geregelt:

1. Der Detailverkauf von künstlichen Süsstoffen darf nur in *Form von Tabletten* erfolgen. Andere Formen des Verkaufs sind nur in verarbeitenden Betrieben zugelassen.
2. Tabletten, Pulver, Lösungen usw., die als künstliche Süsstoffe in den Verkehr gelangen, müssen an reinen Süsstoffen mindestens 20 % enthalten. Ausserdem müssen künstliche Süsstoffe, sowie Mischungen desselben, auf der Packung die Angabe über Art und Menge der Bestandteile tragen, ebenso den Süssungsgrad, bezogen auf Rohrzucker.

Damit wurden die vielen minderwertigen Schwindelpräparate vom Markte beseitigt.

Eier-Ersatze, Fettstreckmittel, sowie Fett- und Zuckerstreckmittel und ähnliche Präparate lagen mehrfach zur Behandlung vor. In den meisten Fällen handelte es sich um mit Alkalien aufgeschlossenes Kasein, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Lezithin, gelben Farbstoff, sowie andere Stoffe, die für irgend einen Zweck angeboten wurden. Da diesen Produkten ein gewisser Wert als Bäckerei-Hilfsstoff nicht abgesprochen werden kann, ein Verbot des Inverkehrbringens das Gewerbe schädigen und Arbeitslosigkeit verursachen könnte, entschloss man sich, die Präparate unter der Bezeichnung «Bäckerei- oder Konditorei-, ev. Kuchen-Hilfsstoffe» in den Handel zuzulassen. — Durch Verfügung Nr. 60 des KEA. vom 15. Juli 1942 hat die Materie endlich eine befriedigende

Regelung gefunden. Durch obige Verfügung wurde die Prüfungspflicht für Konditorei-Hilfsstoffe eingeführt. Die Sektion für Milch und Molkereiprodukte wurde ermächtigt, Herstellung, Abgabe und Bezug von Konditoreihilfsstoffen, deren Erzeugung und Vertrieb sich aus kriegswirtschaftlichen Gründen nicht rechtfertigen, zu untersagen.

Als Konditoreihilfsstoffe gelten reine und gemischte Lebensmittel, die im Bäckerei- und Konditoreigewerbe als Ersatz von Eiern, Vollmilch, Fett, Zucker und dergleichen Verwendung finden, oder hierfür angepriesen werden. Die Sektion ist beauftragt, die bestehenden Konditoreihilfsstoffe auf ihre Zusammensetzung und Eignung zu prüfen. Konditoreihilfsstoffe, die neu in den Handel gebracht werden sollen, sind der Sektion vorgängig und unaufgefordert zur Prüfung zu unterbreiten.

Diese Verfügung ist nicht nur von den betreffenden Gewerbekreisen, sondern auch von der Ersatzlebensmittelkommission mit grosser Genugtuung aufgenommen worden. Durch die in Lausanne eingerichtete praktische Prüfungsstelle, ferner durch die Anstellung eines Chemikers am Eidg. Gesundheitsamte zur chemischen Untersuchung dieser Hilfsstoffe, ist nun die Garantie gegeben, dass keine wert- und wirkungslosen Präparate zu übertriebenen Preisen angeboten werden können.

Die Bindemittel für Salatsaucen gaben nur zu häufig Anlass zu Erörterungen. Für manche Händler war die Versuchung so gross, dass sie die auf Basis von Carrageenschleim hergestellten, gelb gefärbten, viskosen Flüssigkeiten als Oelersatz oder sogar als Oel anboten. Um diesen Missbräuchen ein für allemal ein Ende zu bereiten, wurde durch Verfügung Nr. 14 des Eidg. Departementes des Innern vom 13. August 1942 folgendes verfügt:

Art. 118 bis, Abs. 5: Oelfreie, im Aussehen und in der Viskosität jedoch dem Speiseöl ähnliche, vorwiegend aus Wasser mit Bindemitteln, wie Traganth, Pektin, Agar-Agar usw. hergestellte Erzeugnisse dürfen nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

Mehrfach figurierten Kakaoschalen, sowie Kakaoschalenpulver auf unserer Traktandenliste. Im Bestreben, alles was irgendwelchen Nähr- oder Genusswert besitzt auszunützen, versuchten die Warensektionen des KEA. Kakaoschalen der menschlichen Ernährung zuzuführen. In einer Arbeit «Ueber die Verwendung von Kakaoschalen als Lebensmittel», die in dieser Zeitschrift erscheinen wird, nimmt der Berichterstatter persönlich Stellung zu dieser Frage. Er kommt zum Schlusse, dass die Beimischung von Kakaoschalen zu Kaffee-Ersatzmitteln die beste Verwertung derselben darstellt. Die Amtsstellen, sowie die Mehrheit der Ersatzlebensmittelkommission sind bereit, die Beimischung von Kakaoschalen in einer Menge von etwa 20 % zur Zubereitung von Frühstückstränken usw. zu gestatten. Dagegen ist der offene Verkauf von gemahlene Kakaoschalen, oder in Packungen, verboten worden. In reinem Zustande dürfen gemahlene Kakaoschalen nur an Betriebe abgegeben werden, welche solche verarbeiten. Wir er-

lebten hier den gewiss sehr seltenen Fall, dass die Schokolade-Industrie zurückhaltender und strenger ist als die Amtsstellen und von einer Beimischung von Kakaoschalen zu Kakao- und Schokoladeprodukten nichts wissen will. Offenbar geschieht dies in weiser Voraussicht späterer besserer Zeiten, in der der Konsument selbst die vorübergehende Qualitätsverminderung der Kakaoerzeugnisse der Industrie übel nehmen könnte. Wegen Meinungsverschiedenheiten mit den Interessenten hat diese Frage vorläufig noch keine endgültige Lösung gefunden.

Eigenartig berührte eine Anfrage, Holzmehl als Backstreumittel verwenden zu dürfen. Einstimmig wurde dieser Antrag von der Kommission abgewiesen. Dagegen hat die Eidg. Getreideverwaltung keinerlei Einwendungen gegen die Verwendung der für den erwähnten Zweck nötigen kleinen Mengen Backmehl erhoben.

Schwarztee-Ersatzmittel

Diese Frage hat durch Verfügung Nr. 9 folgende Lösung gefunden:

Art. 303 bis : Unter Schwarztee-Ersatzmitteln sind Pflanzenteile verschiedenster Art zu verstehen, die bei Behandlung mit Wasser ein teeähnliches Getränk liefern. Die Verwendung von Pflanzenteilen mit giftiger oder therapeutischer Wirkung ist verboten. Auf der Packung müssen die Rohstoffe, sowie die Firma des Herstellers oder Verkäufers angegeben sein.

Von amtlicher Seite ist ausserdem die Ernennung einer kleinen Kommission von Fachleuten vorgesehen, welcher die Aufstellung einer Liste der sich als Tee-Ersatz eignenden Kräuter und Pflanzenteile übertragen werden soll.

Verfügung Nr. 11 vom 6. Dezember 1941 regelt die Gewürz-Ersätze, indem Art. 327 der LV. durch folgende Bestimmung ersetzt wird:

Gewürzersatzmittel müssen ausdrücklich als solche bezeichnet werden (z. B. Zimtersatz, Pfefferersatz). Sie müssen die wirksamen Stoffe in mindestens gleich grosser Menge enthalten wie das Gewürz, das sie zu ersetzen bestimmt sind. Sie dürfen mineralische und gesundheitsschädliche Stoffe nicht enthalten. Die Bestandteile des Gewürzersatzmittels sind auf der Packung anzugeben. Ausserdem müssen die Packungen die Firma des Herstellers oder des Verkäufers tragen. Auffärbung mit geringen Mengen Caramel ist gestattet.

Infolge Zuckermangel war zu erwarten, dass im Sommer 1942 sowohl im Haushalt, als auch in Konservenfabriken sich ein grösserer Verbrauch an Konservierungsmitteln einstellen wird. Zunächst machte sich ein Mangel an Benzoesäure fühlbar. Für die Dauer der ausserordentlichen Verhältnisse wurden deshalb in der LV. bisher nicht genannte Konservierungsmittel, sowie Mischungen solcher, zugelassen.

Der Zuckermangel machte es wünschbar, süsse Früchte ohne Zuckerzusatz in eine Art Paste umzuwandeln, die sich wie Konfitüre aufs Brot streichen lässt.

Bei solchen «zuckerfreien Konfitüren» erschien daher eine Konservierung in gleicher Weise zulässig, wie dies bei den zuckerhaltigen der Fall ist; entsprechende Bewilligungen wurden vom Eidg. Gesundheitsamt erteilt. Als Folge dieser legalisierten Praxis tauchten dann eine Unmenge von Einmachpulvern auf, die etwa folgende Zusammensetzung aufwiesen:

Vegetabilisches Bindemittel: Pektin, Johannisbrotkernmehl oder dergl.
Konservierungsmittel: Natriumbenzoat oder ameisensaures Natrium, resp. Mischungen beider.
Künstliche Süsstoffe: Dulcin oder Saccharin, oder Mischungen beider.

Die Mischungsverhältnisse variierten je nach der Phantasie der Fabrikanten, denen praktische Erfahrungen hierbei vollständig zu fehlen schienen. Der kommende Winter wird nun zeigen, inwiefern sich diese Einmachpulver bewährt haben.

Verdickungsmittel für Konfitüren

Nach Art. 254 der LV. ist zu Gelierzwecken bei Konfitüren neben Pektin auch die Verwendung von Abkochungen von Äpfeln (Apfelgeliersaft) gestattet, soweit dies zur Verdickung nötig ist und nicht zur Streckung dient. Auf diverse Gesuche hin wurden zum gleichen Zwecke bewilligt: Johannisbrotkernmehl, Agar-Agar, Traganth und Quittenkernmehl. Gelatine wurde als nicht pflanzlichen Ursprungs und weil zu leicht verderblich abgewiesen.

Verwendung von Kolanuss in der Schokoladenindustrie

Dagegen kann nichts eingewendet werden, die Fabrikate müssen aber entsprechend deklariert werden.

Wickenmehl

Von der Verwendung desselben für menschliche Ernährung soll vorläufig abgesehen werden, da gewisse Wicken gesundheitsschädliche Stoffe enthalten. Die Frage bedarf noch einer eingehenden Abklärung.

Auf Antrag von Wiss wurde beschlossen, das Hausieren mit Ersatzlebensmitteln ganz allgemein zu verbieten.

Mit diesem Bericht, der keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, hoffe ich Ihnen einen Ueberblick über die Tätigkeit der Ersatzlebensmittelkommission für das verflossene Jahr gegeben zu haben.

Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Högl für die sorgfältige Vorbereitung der Sitzungen, sowie die Umsicht, mit welcher sie geleitet wurden, im Namen aller den besten Dank auszusprechen.

Schliesslich erstattet der *Präsident* folgenden Bericht über die

Geplante Neuanalyse der schweizerischen Heilwässer

Am 18. März 1942 erhielt unser Vorstand eine Eingabe des Verbandes Schweiz. Badekurorte (Präs. Dr. *Diethelm*, Bad-Ragaz) des Inhaltes, der Schweizerische Verein analytischer Chemiker möchte eine Neuanalyse, wie auch spätere periodische Nachkontrollen der schweizerischen Heilquellen in die Wege leiten. Diese Anregung des Bäderverbandes scheint uns begründet.

Unsere schweizerischen Heilwässer sind wertvollste Urprodukte unseres Bodens, deren vertiefte Kenntnis anzustreben ist. Die chemische Analyse sollte vermehrt auf die Gase und die Spurelemente ausgedehnt werden, denen mit modernen Methoden quantitativ nachzugehen ist. Die Strahlungsintensität von Wasser und Badeluft ist mit neuzeitlichen Verfahren zu ermitteln.

Die physikalischen Eigenschaften: Dichte, Leitfähigkeit usw. müssen gemessen werden. Die Schüttung ist genau festzustellen. Es darf als Selbstverständlichkeit gelten, dass der Quelfassung alle Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Im 1937 erschienenen, wertvollen Schweizerischen Mineralquellenbuch sind 123 Heilwässeranalysen zusammengestellt. Warum also eine kostspielige und zeitraubende Neuanalyse? Die chemische und physikalische Analytik hat besonders in den beiden letzten Jahrzehnten grosse Fortschritte gemacht. Die quantitative Spektralanalyse, spezifische Mikroverfahren chemischer und physikalischer Prägung gestatten die Erfassung der Spurelemente, die für den therapeutischen Erfolg unter Umständen wesentlich sind. Ueber 80 % aller Analysen entfallen auf die Jahre vor 1920 und erheischen daher eine Nachkontrolle und Erweiterung.

Neben der rein wissenschaftlichen Notwendigkeit einer Neuinventur besteht aber auch eine volkswirtschaftliche Dringlichkeit. Das Ausland entfaltet für seine zum Teil modernen Bäder eine äusserst rege und wirkungsvolle Werbung, worin auch auf die neuzeitliche Analyse und ihre obligatorische, kurzperiodische Wiederholung hingewiesen wird.

Es erschien unserem Vorstand angezeigt, bei der kontrollierenden und ergänzenden Neuanalyse, die er bejaht, nachstehende Richtlinien zu befolgen:

Die Analyse muss nach modernen und speditiven Methoden möglichst einheitlich und umfassend durchgeführt werden. Dies kann vorerst wohl am besten in einem grösseren analytischen Hochschulinstitut geschehen, wo unter Leitung des Institutsdirektors mehrere erprobte Analytiker sich voll dieser Aufgabe widmen können. Dies bietet mannigfache Vorteile:

- a) die Analyse der verschiedenen Wässer ist vereinheitlicht,
- b) die rasche Durchführung der Arbeit kann gewährleistet werden,
- c) die Auswertung der Ergebnisse kann nach modernsten physikalisch-chemischen Gesichtspunkten geschehen,

- d) es können neue speditive Methoden entwickelt werden, welche die periodische Nachanalyse einer bestimmten Quelle ermöglichen.

Herr Prof. *Treadwell* (E. T. H.) — der Name ist im Mineralquellenbuch mehrfach verankert und zudem ein analytischer Begriff — wäre bereit, die umfassende Arbeit vorzunehmen. Die Arbeit scheint ihm auch wissenschaftlich interessant. Er hat mit den unerlässlichen organisatorischen Vorarbeiten bereits begonnen.

Die Analysenresultate werden alljährlich in den «Mitteilungen» publiziert und stehen hierauf den Badekurorten zur Verfügung. Beratend stehen unserem Vorstand und Herrn Kollege *Treadwell* die Schweiz. Gesellschaft für Balneologie und Klimatologie (Dr. *Keller*) und der Bäderverband (Dr. *Diethelm*) zur Seite.

Die Finanzierung des dem Schweizerischen Verein analytischer Chemiker würdig anstehenden Unternehmens wird zur Zeit studiert. Wir hoffen, Ihnen an der nächsten Jahresversammlung die ersten konkreten Resultate vorlegen zu können.

Nach Entgegennahme dieses letzten Berichtes kann zur Behandlung des Traktandums «*Urschiedenes*» geschritten werden. Unter letzteres fällt in erster Linie die an der Jahresversammlung in Luzern angemeldete *Statutenrevision*. Ein vom Vorstand bereinigter Entwurf wird den Mitgliedern ausgeteilt und vom Vorsitzenden artikelweise durchgenommen, wobei insbesondere auf die Abänderungen hingewiesen wird. Letztere werden im grossen und ganzen ohne weiteres gutgeheissen. So wird u. a. die Schaffung der Kategorie von «Freimitgliedern» für solche Mitglieder, welche auf eine langjährige Mitgliedschaft zurückblicken können, mit grossem Mehr angenommen. Entgegen dem Vorschlag des Vorstandes, der hiefür eine 35-jährige Mitgliedschaft vorsah, wird auf Antrag von *Thomann* eine 30-jährige Mitgliedschaft als genügend erachtet, um einem Einzelmitglied das Anrecht auf die Freimitgliedschaft zu erteilen.

Ferner wird in § 10, der dem Vorstand u. a. die Befugnis erteilt, Subventionsgesuche von Gesellschaftsmitgliedern bis zur maximalen Höhe von Fr. 500.- von sich aus zu erledigen, speziell vermerkt, dass es sich nur um *einmalige* Gesuche ein und desselben Mitgliedes handeln könne.

In § 11 wird auf Antrag von *Buntzen* die bisher nur ususgemäss mindestens 6 Wochen vor der Jahresversammlung erfolgende vorläufige Einladung und Aufforderung der Mitglieder zur Anmeldung von Traktanden bindend vorgeschrieben. Und auf seinen Antrag wird in § 14 hinsichtlich allfälliger späterer Statutenrevisionen vorgesehen, dass der Statutenentwurf den Mitgliedern 14 Tage vor der Jahresversammlung zuzustellen sei.

Mit diesen Abänderungen und Ergänzungen wurde der vorliegende Entwurf in der Schlussabstimmung einstimmig angenommen.

Im Zusammenhang mit der Statutenrevision stellt der Vorstand, nach eingehender Prüfung des Für und Wider, die Frage zur Diskussion, ob der bisherige Name des Vereins beibehalten oder ob nicht die schon früher von Kollege *Baragiola* sel. vorgeschlagene Bezeichnung «Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie» angenommen werden sollte. Diese letztere entspricht, wie der *Vorsitzende* ausführt, unbestreitbar der heutigen Zusammensetzung des Vereins und den verfolgten Zwecken besser als die althergebrachte, welche der Verein allerdings nun seit 55 Jahren führt, sodass sie sich wohl eingebürgert hat. Auf Französisch würde die neue Bezeichnung lauten: «Société suisse de chimie analytique et appliquée».

Nachdem in der Diskussion verschiedene Redner teils für Beibehaltung der alten, teils für Annahme der neuen Bezeichnung das Wort ergriffen haben, wird die Frage zur Abstimmung gebracht, wobei der neue Name «*Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie*» mit 45 gegen 12 Stimmen angenommen wird.

Hiermit ist dieses Traktandum erledigt, und der *Vorsitzende* erteilt Kollege *Burdel* das Wort. *M. Burdel* relève que la Société des chimistes analystes n'a plus tenu d'assemblée à Fribourg depuis 1926; il l'invite par conséquent à tenir son assemblée de 1943 à Fribourg. Cette proposition est adoptée par acclamations et le président remercie *M. Burdel* de son aimable invitation.

Damit sind die Traktanden des geschäftlichen Teiles erschöpft, und der *Präsident* schaltet eine Pause ein, während welcher sich die Teilnehmer einen von der Brauerei Falken freundlichst gestifteten, erfrischenden Trunk zu Gemüte führen dürfen.

Nach diesem im Programm nicht vorgesehenen Traktandum wird die Arbeit wieder aufgenommen und Herrn Dr. *Eichenberger*, Zürich, das Wort erteilt zu seinem Kurzreferat über:

Art. 254 der Schweizerischen Lebensmittelverordnung im Lichte neuerer Pektinforschung

Th. von Fellenberg charakterisiert in seiner grundlegenden Arbeit¹⁾ die Pektinsubstanzen folgendermassen:

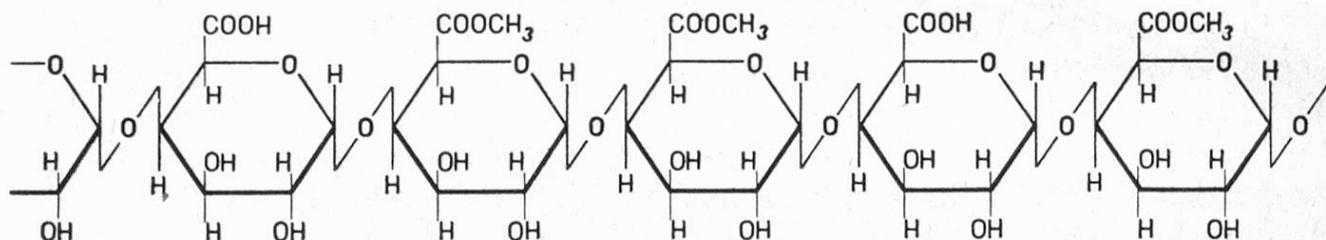
«Unter Pektin verstehen wir die im Saft der Früchte vorkommenden, in Wasser kolloidal löslichen, durch Alkohol fällbaren Körper, die bei der Reife oder durch chemische Eingriffe aus dem Protopektin entstehen und unter gewissen Bedingungen zur Bildung von Fruchtgelees führen.»

Bis heute ist an dieser Charakterisierung nichts Wesentliches geändert worden. Die Arbeiten *von Fellenbergs* haben den spätern Forschern den Weg gewiesen. Erst die Forschungen der letzten Jahre haben den Molekülbau dieses Naturproduktes einigermaßen sicherzustellen vermocht. Es würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, wollte man die vielen Forscher anführen, die das

schwierige Problem der Pektinzusammensetzung zu lösen halfen. Es soll hier versucht werden, die Ergebnisse, die uns besonders interessieren, kurz zusammenzufassen.

1918 betrachtete man das Pektinmolekül noch als «Mischpolymerisat» von Araban, Galakturonsäure und Methylpentose. In den letzten Jahren konnte dann gezeigt werden, dass das Pektinmolekül als eine mit mehr oder weniger Methylalkohol veresterte *Polygalakturonsäure* aufzufassen ist. Die einzelnen Galakturonsäuremoleküle sind durch Aetherbrücken miteinander verbunden, die Carboxylgruppen sind demnach an der Polymerisation unbeteiligt.

Figur 1 zeigt einen Bruchteil eines Pektinmoleküls nach *S. Luckett und F. Smith*²⁾.



Figur 1

Das von *A. G. Olsen* und Mitarbeitern³⁾ in U. S. A. ausgearbeitete Verfahren ermöglicht es, sehr reine und wohldefinierte Pektine grosstechnisch herzustellen.

Es erscheint zweckmässig, im Lichte der angetönten Entwicklung der Pektinchemie die *Abschnitte 3, 8 und 11* des *Artikels 254* unserer Lebensmittelverordnung (1936) näher zu betrachten.

Abschnitt 3 verlangt die Angabe des «Wirkungswertes» bzw. der «Gelierkraft» von Handelspektinen, der Abschnitt 8 gestattet einen Höchstgehalt von 12 % Mineralstoffe bezogen auf Reinpektin und der Abschnitt 11 verlangt einen Minimalgehalt von 7 % Methylalkohol, auf Reinpektin berechnet.

Zur Beurteilung der genannten Forderungen sollen einige praktisch wichtige Eigenschaften der Pektine zusammengestellt werden.

Selbstverständlich sind die Eigenschaften der Pektine von ihrem Polymerisationsgrad, d. h. von der Kettenlänge der Polygalakturonsäure abhängig. Die Aenderung der Eigenschaften mit der Kettenlänge soll zunächst nicht näher diskutiert werden, da diese Abhängigkeit noch nicht restlos abgeklärt ist und ausserdem bei gegebenem Fabrikationsverfahren auch der Polymerisationsgrad mehr oder weniger gegeben erscheint. Es sei nur erwähnt, dass die nach modernen und schonenden Verfahren hergestellten Pektine einen hohen Polymerisationsgrad aufweisen. Die Pektinlösungen sind als Sole von hydrophilen Makromolekeln (*Staudinger*) zu betrachten, Pektin ist ein Eukolloid (*Wo. Ostwald*).

Es ist üblich, die Pektinsubstanzen auf Grund ihrer Veresterung in zwei Gruppen aufzuteilen, *a) in Pektinsäure* und *b) in Pektine*.

a) Pektinsäure

Als Pektinsäure bezeichnen wir alle Polygalakturonsäuren hohen Polymerisationsgrades, bei denen sämtliche Carboxylgruppen frei, also nicht verestert sind. Ihre Salze nennen wir *Pektate*.

Pektinsäure ist in Wasser sehr schwer kolloid löslich. Durch Zusatz von Alkalisalzen der Oxycarbonsäuren, z. B. Natriumcitrat, lässt sie sich in Wasser leicht dispergieren. Die Pektinsäuresole sind koagulationsempfindlich. Bei der Koagulation der Säure selbst oder ihrer Salze entstehen noch aus sehr verdünnten Lösungen Gele.

Alkali- und Ammoniumpektate besitzen eine hohe Dispergierungsbereitschaft. Es genügt, dass ca. 10 % der Carboxylgruppen mit Alkali neutralisiert sind, um maximale Zerteilung zu erreichen. Die Pektate der zwei- und mehrwertigen Kationen sind grobdispers oder «unlöslich». Fällt man Sole von Alkalipektaten mit Lösungen mehrwertiger Kationen, so entstehen mehr oder weniger krümelige Gele.

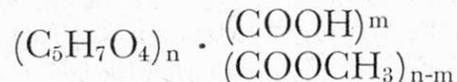
Pektinsäure und alle ihre Salze sind in Alkohol unlöslich.

Das Äquivalentgewicht der Pektinsäure beträgt 176, entsprechend der allgemeinen Formel $(C_5H_7O_4COOH)_n$.

b) Pektine

Als Pektine bezeichnen wir alle hochpolymeren Galakturonsäuren, die teilweise oder vollständig mit Methylalkohol verestert sind. Ihre Salze nennen wir *Pektinate*.

Das Äquivalentgewicht der Pektine liegt zwischen 176 und unendlich, entsprechend der allgemeinen Formel



Dem Äquivalentgewicht 176 entspricht ein Methoxylgehalt von 0,0 % (Pektinsäure, $m = n$) und dem Äquivalentgewicht unendlich entsprechen 16,32 % OCH_3 ($m = 0$).

Es gelingt leicht, bei konstantem Polymerisationsgrad, durch partielle Verseifung aus Pektinen mit hohem Äquivalentgewicht alle gewünschten Pektine mit niedrigerem Äquivalentgewicht herzustellen⁴).

Die Kurve I in Figur 2 zeigt die Äquivalentgewichte als Funktion des Methoxylgehaltes. Mit der Änderung des Äquivalentgewichtes ändern sich auch stetig die Eigenschaften der Pektine.

Mit steigendem Äquivalentgewicht steigt die Zerteilungsbereitschaft, die «Wasserlöslichkeit» der Pektine. Es ergibt sich die anscheinend paradoxe Feststellung, je mehr hydrophile Carboxylgruppen durch hydrophobe Estergruppen ersetzt werden, um so hydrophiler wird das ganze Teilchen. Die Deutung dieser seltsam anmutenden Tatsache soll an anderer Stelle gegeben werden.

Während die Alkali- und Ammoniumsalze aller Pektine sehr leicht «wasserlöslich» sind, ist die Dispergierbarkeit der Pektinate mehrwertiger Kationen abhängig vom Äquivalentgewicht des Pektins. Die Pektine bis zu einem Äquivalentgewicht von ca. 450 sind als Ca-Salze, diejenigen bis zu ca. 650 als Al-Salze und diejenigen bis zu ca. 1200 als Cu-Salze fällbar.

Mit Alkohol sind sämtliche Pektine und Pektinate fällbar. Für die quantitative Fällung ist eine Mindestalkoholkonzentration von 50 % erforderlich. Pektine niedern Äquivalentgewichtes fallen schon bei bedeutend kleineren Alkoholkonzentrationen aus.

Die Koagulierbarkeit von Pektinsolen mit Säuren oder Neutralsalzen nimmt mit zunehmendem Methoxylgehalt kontinuierlich ab. Während z. B. ein Pektin vom niedern Äquivalentgewicht 300 noch leicht mit Kochsalz koaguliert, kann ein solches mit dem Äquivalentgewicht 1300 nur noch mit hochwertigen Kationen koaguliert werden.

Pektine werden in der Praxis hauptsächlich als Gelierungsmittel benützt. Bis vor kurzer Zeit wurden sie ausschliesslich zur Gelierung hochkonzentrierter Zuckerlösungen (Konfitüren mit 60—65 % Zucker) verwendet. In den letzten Jahren haben sich, teilweise kriegsbedingt, die Anforderungen an die Pektine stark erweitert. So verlangt man heute Pektine zur Gelierung von Fruchtsäften ohne Zuckerzusatz, zur Puddingherstellung, zum Sämigmachen von Saucen und Getränken usw. Die ursprünglich im Handel allein vertretenen Konfitürenpektine sind diesen Anforderungen nicht gewachsen. Durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Pektineigenschaften vom Äquivalentgewicht konnte gezeigt werden, dass es wohl möglich ist, Pektine zu finden, die mit wenig oder sogar ohne Zucker Gele zu bilden imstande sind. Pektine mit hohem Äquivalentgewicht sind zur Gelierung konzentrierter Zuckerlösungen besonders geeignet; zur Gelierung niederer Zuckerkonzentrationen eignen sich Pektine mit niederm Äquivalentgewicht besser. Da die Erdalkalisalze der Pektine mit tiefem Äquivalentgewicht unlöslich sind, versuchte man zuckerfreie Lösungen durch Calciumpektinat zu gelieren. Das ist auf folgendem Weg gelungen:

Man mischt z. B. leichtlösliches Natriumpektinat mit ca. der äquivalenten Menge Tricalciumphosphat. Beim Behandeln mit Wasser dispergieren zunächst die leichtlöslichen Natriumpektinate. Durch Kationenaustausch wandelt sich das dispergierte Natriumpektinat in Calciumpektinat um, das bei dieser langsamen Koagulation als kompaktes Gel anfällt⁵⁾.

Die Gelbildung und die Geleigenschaften sind auch abhängig vom pH des Milieus. Bei Pektinen tiefern Äquivalentgewichtes sind kleinere Wasserstoffionenkonzentrationen für optimale Geleigenschaften erforderlich als für Pektine höhern Äquivalentgewichtes. Die günstigsten pH-Werte liegen zwischen 2 und 3,5. Zur Garantierung günstiger H-Ionenkonzentrationen werden in der Praxis den Pektinen oder Pektinaten organische Säuren wie Weinsäure oder Citronensäure beigemischt.

Die Gelierkraft der Pektine ist sehr gross, so genügen bei der Konfitürenherstellung 0,5 % Pektin vom richtigen Äquivalentgewicht zur Gelierung. Die «Geleegrade» bedeuten, dass 1 gr Pektin so viele gr Zucker zu binden vermag, als Grade angegeben sind. Die konventionelle Bestimmungsmethode ist kompliziert und mit vielen individuellen Fehlermöglichkeiten behaftet, sie wurde speziell für Konfitürenpektine ausgearbeitet. Sollen zuckerarme Lösungen geliert werden, so hat die Angabe von «Geleegraden» nur dann einen Wert, wenn sie sich auf das stets näher zu umschreibende gelierende Milieu bezieht.

Die Trockenpektine neigen beim Versetzen mit Wasser zur Klumpenbildung, was das «Lösen» sehr stark erschwert. Man verdünnt deshalb das Pektinpulver mit indifferenten Verdünnungsmitteln, wie Trauben- oder Milchzucker. Bei der heutigen Knappheit an Zuckern wäre der Zusatz anorganischer Verdünnungsmittel erwünscht. In Frage kämen vor allem Calciumsalze, die je nach der Pektinart und dem Verwendungszweck ausgewählt werden müssten. Die mineralische Beimischung könnte dabei unter Umständen auf einige 100 % des Pektins steigen.

Tabelle I

			Gehalte an Basenoxyden oder Metallsalzen bei vollständiger Neutralisation des Pektins			
% Verestgs- Grad	%-OCH ₃	Aeq.-Gew.	Na-Pekt. % Na ₂ O	Ca-Pekt. % CaO	Ca ₃ (PO ₄) ₂ % des Pek.	CaSO ₄ % des Pek.
0	0,00	176	17,61	15,93	29,38	38,60
10	1,75	197	15,72	14,23	26,25	24,50
20	3,47	224	13,86	12,54	23,11	30,44
30	5,16	257	12,06	10,89	20,01	26,41
40	6,83	303	10,24	9,30	17,07	22,47
50	8,47	366	8,47	7,66	14,12	18,59
60	10,09	461	6,72	6,08	11,21	14,75
70	11,68	619	5,03	4,53	8,36	10,98
75	12,47	746	4,15	3,76	6,93	9,12
80	13,25	936	3,35	3,00	5,52	7,26
85	14,02	1253	2,47	2,24	4,13	5,43
90	14,79	1886	1,64	1,49	2,74	3,60
95	15,56	3786	0,82	0,74	1,36	1,80
100	16,32	∞	0,00	0,00	0,00	0,00

In *Tabelle 1* sind folgende Werte zusammengestellt:

1. Kolonne: Anzahl veresterte Carboxylgruppen in % der total vorhandenen Carboxylgruppen.
2. Kolonne: Analytisch feststellbarer prozentischer -OCH₃-Gehalt der betreffenden Pektine.
3. Kolonne: Aequivalentgewichte der entsprechenden Pektine.
4. und 5. Kolonne: Aschegehalt von Natrium- bzw. Calciumpektinat in % des Pektins (nicht des Pektinats).
6. und 7. Kolonne: Aequivalente Beimischung von Tricalciumphosphat, bzw. Calciumsulfat in % des Pektingewichtes.

In *Figur 2* werden die in *Tabelle 1* gegebenen Daten eingetragen. Auf die Wiedergabe der % veresteterter COOH-Gruppen wurde verzichtet.

Kurve I zeigt die Aequivalentgewichte als Funktion des OCH₃-Gehaltes.

«	II	entspricht	der	Kolonne	4	der	Tabelle	1
«	III	«	«	«	5	«	«	1
«	IV	«	«	«	6	«	«	1
«	V	«	«	«	7	«	«	1

Das in *Figur 2* eingezeichnete punktierte Achsenkreuz entspricht der gesetzlich zugelassenen Menge mineralischer Bestandteile (Art. 254, Abschnitt 8) und dem gesetzlich verlangten Methoxylgehalt (Art. 254, Abschnitt 11). Die durch dieses Achsenkreuz gebildeten 4 Sektoren haben folgende Bedeutung:

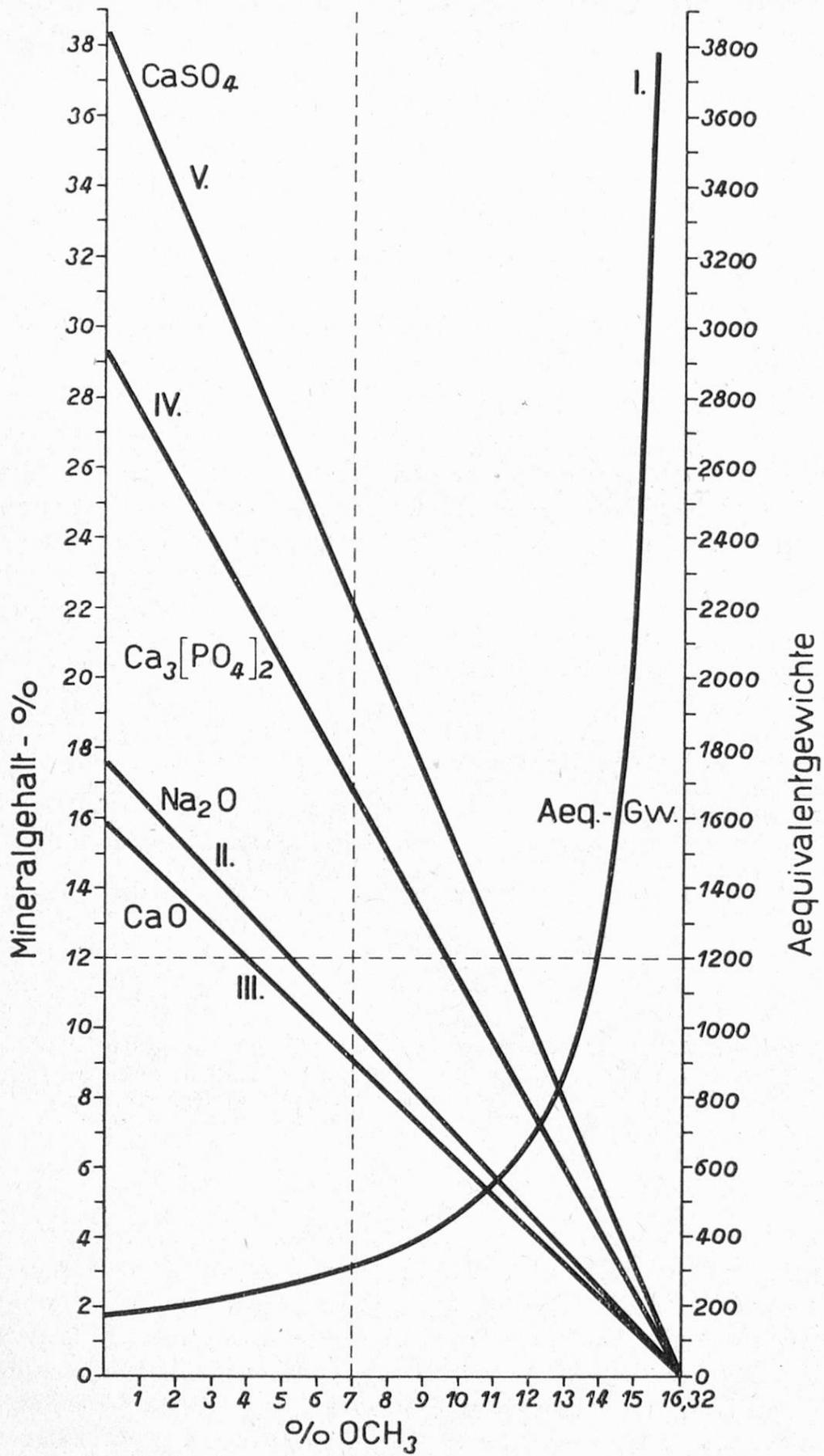
Die im Sektor *rechts unten* liegenden Salze und Mischungen sind sowohl in bezug auf Mineralgehalt wie in bezug auf Methoxylgehalt nach der heutigen Fassung der Schweiz. Lebensmittelverordnung 1936 (S. L. V.) gestattet.

Die im Sektor *links unten* liegenden Salze und Mischungen sind wohl in bezug auf Mineralgehalt erlaubt, aber in bezug auf Methoxylgehalt nach S. L. V. verboten.

Die im Sektor *links oben* liegenden Salze und Mischungen sind sowohl in bezug auf Methoxylgehalt wie in bezug auf Mineralgehalt nach S. L. V. verboten.

Die im Sektor *rechts oben* liegenden Salze und Mischungen sind wohl in bezug auf Methoxylgehalt erlaubt, aber in bezug auf Mineralgehalt nach S. L. V. verboten.

Der OCH₃-Gehalt von 7 % entspricht einem Aequivalentgewicht von 310. Das Natriumsalz z. B. wäre in bezug auf seinen OCH₃-Gehalt für alle Aequivalentgewichte oberhalb 310 nach S. L. V. gestattet, in bezug auf Aschegehalt wäre aber auch das Natriumpektinat vom Aequivalentgewicht 260 noch erlaubt. Für die Beimischung von Calciumsulfat sind nur die Aequivalentgewichte oberhalb 560 gestattet, da sonst der Mineralgehalt zu hoch wäre. Wollte man dem



Figur 2

nach S. L. V. noch zugelassenen Pektin vom Aequivalentgewicht 310 eine aequivalente Menge CaSO_4 beimischen, so würde ein Mineralgehalt von 22 % resultieren.

Aus diesen Darstellungen ersieht man, dass gerade bei denjenigen Pektinen, die zur Gelierung Ca-Salze benötigen, die Beimischung aequivalenter Mengen nach S. L. V. verboten ist, während dort, wo die Gelierung ohne Calciumsalze gut geht, die Beimischung gestattet wäre.

Bei Betrachtung des Kurvenbildes muten die gezogenen Grenzen bei der Berücksichtigung neuerer Pektinforschung willkürlich an.

An Stelle der in Art. 254 der S. L. V. gestellten Forderungen wäre es möglich, die Angabe des Reinpektin gehaltes zu verlangen.

Die Bestimmung des Reinpektins in Handelsprodukten kann durch Titration des alkoholfällbaren Anteils erfolgen. Flüssige Produkte werden mit Alkohol bis zu einem Alkoholgehalt von 60 % versetzt. Feste Produkte werden mit 60 % Alkohol ausgezogen. Der Niederschlag, bzw. der ungelöste Anteil wird mit HCl-haltigem, verdünntem Alkohol kationenfrem gewaschen und anschliessend mit ca. 60 % Alkohol bis zur Chlorfreiheit digeriert. Im derart gereinigten Produkt kann durch Titration sowohl der Pektingehalt als auch das Aequivalentgewicht bestimmt werden⁶⁾.

Literatur

- 1) Bioch. Ztschr. 85, 118—161 (1918).
- 2) J. chem. Soc. (London), 1940, 1106—18, 1506.
- 3) General Foods Corp. U. S. A. Franz. Pat. 796 929.
- 4) H. Pallmann, E. Eichenberger, H. Deuel. D. R. P.-Anmeldung. P. 83 917.
- 5) General Foods Corp. U. S. A. Holl. Pat.-Anmeldg. 97 743.
- 6) S. auch H. Deuel, diese Ztschr., 1942, S.

In der anschliessenden Diskussion erklärt u. a. Meyer, Lenzburg, dass sich die Praxis nie stark um den Aschen- und Methoxylgehalt des Pektins gekümmert hat, sondern dass sie hauptsächlich die für sie ausschlaggebende Geleefestigkeit der Pektine bestimmte.

Es folgt hierauf das zweite Kurzreferat von H. Deuel, Zürich, über:

Pektin als hochmolekularer Elektrolyt

1. Allgemeines über Pektin

Pektin ist *partiell oder völlig mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure*. Es kann also freie Karboxylgruppen enthalten und daher als *Säure* bezeichnet werden. Bei einer grossen Anzahl von Reaktionen zeigt sich der Säurecharakter des Pektins.

Zur vollständigen Charakterisierung eines reinen Pektinpräparates sollte die Angabe des *Molekular- und Äquivalentgewichtes* genügen. Bei beiden Zahlen wird es sich jedoch gewöhnlich um Mittelwerte handeln, da jedes Pektin entweder bereits im Pflanzenmaterial oder vor allem bedingt durch den Extraktionsprozess ein Gemisch darstellt, in dem verschieden grosse und verschieden stark veresterte Makromoleküle vorliegen. Das Molekulargewicht, das z. B. durch osmotische oder viskosimetrische Untersuchungen, durch die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit oder der Strömungsdoppelbrechung abgeschätzt werden kann, schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Es kann 100 000 und mehr betragen. Wir wollen im folgenden stets nur von sehr hochpolymeren Pektinen sprechen und die Variation des Molekulargewichtes hier nicht weiter berücksichtigen. Dies ist deshalb erlaubt, weil das elektro-chemische Verhalten hochmolekularer Pektine weitgehend vom Molekulargewicht unabhängig ist.

Uns interessiert hier vor allem der Gehalt des Pektins an *freien und mit Methylalkohol veresterten Karboxylgruppen*. Diesen Gruppen verdankt das Pektin seine besonderen Eigenschaften wie *Wasserlöslichkeit und Gelierungsvermögen*. Durch die Karboxylgruppen unterscheidet sich das Pektin vor allem von der sonst ähnlich aufgebauten Cellulose, die wasserunlöslich und nur wenig quellfähig ist. Das *Äquivalentgewicht* ist ein Mass für das Verhältnis der freien zu den veresterten Karboxylen. Es entspricht der Menge Pektin in Gramm, die ein Äquivalent freie, dissoziationsfähige Karboxylgruppen enthält. Diese freien Säuregruppen sind z. B. zur Bildung von Salzen befähigt. Das Pektin kann also mit Recht als eine *hochpolymere Säure* betrachtet werden.

2. Der Zustand des Pektins in wässriger Lösung

Das in Wasser mehr oder weniger leicht dispergierbare Pektin liefert Lösungen oder hydrophile Sole. Schon bei relativ geringen Pektinkonzentrationen sind diese Lösungen durch eine hohe Viskosität ausgezeichnet. Der Zustand dieser *hochmolekularen* Elektrolytlösungen ist, auch wenn wir zunächst annehmen, dass es sich um «molekulare» Lösungen handelt, in denen jedes einzelne Makromolekül frei im Lösungsmittel herumschwimmt, deutlich von Lösungen niedermolekularer Elektrolyte verschieden. Bei letzteren ist die *Anzahl* der

Kationen und Anionen von der *gleichen* Grössenordnung, bei den einbasischen Säuren wäre sie gleich gross. Anders ist es bei den hochpolymeren und polyvalenten Säuren wie dem Pektin. Hier sind in der Lösung relativ wenige riesige, hochwertige Anionen und sehr viele kleine Kationen vorhanden. Während in der Lösung einer niedermolekularen Säure die beiden Ionenarten in gleicher Weise verteilt sind, umgibt sich bei unserer Pektinlösung jedes Makroanion mit einem Schwarm kleiner Kationen (Gegenionenwolke). In vielen Fällen komplizieren sich die Verhältnisse durch die Assoziation der Makromoleküle zu Mizellen.

Trotz des geschilderten Zustandes hochmolekularer Elektrolytlösungen schliessen sich die hochmolekularen Säuren wie das Pektin in anderen Beziehungen sehr eng den niedermolekularen Säuren an. Viele Eigenschaften sind nicht prinzipiell, sondern nur graduell von denen der mehrwertigen, niedermolekularen Säuren verschieden. Sein einfaches elektro-chemisches Verhalten verdankt das Pektin vor allem der *langgestreckten Form seiner Makromoleküle* (Fadenmoleküle). Nach der *Staudinger'schen* Nomenklatur kann das Pektin als *heteropolares Linearkolloid* bezeichnet werden.

3. Die Titration des Pektins in wässriger Lösung mit Laugen

Beim Pektin sind wie bei den niedermolekularen Elektrolyten *alle iogenen Gruppen leicht zugänglich* und können daher *völlig durch Laugen titriert* werden. Bei vielen Versuchsobjekten des Kolloidchemikers ist dies wegen der unvollkommenen Zugänglichkeit der Innendispersitäten der korpuskularen Primärteilchen nicht der Fall. Die *Neutralisation von Pektin mit Laugen* erfolgt praktisch *momentan*. *Unabhängig von der Art der verwendeten Base* erhält man die gleiche Menge an titrierbaren Karboxylgruppen. Diese Feststellung ist natürlich gerade für den analytischen Chemiker wichtig.

Für die *quantitative Analyse* des Pektins eignet sich die Titration mit Zusatz von Indikatoren oder noch besser die elektrometrische Titration. Man erhält Titrationskurven, die denen schwacher, einbasischer Säuren sehr ähnlich sind. *Die zur Neutralisation nötige Laugenmenge ist der vorgelegten Pektinmenge äquivalent*. — Der Wendepunkt der Titrationskurven ist noch bedeutend schärfer, wenn man anstatt Natronlauge Barytlauge verwendet, auch wenn man noch ein Neutralsalz wie Natriumchlorid zusetzt.

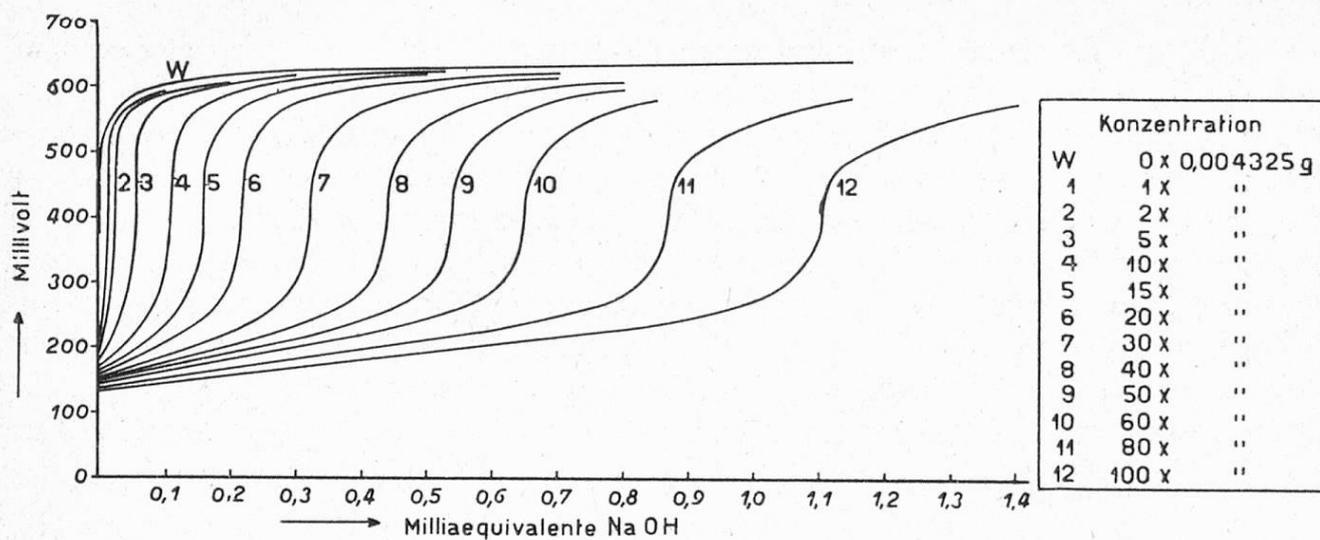


Fig. 1

Kontinuierliche Titration von Pektinlösungen verschiedener Konzentration mit NaOH
(Pektin III mit Aeq.-Gew. 399, Sb-Elektrode)

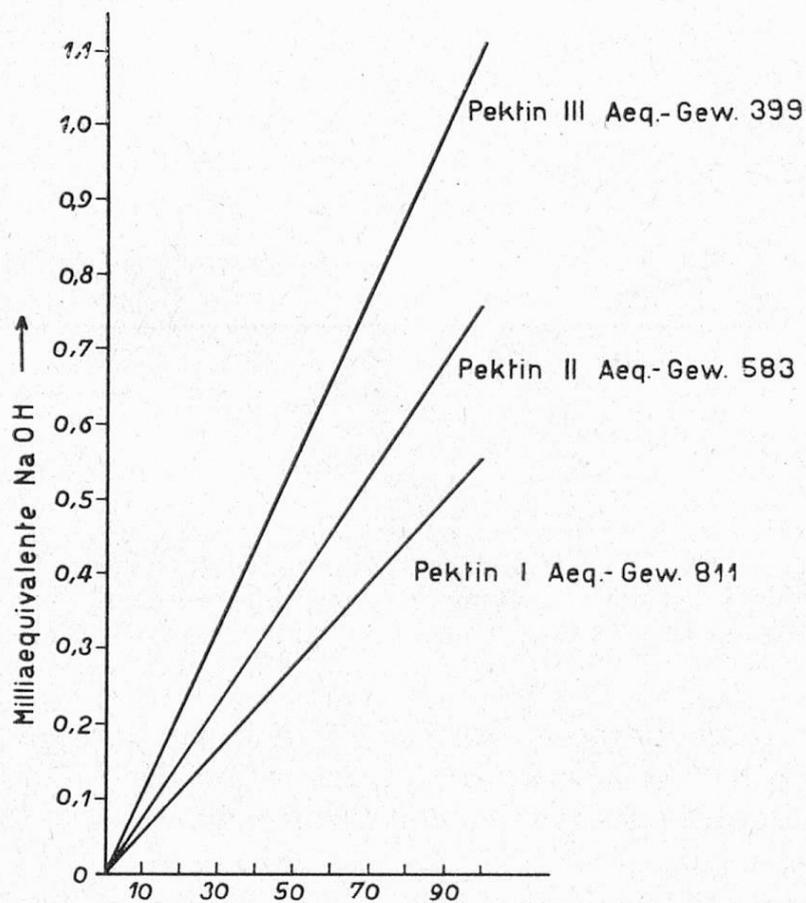


Fig. 2

Laugeverbrauch verschieden konzentrierter Pektinlösungen im Aequivalenzpunkt
(Aus Wendepunkten der Titrationskurven,
Abszisse: Pektinkonzentration im relativen Mass)

Die titrimetrische Bestimmung des Pektins ist einfacher und genauer als z. B. die übliche gravimetrische Analyse (Kalkpektatmethode nach *Carré* und *Haynes*¹). Besonders das Trocknen des Präparates bis zur Wasserfreiheit ohne Zersetzung ist schwierig. Man bestimmt durch Titration zuerst den Gehalt der Lösung an freien Karboxylgruppen, dann verseift man das Pektin völlig durch Zusatz einer bekannten Laugenmenge im Ueberschuss. Nach einiger Zeit setzt man eine der Lauge aequivalente Menge Säure zu und titriert jetzt die gesamte Menge an Karboxylen (Pektinsäure). Unabhängig vom Veresterungsgrad des Ausgangspektins erhält man nach völliger Verseifung stets Pektinsäure, die das Ausgangsmaterial, d. h. dessen Aequivalentgewicht, nicht mehr erkennen lässt.

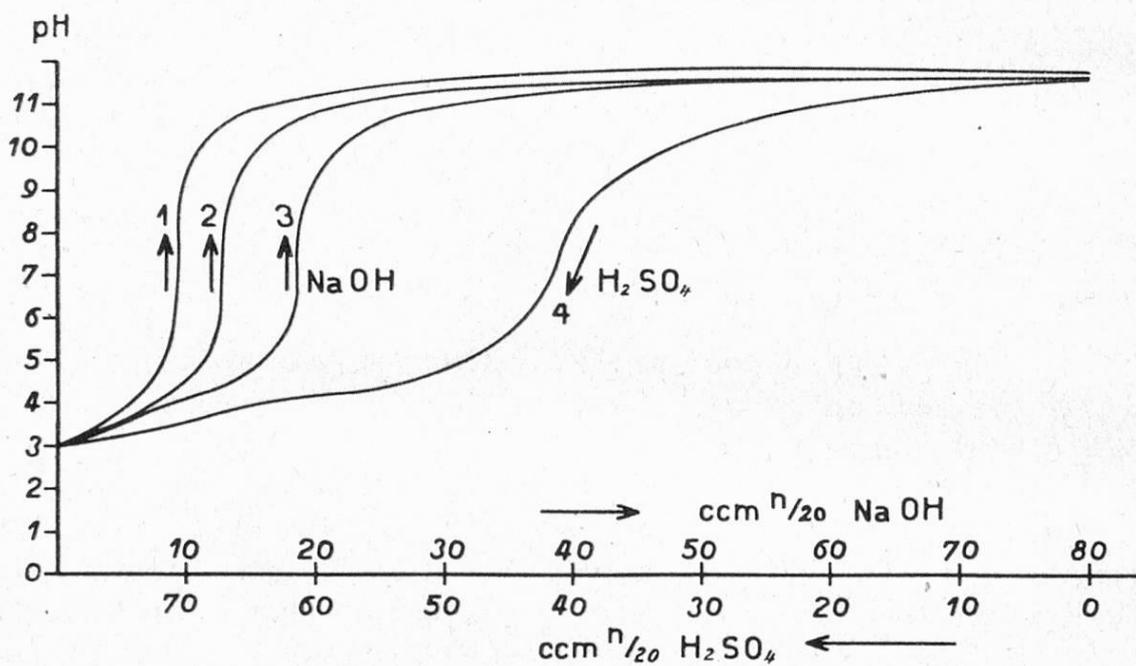


Fig. 3

Titration mit NaOH und Rücktitration mit H₂SO₄ von drei Pektinen (1, 2 und 3 wie in Fig. 2) verschiedenen Aequivalentgewichtes (Je 0,38 g Pektin, Kurve 4 entspricht der Pektinsäure mit Aeq.-Gew. 176)

Wenn man durch Titration den Gehalt an freien und gesamten Karboxylgruppen ermittelt hat, kann man die Konzentration der Lösung an Pektin und das Aequivalentgewicht des Pektins einfach berechnen:

Ein bestimmtes Volumen einer Pektinlösung ergibt bei der Titration:
 x Aequivalente Pektin
 und bei der Titration nach völliger Verseifung:
 (x + y) Aequivalente Pektinsäure.

Danach beträgt der Gehalt der Lösung an Pektin:

$$(176 x + 190 y) \text{ Gramm}$$

und das Äquivalentgewicht des Pektins:

$$(176 x + 190 y) / x$$

(176 entspricht dem Molekulargewicht eines Kettengliedes der Pektinsäure und 190 dem Molekulargewicht eines Kettengliedes des völlig mit Methylalkohol veresterten Pektins.)

Pektinlösungen, die niedermolekulare Elektrolyte enthalten, die bei der Titration stören, müssen zunächst von diesen Verbindungen befreit werden. Dies kann durch Elektrodialyse oder Ausfällen des Pektins mit Alkohol, Reinigen und erneutes Auflösen in Wasser geschehen.

4. Die Dissoziation des Pektins in wässriger Lösung

Im folgenden sollen noch einige Besonderheiten des Pektins betrachtet werden. So bemerkt man z. B. an den elektrometrischen Titrationskurven, dass sie in der Nähe des Neutralpunktes weniger scharf umschlagen als es bei den niedermolekularen Säuren der Fall ist. Zur genaueren Charakterisierung wurden für die verschiedenen Messpunkte der Titrationskurven die *Dissoziationskonstanten* nach der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichung für schwache, einbasische Säuren berechnet.

$$K = \frac{H (L + H)}{C - L - H}$$

$$\alpha = \frac{H}{C}$$

K = Dissoziationskonstante

α = Dissoziationsgrad

H = Wasserstoffionenaktivität in Äquivalenten pro Liter

L = Zusatz starker Laugen (NaOH) in Äquivalenten pro Liter

C = Pektin (nicht veresterte Karboxyle) in Äquivalenten pro Liter

Einige Messungen und Berechnungen sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

«Dissoziationskonstanten» des Pektins in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (Drei Pektine verschiedenen Äquivalentgewichtes)

Präparat Äqu-gew. g Pektin / l	Pektin I 811,4 4,45	Pektin II 582,8 4,40	Pektin III 399,1 4,32
Neutralitätsgrad (mit NaOH)	«Dissoziationskonstanten» $K' \cdot 10^4$		
0,0	3,4	2,6	1,8
0,1	—	—	1,7
0,2	—	2,2	1,6
0,3	2,8	1,9	1,4
0,4	2,4	1,7	1,3
0,5	2,4	1,5	1,1
0,6	1,8	1,3	1,0
0,7	1,6	1,1	0,9
0,8	1,3	1,0	0,9

Tabelle 2

pH-Werte wässriger Pektinlösungen verschiedener Konzentration

Pektinpräparat I mit Äquivalentgewicht 811,4.

Messungen bei 18° C mit der Antimonelektrode.

Normalität des Pektins	pH	«Dissoziationsgrad» α'	«Dissoziationskonstante» $K' \cdot 10^4$
1,10 · 10 ⁻⁴	4,19	0,59	0,9
2,21 «	3,97	0,49	1,0
5,52 «	3,66	0,38	1,3
1,10 · 10 ⁻³	3,44	0,33	1,8
1,66 «	3,31	0,29	2,0
2,21 «	3,22	0,27	2,2
3,44 «	3,12	0,23	2,4
4,42 «	2,99	0,22	2,6
5,52 «	2,95	0,21	3,0
6,62 «	2,89	0,18	2,9
8,84 «	2,82	0,17	3,1
1,10 · 10 ⁻²	2,74	0,17	3,7
2,46 «	2,51	0,12	4,0
6,15 «	2,34	0,08	3,7

Es ergibt sich, dass K nicht wie bei niedermolekularen Säuren konstant ist. Deshalb soll auch von der scheinbaren Dissoziationskonstanten K' des Pektins gesprochen werden. K' nimmt mit dem Neutralisationsgrad ab, ausserdem ist K' umso grösser, je höher das Äquivalentgewicht des Pektins ist. — Der Dissoziationsgrad α' nähert sich mit steigender Verdünnung auch nicht dem Grenzwert 1. K' ändert sich sehr stark mit der Pektinkonzentration, und zwar nimmt K' , was zunächst verwundert, mit der Verdünnung ab. Bei einer ziemlich konzentrierten, hochviskosen Lösung erreicht K' ein Maximum. — Zu betonen ist, dass K' des Pektins je nach den Bedingungen sowohl grösser, als auch meist kleiner sein kann als die Dissoziationskonstante der niedermolekularen Galakturonsäure ($3,2 \cdot 10^{-4}$), des Grundbausteins des Pektins.

Die grosse Variabilität von K' bei den Pektinlösungen zeigt, dass die Gleichung für einbasische, schwache Säuren nicht gültig ist. Bisher existiert jedoch keine brauchbare Theorie der hochpolymeren Säuren. Der Gang von K' weist jedoch darauf hin, in welcher Richtung sich die hochmolekularen von den niedermolekularen Säuren unterscheiden. Der oben besprochene Zustand der Pektinlösungen bedingt eine ganz besondere Kinetik, die einen Uebergang zu Oberflächenreaktionen darstellt. Die Abspaltungsgeschwindigkeit von Wasserstoffionen von den Karboxylgruppen dürfte beim Pektin nahezu die gleiche sein wie bei der Galakturonsäure. Die Bildungsgeschwindigkeit der undissoziierten Karboxylgruppen ist dagegen sicher beim Pektin geringer als bei der niedermolekularen Säure. Dadurch, dass viele negative Ladungszentren in einem Kettenmolekül miteinander gekoppelt und daher kinetisch nicht frei sind, ist die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstösse zwischen H- und COO-Ionen herabgesetzt. Die Makroanionen mit ihren Wolken von Wasserstoffionen begünstigen also zunächst eine erhöhte Dissoziation bei den hochmolekularen Säuren.

In entgegengesetzter Richtung wirken jedoch die interionischen Kräfte, die in der modernen Elektrolytheorie eine fundamentale Rolle spielen. Sie bedingen eine scheinbare Dissoziationsverminderung. Gerade bei den hochpolymeren Elektrolyten sind die interionischen Wechselwirkungen besonders gross. Je näher die ionogenen Gruppen beieinanderliegen, desto mehr beeinflussen sie sich gegenseitig. Daher besitzen die Ionen eine geringere Aktivität, und so nimmt das nach der klassischen Theorie berechnete K' bei steigenden interionischen Kräften ab. Diese Wirkung ist deshalb bei den heteropolaren Makromolekülen so ausschlaggebend, da hier die ionogenen Gruppen in einem Teilchen sehr eng beieinander sind. Bei niedermolekularen Elektrolyten ist eine solche geringe Entfernung zwischen den Ionen nur in hochkonzentrierten Lösungen möglich. Man kann daher verstehen, weshalb sich K' bei bestimmten Aenderungen der Lösungen in einer bestimmten Richtung bewegt. Massgebend ist stets die Ladungsdichte des Pektinmoleküls. Je stärker das Teilchen negativ aufgeladen ist, desto stärker sind die interionischen Kräfte zwischen den ionogenen Gruppen eines Makromoleküls und desto geringer wird K' sein. — Die Veränderlichkeit von K' lässt sich noch bei Betrachtung des Pektins als einer hochwertigen Säure veranschaulichen.

Danach sollte der Säurecharakter des Pektins durch eine entsprechend hohe Anzahl von Dissoziationskonstanten, von denen sich die eine von der nächst folgenden nur wenig unterscheidet, zu charakterisieren sein. Praktisch kann man jedoch nur einen Mittelwert dieser vielen Dissoziationskonstanten, nämlich das berechnete K' , angeben. Mit steigendem Dissoziationsgrad werden stets noch Karboxylgruppen mit fallenden Dissoziationskonstanten hinzukommen, so dass das mittlere K' umso kleiner wird, je mehr Gruppen pro Makromolekül dissoziiert sind oder je grösser die Ladungsdichte ist.

*Schematische Deutung
der Veränderlichkeit der Dissoziationskonstanten K'
von Pektin in Wasser*

Zunahme der Ladungsdichte des Makromolekels



Zunahme der intramolekularen - interionischen Kräfte



Abnahme der scheinbaren, mittleren Dissoziationskonstanten K'



- a) mit abnehmender Pektinkonzentration
(höheres elektrokinet. Potential der Kettenmolekel)
- b) mit zunehmender Neutralisation des Pektins
(höheres elektrokinet. Potential der Molekel)
- c) mit fallendem Äquivalentgewicht der Molekel
(Erhöhung der Konzentration ionogener Gruppen)

Auch bei den Salzen des Pektins spielen die interionischen Kräfte eine grosse Rolle. Diese Salze scheinen bedeutend weniger «dissoziiert» als die entsprechenden Salze niedermolekularer Säuren.

5. Die Verseifung des Pektins durch Laugen in wässriger Lösung

Wie von Fellenberg²⁾ als erster nachwies, wird Pektin durch Alkali sehr leicht verseift. Es spaltet dabei Methylalkohol ab. Die Verseifung beginnt erst, wenn mehr Lauge zugesetzt wird, als zur Neutralisation der von Anfang an freien Karboxylgruppen nötig ist. Je nach der zugesetzten Laugenmenge kann man das Pektin partiell zu einem Pektin niedrigeren Äquivalentgewichtes (Pektinat) oder völlig zur Pektinsäure (Pektat) verseifen. Interessant ist nun, den Verseifungsverlauf genau mit der Zeit zu verfolgen. Die Verseifung niedermolekularer Ester in homogener Lösung gehorcht den Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung der klassischen Kinetik:

$$\frac{dz}{dt} = V (a-z) (b-z)$$

$$V = \frac{1}{(a-b) t} \ln \frac{(a-z) b}{(b-z) a}$$

V = Verseifungskonstante

a = Pektinester in Aequivalenten pro Liter am Anfang

b = Lauge in Aequivalenten pro Liter am Anfang

z = Pektinester in Aequivalenten pro Liter verseift nach t Minuten
Verseifungsdauer

Einige Berechnungen der Verseifungskonstanten aus Versuchen an Pektinlösungen sind in den folgenden Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

*Verseifung von Pektin in wässriger Lösung mit Natronlauge,
Einfluss der Verseifungstemperatur*

Pektinpräparat I mit Aequivalentgewicht 811,4.

Pro Versuch und Liter: 4,60 Milliaequ. Pektin,
bzw. 18,60 Milliaequ. Pektinsäure
und 16,60 Milliaequ. Natronlauge.

Nr. Verseifungstemperatur	8 5° C	4 18° C	7 65° C
Verseifungsdauer in Minuten	«Verseifungskonstanten» V'		
0,5	—	—	115
1	7,3	8,1	—
2	6,3	9,8	58
5	5,1	7,6	39
10	3,3	6,7	39
30	1,8	4,2	19
60	1,9	3,2	12
120	1,4	—	7
190	—	2,0	—
240	0,9	—	—

Tabelle 4

*Verseifung von Pektin in wässriger Lösung mit Ammoniak,
Einfluss der Basenkonzentration*

Verseifung bei 18° C mit Pektinpräparat I, Äquivalentgewicht 811,4.
Pro Versuch und Liter : 2,36 Milliaeq. Pektin,
bzw. 9,56 Milliaeq. Pektinsäure.

Nr. Milliaeq. NH ₄ OH / l	1 4,27	2 6,67	3 13,33
Verseifungsdauer in Minuten	«Verseifungskonstanten» V'		
1	—	—	10,4
2	—	3,7	6,5
5	—	1,8	2,6
10	0,75	1,1	1,6
20	0,43	0,80	0,78
60	0,26	0,29	0,30
120	0,14	0,18	0,17
240	0,087	0,13	0,11
480	0,073	0,078	0,076
1500	0,070	0,050	0,042
2880	0,050	0,038	—
4500	0,036	0,033	0,025
8640	0,024	0,024	0,020
12000	0,019	0,025	—

Es zeigt sich also, dass beim Pektin die V-Werte keine Konstanten sind. Sie wurden deshalb, analog wie bei den Dissoziationsverhältnissen, als scheinbare Verseifungskonstanten V' bezeichnet.

V' nimmt mit der Zeit stark ab; ausserdem ist es von der Konzentration der Reaktionspartner abhängig. Der Anstieg von V' mit der Temperatur ist ähnlich wie bei niedermolekularen Estern, ebenfalls der höhere Wert von V' bei der Pektinverseifung mit der stark dissoziierten Natronlauge als mit dem schwach dissoziierten Ammoniak. —

Wieder sind es die besonderen elektrostatischen Verhältnisse in der hochmolekularen Lösung, die die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung beeinflussen. Bei der Verseifung entstehen stark negativ aufgeladene Pektinatmolekel und Methylalkohol. Je weiter die Verseifung fortschreitet, desto grösser ist die negative Ladungsdichte des Pektinmoleküls. Je stärker aber das Teilchen aufgeladen ist, desto schwerer können sich die verseifend wirkenden, negativen Hydroxylionen den noch veresterten Karboxylgruppen nähern. Nur noch Hy-

droxylionen mit höherer kinetischer Energie (aus der gesamten *Maxwell*-Verteilung) spalten Methylalkohol ab. Es ist daher gut verständlich, dass bei hochmolekularen Estern, wie dem Pektin, im Verlauf der Verseifung V' stark abnimmt.

Ein Vergleich mit der *Verseifung der Azetylcellulose* durch Säuren soll noch illustrieren, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit die Aufladung der Makromoleküle die Inkonstanz von V' beim Pektin bedingt. Bei der Verseifung eines Esters entsteht stets ein Alkohol und eine Säure (bzw. ein Salz). Während jedoch bei der Verseifung des Pektins der gebildete Alkohol niedermolekular ist und die Säure hochmolekular, ist es bei der Verseifung der Azetylcellulose umgekehrt: der Alkohol ist die hochmolekulare, regenerierte Cellulose und die Säure ist die niedermolekulare Essigsäure. Hier ist also bei der Verseifung keine so grosse Abweichung von den Gleichungen der klassischen Reaktionskinetik zu erwarten, da die hochpolymere Substanz keine ionogenen Gruppen besitzt. Tatsächlich fand auch *Seki* eine gute Gültigkeit des einfachen Massenwirkungsgesetzes. (Zitiert nach Referat in: *Chemical Abstracts* 34, 619, 1940.)

6. Zusammenfassung

Es wurden zwei Eigenschaften des Pektins in wässriger Lösung untersucht: die elektrolytische Dissoziation und die Verseifungsgeschwindigkeit bei Einwirkung von Laugen. In beiden Fällen fanden wir Abweichungen vom Verhalten niedermolekularer Verbindungen. Der besondere Zustand von Lösungen hochpolymerer Substanzen macht jedoch die Abweichungen wenigstens qualitativ verständlich. Durch die Koppelung einer grossen Anzahl dissoziations- oder reaktionsfähiger Gruppen in einem Kettenmolekül ist die Kinetik verglichen mit Lösungen niedermolekularer Verbindungen behindert, und aus demselben Grund sind die interionischen Kräfte verstärkt. Auch andere physikalisch-chemische und praktisch wichtige Eigenschaften des Pektins (Löslichkeit, Elektrolytempfindlichkeit, Viskosität, Gelierungsvermögen usw.) können vom gleichen Gesichtspunkt aus diskutiert werden.

Vielleicht wird in Zukunft eine Erweiterung der *Debye-Hückel'schen* Theorie der starken Elektrolyte es ermöglichen, das Verhalten von Lösungen hochmolekularer Elektrolyte quantitativ zu beschreiben.

(Die einschlägige Literatur blieb in diesem Referat unerwähnt, da sie in einer folgenden, ausführlicheren Arbeit besprochen wird.)

Literatur

- ¹⁾ *Biochem. Jour.* 16, 60 (1922).
- ²⁾ *Biochem. Ztschr.* 85, 118 (1918).

Im Anschluss an dieses Referat stellt *Pritzker* die Frage, ob nicht bei der Verdauung von Pektin im Darm Methylalkohol abgespalten werde. *Rothe* weist in diesem Zusammenhang auf am Reichsgesundheitsamt durchgeführte Tylose-Fütterungsversuche hin, bei welchen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen dieses Cellulosederivates festgestellt werden konnten, und auch der *Referent* erwähnt, dass bei Fütterungsversuchen mit unphysiologisch grossen Pektinmengen nie Schädigungen irgendwelcher Art eingetreten sind.

Mit diesem Referat findet der erste Teil der Tagung um 18.50 Uhr seinen Abschluss, und der *Vorsitzende* räumt den Teilnehmern die nötige Zeit ein zur Retablierung vor dem offiziellen Bankett, welches in den gleichen Räumen stattfindet.

Im Laufe des Banketts, das durch Darbietungen eines ausgezeichneten Kinderchores und seiner jungen Solisten verschönert wurde, stattete der *Präsident* mit der gewohnten Eleganz dem anwesenden Regierungspräsidenten, Herrn Scherrer, sowie dem lokalen Organisationskomitee den Dank der Gesellschaft für die Einladung, die tadellose Vorbereitung und den freundlichen Empfang in Schaffhausen ab. Er begrüßte ferner die Herren Prof. Fichter, Delegierter der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Oberregierungsrat Dr. Rothe, vom Reichsgesundheitsamt, als Vertreter des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker, sowie die Ehrenmitglieder Rehsteiner und Thomann. Schliesslich gab er dem Bedauern über das durch Gesundheitsrücksichten bedingte Fernbleiben von Herrn Prof. Briner, Präsident des Verbandes der schweizerischen chemischen Gesellschaften, Ausdruck und übermittelte auch die Grüsse verschiedener an der Teilnahme verhinderter Gäste und Mitglieder. Herr Regierungspräsident *Scherrer* seinerseits hiess den Verein im Namen der Behörden in Schaffhausen bestens willkommen, während Prof. Dr. *Fichter* und Oberregierungsrat Dr. *Rothe* die Grüsse und Wünsche der von ihnen vertretenen Gesellschaften überbrachten und unser nimmermüdes Ehrenmitglied Dr. *Thomann* die leider nur in etwas zu kleiner Zahl anwesenden Damen begrüßte.

Nur zu rasch verflossen die dem freundschaftlichen Wiedersehen gewidmeten Stunden. Um diese in aller Gemütlichkeit auszukosten, begaben sich der Präsident und eine beträchtliche Schar Getreuer schliesslich in den stattlichen Luftschutzkeller des «Falken», durch dessen nur zu dicht schliessende Türen nichts weiteres mehr über den fröhlichen Ausklang dieses ersten Tages in die Oeffentlichkeit drang.

2. SITZUNG

Samstag, den 19. September 1942, 8.15 Uhr

Der Vizepräsident, Dr. Högl, eröffnet die Sitzung und begrüsst Herrn Prof. Dr. Frey-Wyssling, E. T. H. Zürich, der es in zuvorkommender Weise übernommen hat, das zweite Hauptreferat zu halten, wozu ihm sofort das Wort erteilt wird. Er spricht über den

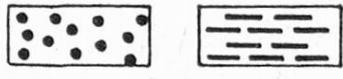
Aufbau der hochmolekularen biogenen Gele

1. Der Feinbau der Gele

Aus den Darlegungen von Herrn Kollege Signer geht hervor, dass die Kettenbildung ein grundlegendes Bauprinzip der hochmolekularen Verbindungen vorstellt. Es werden *Fadenmoleküle* gebildet. Diese besitzen eine ausgesprochene Tendenz, sich zu Molekülbündeln zusammen zu lagern, und häufig geschieht die Zusammenscharung so gesetzmässig, dass eine Kristallgitterstruktur entsteht (Zellulose, Seidenfibroin, Keratin, Kollagen). Ursprünglich glaubte man, die so gebildeten Kristallite oder Micelle seien Stäbchen von definierter Länge. Aber es stellte sich heraus, dass hier ein ganz besonderer Kristallgittertypus vorliegt, nämlich sogenannte *Kettengitter*, in denen die Fadenmoleküle wohl seitlich bezüglich ihrer Nachbarmolekülketten gesetzmässig angeordnet sind, dass sie aber in der Längsrichtung beliebig gegen einander verschoben sein können, da sich ja im Kettenmoleküle identische Gruppierungen fortlaufend wiederholen. Dies hat zur Folge, dass die Länge solcher Aggregate trotz ihrer Kristallinität unbestimmt ist, und wir wollen daher anstatt von Micellen von *Micellarsträngen* sprechen.

Was geschieht nun, wenn wir sehr viele solche Stränge von unbekannter Länge zusammenbringen? Es entsteht ein Haufwerk mit submikroskopischen Zwischenräumen, d. h. also ein kolloides System und zwar ein *Gel*. Die klassische Kolloidchemie ist bei ihren Betrachtungen nicht von so stark difformen «Teilchen» ausgegangen, wie sie die Micellarstränge vorstellen, sondern sie hat sich unter den Kolloidteilchen immer kugelige, plättchenförmige oder kurzstäbige Korpuskeln vorgestellt. Dies ist am besten ersichtlich, wenn man sich daran erinnert, wie in der Kolloidchemie im allgemeinen der Begriff der kolloiddispersen Zerteilung abgeleitet wird. Man geht von einer Dispersitätsreihe aus und kommt dabei von makroskopischen zu mikroskopischen Teilchen, worauf man den Uebergang zu den submikroskopischen Kolloidteilchen macht (Tab. 1).

Tabelle 1 Dispersitätsreihen

Größenordnung der Textureinheiten	Korpuskular disperse Systeme	Retikular disperse Systeme
makroskopisch mikroskopisch submikroskopisch amikroskopisch	 Kies Sand Staub Ton Salzlösung	 Lianendickicht Luftwurzelschleier Fadentalgenwatte Vd ₂ O ₅ -Gel, Zellwände Methylcellulosegel, Cytoplasma (?)

Mit diesem Bilde der unsichtbaren individuellen Korpuskeln hat man aber den Aufbau und die Eigenschaften von nur ganz wenigen biogenen, kolloiden Systemen aufklären können, wie z. B. von Milch, Blut, Lymphe. Aber das Verhalten der Zellwände, der Stärkekörner, des Muskels usw. liess sich auf diesem Wege ohne Zuhilfenahme besonderer (nicht existierender) Associationskräfte nicht erklären. Wir wollen daher versuchen, eine zweite Dispersitätsreihe aufzustellen, bei der wir nicht von individuellen Korpuskeln, sondern von extrem stabförmigen Gebilden ohne definierte Länge ausgehen. Solche difforme Objekte treffen wir in der Biologie auf Schritt und Tritt. Es gelingt daher leicht, makroskopische und mikroskopische Systeme aus überlangen Bauelementen anzugeben. Betrachten wir z. B. ein tropisches Lianendickicht (Fig. 1) oder das Luftwurzeltgewirr eines Baumwürgers, so haben wir ein völlig anderes System vor uns als etwa in einem Kieshaufen. Wenn wir ein Haufwerk mit individuellen Partikeln *korpuskular* nennen, so müssen wir Netzwerke von der angedeuteten Art als *retikular* bezeichnen. Gehen wir zu Systemen mit mikroskopischer Dicke der einzelnen Stränge über, so können wir als Beispiel eine Algenwatte anführen. Sie besteht aus einzelnen mikroskopischen Algenfäden, die nicht mit einander verwachsen sind; trotzdem weist eine solche Watte einen auffallenden Zusammenhalt auf; ja sie besitzt sogar eine bescheidene Elastizität, die man bei einem korpuskularen Haufwerk niemals finden würde. Dies rührt davon her, dass ein einzelner Faden seine Nachbarfäden nicht nur an wenigen Punkten berührt, wie etwa eine Kugel in einer dichten Kugelpackung, sondern jeder Faden besitzt sehr viele Stellen, an welchen er mit anderen in Beziehung tritt. Wir wollen diese Stellen als *Haftpunkte* bezeichnen.

Machen wir nun den Sprung ins submikroskopische Gebiet, so werden die Festigkeits- und Elastizitätseigenschaften solcher retikularer Systeme ausgeprägter, wir erhalten *Gele*. Als Beispiele können Vanadinpentoxyd-Gallerten

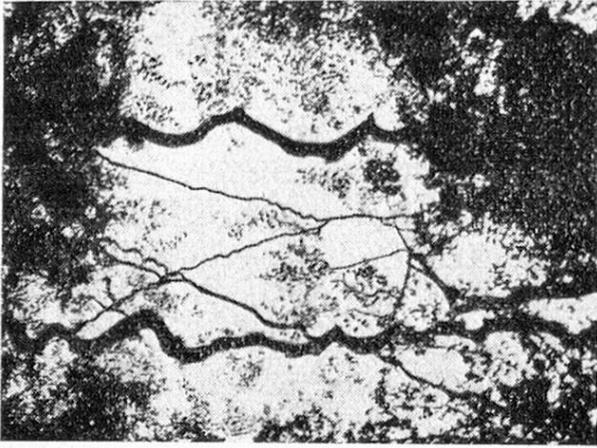


Fig. 1

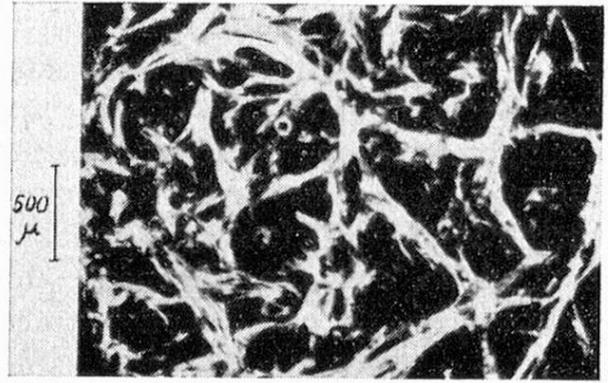


Fig. 2

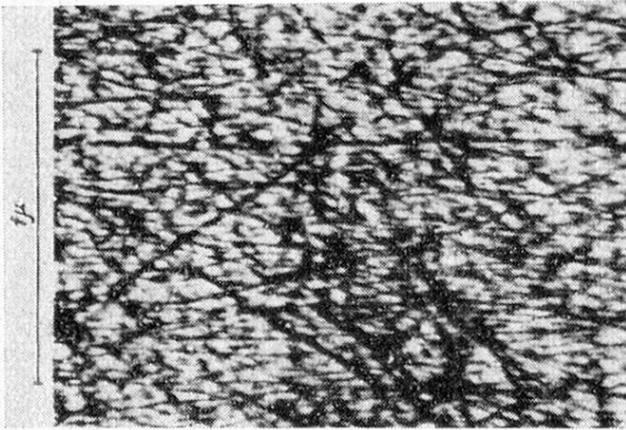


Fig. 3

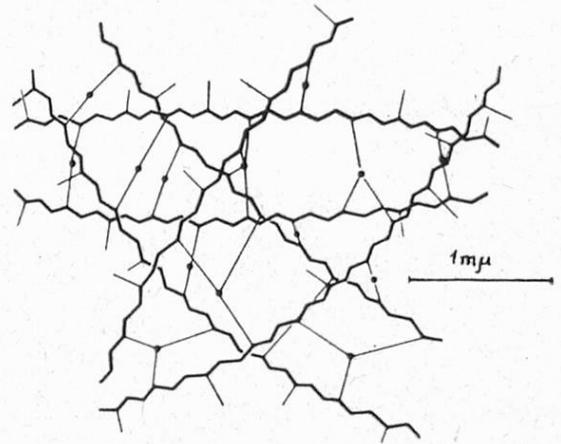


Fig. 4

(Fig. 3), deren retikulärer Bau im Uebermikroskop abgebildet werden kann, oder die pflanzlichen Zellwände erwähnt werden. Besonders interessant ist das Verhalten der retikularen Systeme, wenn wir vom submikroskopischen zum amikroskopischen Gebiete übergehen. Während für ein korpuskulares System bei diesem Uebergange die kolloiden Eigenschaften verloren gehen und aus einem Sole eine echte Lösung entsteht, bleiben die retikularen Systeme bei molekularer Zerteilung der Fadenmoleküle typische Kolloide! Sie haben von Kollege Signer gehört, dass man nur bei sehr starker Verdünnung Sole erhält, mit denen man nach den von ihm aufgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden arbeiten kann; schon bei geringen Konzentrationen entstehen Gellösungen, und im biologischen Konzentrationsbereiche sind überhaupt nur *Gele* bekannt. Während die Gele mit submikroskopischem Retikularbau aus Micellarsträngen, d. h. derben Bündeln von Fadenmolekülen, aufgebaut sind, so dass ein *Micellargerüst* vorliegt, bestehen Gele mit molekularer Zerteilung der hochmolekularen Fäden aus einem feinen *Molekulargerüst* (Fig. 4). Als Beispiele können die von

Signer mit Oxalylchlorid hergestellten Methylcellulose-Gele erwähnt werden, und vielleicht gehört auch das Cytoplasma der lebenden Zellen hierher.

Bei den Gelen mit einem Molekulargerüst kommt die Bedeutung der Haftpunkte besonders drastisch zum Ausdruck. Die Molekülfäden können sich an ihren Berührungspunkten durch ganz verschiedene Kräfte gegenseitig anziehen: es können mehr oder weniger lockere homöopolare oder heteropolare Kohäsionsbindungen, oder aber feste Valenzbindungen entstehen. Dadurch ergibt sich eine grosse Mannigfaltigkeit der Bindekräfte in einem Gel, und es ist ohne weiteres verständlich, dass die biogenen Gele gegenüber Temperatur, Quellungsmitteln, Hydrolysemitteln und Redoxsystemen ganz verschieden empfindlich sind.

Tabelle 2 Vergleich korpuskularer und retikularer Systeme

	Korpuskulare Kolloide (mit flüssigem oder gasförmigem Dispersionsmittel)	Retikulare Kolloide (mit Gelgerüst)
Aggregatzustand	flüssige Sole, Rauch	halbfeste bis feste Gele
Elastizität	fehlt	± formbeständig
Flüssigkeitsaufnahme	unbegrenzte Verdünnung (Lösung)	begrenzte Quellung
Flüssigkeitsbenennung		
Ultramikroskopie	Dispersionsmittel	Imbitionsmittel
Ultrazentrifuge	Teilchen sichtbar	optisch leer
Ultrafiltration	Sedimentation	Synärese
Dialyse	Teilchen ± filtrierbar	Ultrafilter
Teilchenwanderung im elektrischen Feld	mit Hilfe von semipermeabler Membran	ohne Membran
Störung der Stabilitätsfaktoren	Diffusion	Permeation
	Kataphorese	Elektroosmose
Entmischung	Koagulation	Härtung, Fixierung
	Bildung von 2 zusammenhängenden Phasen	meist Vakuolisierung

Die Eigenschaften der Gele mit retikularem Bau und der Sole mit korpuskularen Systemen sind grundverschieden, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Insbesondere lassen sich die klassischen Untersuchungsmethoden der Kolloidchemie wie Ultramikroskopie, Ultrafiltration, Ultrazentrifugierung, Kataphorese, osmotische Teilchengrößenbestimmung usw. nicht anwenden. Es müssen für die Untersuchung des Aufbaues der Gele besondere Arbeitsmethoden herangezogen und ausgearbeitet werden. Da sie einerseits aus dem *Gelgerüst* und andererseits aus dem komplizierten Hohlraumssystem der *Gerüstmaschen* bestehen, soll in den beiden folgenden Abschnitten ausgeführt werden, wie man gewisse quantitative Daten über diese beiden Gelanteile erhalten kann. Vom genaueren Feinbau der

Gele mit Molekulargerüsten hat man bisher noch sehr wenig in Erfahrung bringen können, da sie meist wie echte Flüssigkeiten homogen erscheinen. Die Betrachtung soll daher auf Gele mit einem Micellargerüst beschränkt bleiben, die die Hauptmasse der biogenen Kolloide ausmachen.

2. Die Textur der biogenen Gele

Da das Gelgerüst aus fadenartigen Strängen aufgebaut ist, kann vom morphologischen Standpunkt aus nach zwei Eigenschaften dieser Micellarstränge gefragt werden: a) wie gross ist ihre absolute Dicke und b) wie ist ihre gegenseitige Lagerung. Auf beide Fragen kann man durch die *Röntgenmethode* Auskunft erhalten, wie am Beispiele der Cellulose gezeigt werden soll.

Da die Micellarstränge eine Kettengitterstruktur besitzen, liefern sie bei geeigneter Durchstrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht wie andere Kristallgitter Beugungsinterferenzen. Aus der Breite dieser Interferenzpunkte kann man auf die Anzahl Gitterebenen schliessen, die an der Erzeugung der Interferenz beteiligt sind. Ist diese Anzahl gross, entstehen schmale scharfe Interferenzen; ist sie dagegen gering, werden die Schwärzungen breit und verwaschen. Bei isodiametrischen, kristallinen Kolloidteilchen äussert sich dies so, dass bei relativ grossen Kristalliten alle Interferenzen scharf, bei sehr kleinen dagegen alle verschwommen ausfallen. Bei Micellarsträngen muss man wissen, welche Interferenzen von Gitterebenen stammen, die parallel oder senkrecht zur Strangachse verlaufen. Aus der Breite der ersteren kann man dann auf die Strangdicke schliessen. Bei nativen Cellulosefasern findet man nach dieser Methode Strangdicken von etwa 60 Å. Da die Fadenmoleküle im Kettengitter eine Breite von etwa 8 Å und eine Tiefe von 4 Å beanspruchen, mögen daher etwa 200 Celluloseketten am Aufbau eines solchen Stranges beteiligt sein. Dies unter der Voraussetzung, dass er einen isodiametrischen Querschnitt besitze, was allerdings unwahrscheinlich ist; viel eher wird ihm wie den Cellulose-Molekülen selbst eine bandartige Gestalt zukommen. Die Werte, die man mit dieser Methode erhält, sind nämlich nur Mittelwerte, und es lässt sich nicht entscheiden, ob sie als Festwert von lauter gleich dicken oder als Durchschnitt von wesentlich dickeren und schmälere Strängen oder von nach Richtungen verschieden breiten Strängen herkommen. Immerhin erhält man eine Idee von der Grössenordnung der Strangabmessungen. Man hat auch versucht festzustellen, ob messbare Stablängen vorliegen. Hier versagt jedoch die Methode, denn ihr Messbereich ist sehr beschränkt; die graphische Auswertung liefert für die Länge unbestimmt grosse Werte, da die Teilchengrössenkurve in zu messenden Gebiete asymptotisch ins Unendliche verläuft. Man kann daher nur sagen, dass die Micellarstränge unbestimmbar lang sind.

Vielseitiger sind die Erfolge, die man bei der Ermittlung der gegenseitigen Orientierung der Micellarstränge erzielt. Durchstrahlt man z. B. cellulose Zellwände, erhält man bei faserparalleler Orientierung der Stränge punktför-

mige (Fasern von Flachs, Hanf, Ramie), bei schraubenartiger Anordnung sichelförmige (Baumwolle, Holzfasern) und bei gegenseitiger Streuung der Stränge ringförmige (Grundgewebezellen) Interferenzen. In allen drei Fällen besitzen die submikroskopischen Cellulosestränge die gleiche Kettengitterstruktur, aber die Anordnung dieser Stränge ist verschieden. Wir wollen diese Anordnungsweise als *Textur* bezeichnen, da sie angibt, wie das Gelgerüst aus den gegebenen Bauelementen zusammengefügt ist.

Dem Chemiker sind im allgemeinen solche Texturfragen gleichgültig. Für ihn ist reine Cellulose dasselbe, ob nun die Micellarstränge in dieser oder jener gegenseitigen Anordnung vorliegen. Dies stimmt aber nur solange es ihm gelingt, die Untersuchungsobjekte in Lösung zu bringen. Aber da zeigt es sich, dass die Lösungseigenschaften je nach der Textur verschieden sind. Der Lösung geht bei den Gelen immer eine Quellung, gefolgt von einer Verquellung, voraus. Bei einem Kettengitter erfolgt die Quellung derart, dass sie eine starke seitliche Auflockerung bewirkt, während in der Längsrichtung der Valenzketten keine Dimensionsänderung stattfindet. Viele biogene Fasern (Baumwolle, Bambusfasern, Kollagenfasern) zeigen nun die merkwürdige Erscheinung, dass die Faser von einer Haut oder mikroskopischen Strängen (Kollagenfaser) umgeben ist, in denen die Micellarstränge von gleicher chemischer Beschaffenheit nicht faserparallel, sondern rund um die Faser verlaufen. Dies hat dann den auffallenden Effekt der *Kugelquellung* mit entsprechender Lösungsverzögerung oder sogar Lösungshemmung zur Folge.

Mit der Röntgenapparatur kann man nicht alle Feinheiten der Zelltexturen ermitteln, da der Durchmesser der verwendeten Strahlenbüschel verglichen mit einer einzelnen Zelle zu grob ist. So liefert z. B. die Durchleuchtung von Stärkekörnern kreisförmige Röntgeninterferenzen, was auf fehlende Orientierung, d. h. vollkommene Streuung hinweisen würde, während man doch von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen weiss, dass den Stärkekörnern eine Sphärotextur zukommt. Wir haben daher die polarisationsoptische Untersuchungsmethode zur Aufklärung der submikroskopischen Textur biogener Gele ausgebaut. Sie beruht darauf, dass bei Cellulose-, Stärke- und Eiweissfadenmolekülen parallel zur Fadenachse stets ein grösseres Brechungsvermögen herrscht als senkrecht dazu. Da im Polarisationsmikroskop durch geeignete Kompensationsplättchen die Richtung des relativ grösseren Brechungsindex leicht festgestellt werden kann, gelingt es in allen möglichen biologischen Objekten (Zellwände, Muskelfasern, Knochen, Sehnen, Haare, Nerven usw.) den Verlauf der submikroskopischen Micellarstränge festzulegen. Man findet dann, dass bei Faser- und Schraubentextur die Micellarstränge im ganzen Objekte parallel verlaufen; wir sprechen daher von *Paralleltexturen* (Fig. 5). Hieher gehören die meisten pflanzlichen und tierischen Fasern. Es ist leicht verständlich, dass in diesem Falle der Anteil an submikroskopischen Hohlräumen im Gele bescheidener ausfallen muss, als wenn die Micellarstränge streuen. Im letzteren Falle sprechen wir von *Maschentexturen* (Fig. 6). Hieher gehören z. B. die Zellwände von röh-

renförmigen (Siebröhren, Milchröhren) und isodiametrischen Zellen (Steinzellen im Birntrester, Grundgewebezellen). Durch quantitative Messung der Brechungsindices oder der Absorptionskoeffizienten bei Chlorzinkjodfärbungen in den verschiedenen Hauptrichtungen der Zelle lässt sich sogar der Streuungsgrad der Micellarstränge berechnen. So beträgt der Streuwinkel in der Milchröhrenwandung einer bestimmten Wolfsmilchart etwas über 60° , d. h. die Richtung der Stränge variiert, bezogen auf die Normale zur Röhrenachse, zwischen $+60^\circ$ bis -60° ; in den Steinzellen der Birne findet man dagegen einen Streuwinkel von 90° , was besagt, dass in der Zellwandaufsicht alle möglichen Richtungen der submikroskopischen Fadenstränge möglich sind, so dass die Zellmembran, bezogen auf diese Blickrichtung, statistisch isotrop erscheint.

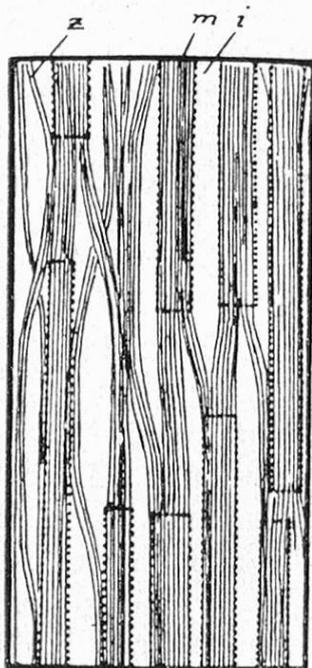


Fig. 5



Fig. 6

Schliesslich können die Micellarstränge auch konzentrisch von einem Punkte ausstrahlen (Stärkekörner, Inulinsphärite) oder tangential um eine mikroskopische Kapillare angeordnet sein (Hoftüpfel der Nadelholz-Tracheiden, Knochenkanälchen), so dass man von *Sphärotexturen* spricht.

Die mit dem Polarisationsmikroskop auf indirektem Weg erschlossenen Angaben über den Gelfeinbau können heute als bewiesen gelten, da es gelungen ist, mit dem Uebermikroskope, das mit den sehr kurzwelligen Elektronenstrahlen arbeitet, so dass verglichen mit dem Lichtmikroskop ein viel grösseres Auflösungsvermögen erzielt wird, eine Anzahl von Gelfestturen objektiv abzubilden (Vanadinpentoxydgel, Blutfibrin, Cellulosefasern). In allen bisher bekannt gewordenen Fällen stimmen die elektronenoptischen Mikroaufnahmen mit dem

Gelaufbau überein, wie er mit Hilfe der indirekten röntgen- und polarisationsoptischen Methoden vorausgesagt worden ist.

3. Die Lockerstruktur der biogenen Gele

Von ganz besonderer Bedeutung für den Biologen, vor allem aber auch für den analytischen Chemiker, ist nun das submikroskopische Hohlraumsystem, das zwischen den Micellarsträngen eingeschlossen ist. Diese sogenannten intermicellaren Räume können von gasförmigen, flüssigen oder festen Phasen ausgefüllt sein. Besonders wichtig ist der letzte Fall, denn dann durchdringen sich zwei Festkörper gegenseitig so vollkommen und oft so gleichmässig, dass man nicht mehr von einer dispersen Phase und von einem Dispersionsmittel sprechen kann, wie dies die klassische Kolloidchemie lehrt. Zwei morphologisch gleichwertige völlig zusammenhängende Stoffe bilden in dieser Weise eine *Durchdringungstextur*, so dass sie ohne chemische Eingriffe gar nicht voneinander getrennt werden können. Ein solcher Fall liegt bei den verholzten Zellwänden vor. Das Lignin durchdringt die submikroskopischen Räume der Cellulosestruktur so innig und vollkommen, dass an eine Herauslösung ohne chemischen Abbau des Lignins durch Chlorierung, oder umgekehrt der Cellulose durch Hydrolyse nicht zu denken ist. Nach beiden Manipulationen bleibt ein poröser Körper entweder von Cellulose oder von Lignin übrig. Da die Cellulose eine stäbige Komponente im submikroskopischen Gebiete vorstellt, hat man die verholzten Zellwände mit dem makroskopischen Aufbau von armiertem Beton verglichen. Die Cellulose würde das Gerüst der Eisenstangen und das Lignin den dazwischen eingelagerten Beton vorstellen. Dieser Vergleich ist nicht ganz abwegig, da tatsächlich die zugfeste Cellulosestruktur durch die Lignineinlagerung wesentlich an Druckfestigkeit gewinnt, wie der Beton, umgekehrt durch die Einmauerung der Eisenstäbe die notwendige Zugfestigkeit erhält. Es wird unter diesen Umständen sofort klar, dass es sehr schwer sein muss, bei solchen Systemen quantitative Analysen der beiden sich durchdringenden Komponenten durchzuführen, denn man ist nie sicher, ob man die letzten Reste der innig durchwobenen Stoffe wirklich quantitativ auseinander geholt hat; und bei den drastischen Abbaureaktionen, die hierfür verwendet werden müssen, verändern sich diese chemisch oft bis zur Unkenntlichkeit (Humifizierung der Kohlehydrate bei der Säurehydrolyse, Kondensierung der Lignine zu höhermolekularen chemisch sehr indifferenten Körpern durch Raumpolymerisation, d. h. durch gleichzeitige Verkettungen nach verschiedenen Richtungen des Raumes).

Wenn es gelingt, durch Bleichung, Extraktion usw. solche feste Komponenten aus dem Gelgerüst herauszuschaffen, so liegt ein poröser Körper mit submikroskopischen Kapillaren vor, und es erhebt sich die Frage, von welchen Abmessungen diese Hohlräume sein können. Es ist bereits erwähnt worden, dass bei Parallelt Texturen vermutlich schwächere Hohlräume vorliegen als bei Retikulartexturen; ja man könnte sich sogar vorstellen, dass sich bei ideal paralleler

Lagerung der Micellarstränge die submikroskopischen Hohlräume schliessen, indem sich die parallelisierten kristallinen Stränge seitlich aneinanderschliessen würden. Dass dies bei organischen Fasern nicht der Fall ist, kann unter Zuhilfenahme der anorganischen Asbestfaser durch folgende Ueberlegung gezeigt werden:

Die Asbestfasern besitzen wie die biogenen Fasern eine Kettengitterstruktur, wobei die organischen Kettenmoleküle durch Silikathauptvalenzketten ersetzt sind. Deshalb besitzen diese beiden Typen von Fasern ganz ähnliche Zugfestigkeit; aber in anderen Beziehungen unterscheidet sich die Asbestfaser grundlegend von den Textilfasern: Sie sind weniger biegsam, da ihnen eine beträchtliche Sprödigkeit zukommt, ferner lassen sie sich nicht durchfärben, sondern man kann sie nur anfärben, d. h. mit einer Farbe überziehen; ferner sind sie nicht quellbar, ja überhaupt für Flüssigkeiten undurchtränkbar. Dies rührt alles davon her, dass die Asbestfaser ein mehr oder weniger einheitliches Kettengitter besitzt, allerdings mit zahllosen Fehlstellen, aber *ohne* intermicellare Räume, die die Micellarstränge von einander trennen. Man kann den Asbestfasern zwar trotzdem eine gewisse Geschmeidigkeit erteilen, so dass sie zu Textilien verarbeitet werden können; wenn man aber solche Fasern im Mikroskop betrachtet, so sind sie innerlich durch und durch gequetscht und gestaucht.

Das Charakteristikum der biogenen Fasern ist somit ihre Durchtränkbarkeit, von der man bei der Färbung, der Bleichung, der Textilfaserveredlung usw. Gebrauch macht. Im Hinblick auf die Farbstoffeinlagerung wäre es vor allem erwünscht, über die Grösse der intermicellaren Räume Auskunft zu erhalten. Leider versagt das Elektronenübermikroskop vorläufig für solche Untersuchungen, denn bei der notwendigen Expositionsdauer schiessen die Elektronen Löcher in die Untersuchungsobjekte, so dass man nicht sicher ist, inwieweit die zur Beobachtung gelangende Porosität eine Materialschädigung vorstellt. So sind von Faserquerschnitten und von Blutkörperchenhüllen grobe Durchlöcherungen abgebildet worden, die keineswegs den natürlichen intermicellaren Räumen entsprechen können. Wir sind daher für die Vermessung jener submikroskopischen Räume vorläufig noch auf indirekte Untersuchungsmethoden angewiesen.

Eine solche steht uns in der röntgenometrischen Teilchengrössenbestimmung zur Verfügung. Im allgemeinen liefern in die Fasern eingelagerte Farbstoffteilchen zwar keine Röntgeninterferenzen. Wenn man diese jedoch durch Metallteilchen ersetzt, gelingen wunderbare Röntgenaufnahmen. Bei unseren Untersuchungen haben wir namentlich mit Gold-, Silber- und Silberamalgamfärbungen gearbeitet. Man tränkt das Gel mit Goldchlorid oder Silbernitrat und erzeugt die Edelmetallteilchen durch Reduktion am Licht oder mit geeigneten Reduktionsmitteln wie Hydrazinhydrat und dergleichen. Die Amalgamfärbung wird erhalten, indem man die mit Silber beschwerten Fasern in eine Sublimatlösung einlegt. Die Edelmetallfärbungen zeigen im Polarisationsmikroskop einen wundervollen Dichroismus. Bei der Röntgendurchstrahlung entstehen Interferenzkreise, aus deren Breite man die Teilchengrösse der eingelagerten kolloiden

Edelmetallkristallite berechnen kann. Man findet so für natürliche und künstliche Cellulosefasern, sowie für Wolle und Seide Werte von der Grössenordnung 100 Å. Dies bedeutet für die nativen Cellulosefasern, dass die eingelagerten Metallteilchen Räume beanspruchen, deren Durchmesser etwa doppelt so gross sind wie die Micellarstränge. Es ist wahrscheinlich, dass so grosse Räume erst durch das Wachstum der Kristallite aufgesprengt worden sind. Unter Berücksichtigung des geringen Edelmetallgehaltes solcher Fasern muss man annehmen, dass 100 Å weite Kapillarräume relativ selten vorhanden sind, und man kommt dann zur Auffassung, dass die Micellarstränge miteinander submikroskopische *Mikrofibrillen* bilden müssen, zwischen denen die grossen Gold- und Silberpartikelchen liegen. In den Mikrofibrillen muss man sich ein System von viel feineren Intermicellarspalten vorstellen. Ein solches Gel besitzt also submikroskopische Räume von verschiedenen Abmessungen: es ist *heterokapillar* gebaut. Durch übermikroskopische Aufnahmen von aufgeschlagenen Fasern ist die Existenz der auf diesem indirekten Wege vorausgesagten Mikrofibrillen bewiesen worden.

Wie mit Hilfe des Azimutheffektes bei ultramikroskopischer Beobachtung gezeigt werden kann, lagern sich die isodiametrischen Gold- und Silberpartikelchen in den groben submikroskopischen Kapillaren zu stäbchenförmigen Sekundärpartikelchen zusammen, und das in hexagonalen Nadelchen kristallisierende Silberamalgam wird durch die gestreckte Kapillarenform dieser Räume faserparallel gerichtet. Diese Stäbchenform der parallel gelagerten Metallteilchen erzeugt den auffallenden Dichroismus dieser interessanten Färbungen. Durch solche Untersuchungen lässt sich auf indirektem Wege somit nicht nur über die Grössenordnung, sondern auch über Form und Ausrichtung der unsichtbaren Intermicellarräume etwas aussagen.

Ueber das Eindringen eines Stoffes in das Gel entscheidet nun aber nicht in erster Linie die vorhandene Porenweite. Einerseits können sehr grosse Moleküle oder sogar kolloiddisperse Farbstoffteilchen in die Faser eindringen, andererseits werden jedoch oft ganz kleine Moleküle vom Eintritte ausgesperrt. Es liegt also bei der Durchdringung biogener Gele nicht eine einfache Siebwirkung vor, sondern es kommt auf die chemische Verwandtschaft der Imbibitionsflüssigkeit zum Gelgerüst an.

Solche Untersuchungen können mit Hilfe des merkwürdigen *Stäbchendoppelbrechungseffektes* durchgeführt werden. Darunter versteht man die Tatsache, dass bei einem Gele die Doppelbrechung keine physikalische Konstante ist wie bei Mineralien (die man ja an Hand ihrer optischen Anisotropie kennzeichnen und sogar bestimmen kann), sondern eine Funktion vom Brechungsvermögen der Imbibitionsflüssigkeit vorstellt. Trägt man auf der Ordinate eines Koordinatensystemes die Doppelbrechung eines Geles auf und auf der Abszisse den Brechungsindex verschieden stark lichtbrechender Durchtränkungsmedium, erhält man eine flache Hyperbel, die als *Stäbchendoppelbrechkungskurve* bezeichnet wird. Sie durchläuft ihr Minimum, wenn der Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit gleich dem mittleren Brechungsvermögen des Gelgerüsts ist.

Je nach der submikroskopischen Porosität der untersuchten Gele fallen die erhaltenen Hyperbeln verschieden steil aus. Denn nach der Mischkörpertheorie von *Wiener* verlaufen die Hyperbeläste umso steiler, je grösser das submikroskopische Porenvolumen im Gele ist. Dieser Effekt kann sehr schön bei den Stärkekörnern demonstriert werden (Fig. 7). Imbibiert man Kartoffelstärkekör-

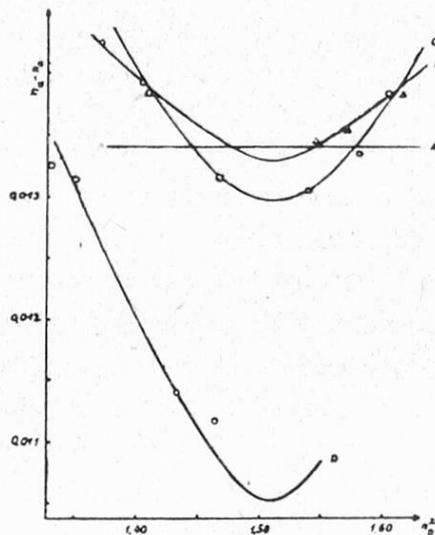


Fig. 7

ner mit verschiedenen Aldehyden von steigendem Brechungsvermögen, liefert die Messung der Doppelbrechung eine flache Hyperbel. In einer entsprechenden Alkoholreihe fällt die Stäbchendoppelbrechungskurve etwas steiler und bei der Verwendung von Wasser und mehrwertigen Alkoholen sehr steil aus. Durch Quellungsmessungen kann nachgewiesen werden, dass die Aldehyde keine Quellung verursachen (Quellungsgrad $q = 1,00$), während in den einwertigen Alkoholen $q = 1,05$ und in Wasser, Glykol, Glycerin und deren Mischungen etwa gleich 1,55 ist. Durch die Quellung werden die intermicellaren Räume ausgeweitet; sie erreichen in Wasser 55 % des Ausgangsvolumens. Dieses Verhalten zeichnet sich treu im Verlaufe der Stäbchendoppelbrechungskurven ab.

Auffallenderweise liefert nun eine entsprechende Reihe von lipophilen Flüssigkeiten keine Stäbchendoppelbrechungskurve, sondern eine Gerade! Das heisst, diese Flüssigkeiten vermögen *nicht* in das Gelgerüst des Stärkekornes einzudringen. Die Sperrung ist nicht etwa durch die fehlende Quellung bedingt, denn die Aldehyde erzeugen ja auch ohne Quellung einen Stäbchendoppelbrechungseffekt, der für das Durchdringungsvermögen dieser Flüssigkeiten beweisend ist. Trotzdem also im Gelgerüst der Stärke Hohlräume vorhanden sind, die dem Molekül des Zimtaldehyds C_9H_8O den Eintritt gestatten, kann das kleinere Benzolmolekül C_6H_6 nicht eindringen, es bleibt zufolge seiner mangelnden chemischen Affinität zu den Polysaccharidketten ausgesperrt.

Die gleiche Erfahrung macht man bei der Untersuchung von Zellwänden: während Alkohole und Aldehyde eindringen, erreicht man mit Flüssigkeiten wie Benzol, Xylol, Toluol usw. keine Imbibition (Durchtränkung), sondern nur eine Immersion (Umhüllung). Dies ist trotz seiner Selbstverständlichkeit ein überraschender Befund, da man ja bekanntlich die biologischen Objekte in der Mikrotechnik mit Benzol, Xylol usw. »aufhellt«, wobei man nicht nur an eine Milderung der schwarzen Konturen im Mikroskope, sondern stets auch an eine Durchtränkung der Objekte dachte. Eine solche findet also nach den vorliegenden Untersuchungen nicht statt. Und es wird jetzt für Sie als Lebensmittelchemiker auch klar, warum man bei der Fettextraktion von pflanzlichen Objekten mit reinem Benzol eine ungenügende Ausbeute erhält. Erst das Benzol-Alkohol-Gemisch gibt erfahrungsgemäss eine erschöpfende Lipoidextraktion, weil eben der Alkohol die hydrophilen Gele zu durchdringen vermag.

Wie die biogenen Gele trotz ihrer Lockerstruktur für allerlei Flüssigkeiten schlecht durchtränkbar sind, lässt sich noch sinnfälliger als durch die Stäbchendoppelbrechung bei der *permutoiden Veresterung* von Cellulosefasern demonstrieren. Man kann das Cellulosegerüst im festen Zustande ohne es aufzulösen nitrieren (Schliessbaumwolle), acetylieren, methylieren usw. Dabei dringen die Veresterungsgemische in die intermicellaren Hohlräume ein und bringen an Ort und Stelle die chemische Umwandlung der kristallisierten Cellulose zustande (permutoide oder topochemische Umwandlung). Durch permutoide Verseifung können die Esterfasern wieder in Cellulosefasern zurückverwandelt werden. Etwas ähnliches geschieht auch bei der Mercerisierung der Cellulose, die ohne wesentliche äussere Veränderung unter Zugspannung vorübergehend in Natroncellulose umgewandelt wird.

Bei der Veresterung von Cellulosefasern verläuft nun die chemische Umsetzung ganz verschieden, je nachdem das Reaktionsgemisch leicht oder nur schwer in die intermicellaren Hohlräume eindringt. Im ersten Falle erfolgt eine homogene permutoide Umwandlung, indem die Faser in ihrer gesamten Ausdehnung gleichmässig durchreagiert (z. B. Denitrirung von Nitroramie mit wässriger Ammoniumsulfidlösung); im zweiten Falle verläuft die Reaktion dagegen ganz unregelmässig (heterogene permutoide Umwandlung), indem das Reaktionsgemisch nur an bestimmten, offenbar oberflächenbeschädigten Stellen der Faser einzudringen vermag und von dort parallel zur Faserachse vorstösst (z. B. Acetylierung von Ramiefasern mit benzolischer Essigsäureanhydridlösung, Fig. 8). Es liegt hier somit ein schöner Hinweis vor, dass das intermicellare System für hydrophile Flüssigkeiten leicht zugänglich ist, während hydrophoben Gemischen der Eintritt verwehrt ist. Wenn man eine unvollständig, nach dem heterogenen Typus acetylierte Faser im Polarisationsmikroskop betrachtet, so findet man quer verlaufende vollständig acetylierte Bänder, während spindelförmige Fibrillen noch aus völlig unveränderter Cellulose bestehen. Würde man solche Fasern analysieren, könnte vielleicht ein Mono- oder ein Diacetat vorgetauscht werden. In Tat und Wahrheit liegt aber ein Gemisch von Cellulose

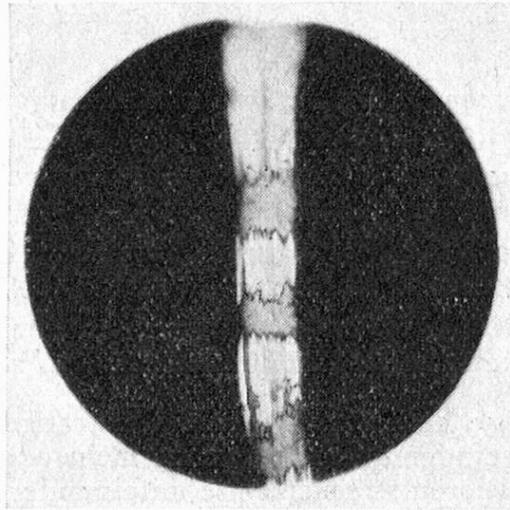


Fig. 8

und Triacetat vor, und das gefundene Analysenergebnis ist ein Mittelwert von zwei verschiedenen Komponenten. Man sollte daher bei Reaktionen mit biogenen Gelen mehr als es sonst üblich ist die Reaktionsprodukte mikroskopisch untersuchen, bevor man sie analysiert!

Sie sehen somit, dass es bei den hochpolymeren Verbindungen, die uns die Natur zu unserer Ernährung und für technische Zwecke zur Verfügung stellt, nicht nur auf die Erkennung ihrer chemischen Zusammensetzung ankommt, sondern wir müssen auch wissen, in welcher submikroskopischen Form sie vorliegen. Je nach dem Gelgerüste, das sie bilden, können sie ganz verschieden schnell und verschiedenartig reagieren. Es ist daher von grossem theoretischem und praktischem Interesse, in den unsichtbaren Feinbau dieser Gele einzudringen. Ich habe daher versucht, Ihnen einen Ueberblick zu geben über die Methoden, die uns hiefür zur Verfügung stehen und die erlaubt haben, ein qualitativ richtiges Bild des Gelaufbaues zu entwickeln.

Figurenlegenden

Dispersionsreihe
retikularer Systeme

- Fig. 1 *Makroskopische Retikularstruktur*. Lianendickicht im tropischen Urwald gegen den Himmel photographiert.
- Fig. 2 *Mikroskopische Retikularstruktur*. Netzartige Verflechtung der kollagenen Faser in der Rindshaut. Vergr. $20 \times$ (n. *Küntzel*).
- Fig. 3 *Submikroskopische Retikularstruktur*. Ultrafilter von Vd_2O_5 mit dem Uebermikroskop aufgenommen. Vergr. $36\,000 \times$ (n. *v. Ardenne*).
- Fig. 4 *Amikroskopische Retikularstruktur*. Schema eines Molekulargerüstes von Polypeptidketten. Vergr. $16\,000\,000 \times$ (n. *Frey-Wyssling*).

Texturbegriff

- Fig. 5 *Paralleltextur*. Feinbau eines Micellarstranges cellulosischer Bastfasern. Die Cellulosefadenmoleküle (z) sind mehr oder weniger parallel gelagert und kristallisieren streckenweise miteinander zu geordneten Gitterbereichen oder Fransenmicellen (m). Dazwischen gestörte Gitterbereiche und intermicellare Räume (i). Schema n. *Frey-Wyssling*.
- Fig. 6 *Maschentextur*. Feinbau des koagulierten Blutfibrins: Micellarstränge, die sich gegenseitig überkreuzen und an den Berührungsstellen aneinander haften (Haftpunkte). Oberhalb der Bildmitte ein Blutplättchen von mikroskopischer Dimension. Uebermikroskopische Aufnahme von *Wolpers & Rusca*.

- Fig. 7 Stäbchendoppelbrechungskurven der Kartoffel-Stärkeköerner (n. *Speich*).
Ordinaten: Doppelbrechung $n_a - n_o$

Abscissen: Brechungsindex n_D der Imbibitionsflüssigkeiten.

Kurve A Imbibition mit lipophilen Flüssigkeiten (Xylol, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Bromnaphthalin).

B Imbibition mit Aldehyden (Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd).

C Imbibition mit einwertigen Alkoholen (Amylalkohol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Zimtalkohol).

D Imbibition mit Wasser und mehrwertigen Alkoholen (Glykol, Glycerin).

- Fig. 8 Heterogen permutoide Umwandlung einer Ramiefaser in Acetatcellulose mit benzolischer Essigsäuranhydridlösung. Aufnahme im Polarisationsmikroskop.

Weiss: intakte native Cellulose (optisch positiv).

Grau: in Triacetat umgewandelte Querbänder (optisch negativ).

Nach Verdankung des sehr schönen und lebendigen Vortrages erteilt der *Vorsitzende* Herrn Dr. *Sturm* zu seinem abschliessenden Bericht über die Tätigkeit der Seifenkommission, den er am Freitag vorzubringen verhindert war, das Wort.

Bericht über die Tätigkeit der Seifenkommission

Sehr geehrter Herr Präsident!

Sehr geehrte Herren!

Auf der letzten Jahresversammlung in Luzern schloss ich mein Referat mit dem Hinweis, dass von der Seifenkommission noch einige abschliessende Arbeiten zu erledigen wären und dass es noch Sache eines Redaktionsausschusses sei, das Ganze zu Papier zu bringen. Ich schätzte diese Arbeiten in den drei folgenden Monaten, d. h. bis Ende 1941 zum Abschluss bringen zu können. In Tat und Wahrheit ist sie jedoch erst gestern beendet worden.

In der Frage der Definitionen und Anforderungen in Seifen und Waschmitteln habe ich letztes Jahr noch eine zu erledigende Arbeit angedeutet, und zwar die Bekanntgabe der Stellungnahme des Verbandes der schweizerischen Seifenfabrikanten. Die Definitionen und Anforderungen haben bekanntlich schon Anfang 1939 vorgelegen, und es fanden vor dem Krieg ein paar Sitzungen mit den Seifenfabrikanten statt, mit dem Zweck, das Einverständnis dieses Verbandes mit den von uns aufgestellten Definitionen und Anforderungen zu erwirken. Diese Anerkennung blieb damals aus, nicht zuletzt deshalb, weil damals noch jede Firma ihre eigenen Interessen allzusehr in den Vordergrund stellte. Der Krieg hat in dieser Beziehung etwas Wandel geschaffen, und so ist es gestern Nachmittag an einer langen Sitzung mit den Mitgliedern des Verbandes der schweizerischen Seifenfabrikanten gelungen, das Einverständnis zu erhalten. Ich sehe darin einen Erfolg von eminenter Wichtigkeit, und ich möchte dem Vorstand des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker sehr ans Herz legen, diesen Erfolg auszunützen, der dahin zielt, dieser nun vorliegenden Arbeit einen möglichst verbindlichen Charakter zu verleihen. Es ist zu bedenken, dass der Zeitpunkt, wenn richtig ausgenützt, ausserordentlich günstig ist, dass diese auf die Friedenszeit zugeschnittenen Definitionen und Anforderungen jetzt in der Kriegszeit, wir wollen hoffen gegen Ende der Kriegszeit, den Seifenfabrikanten und allen Instanzen, die sich mit der Untersuchung und Beurteilung von Seifen und Seifenprodukten zu befassen haben, als Wegleitung übergeben wird, damit die verbindliche Grundlage, auf die man sich zu beziehen hat, mit Beginn der Friedenswirtschaft fix und fertig vorliegt und auch bekannt ist. Es ist weiter zu bedenken, dass der Konkurrenzkampf nach dem Krieg ganz bestimmt wieder in sehr scharfem Masse einsetzen wird, so dass es nötig sein wird, den Markt unter strenger Kontrolle zu halten und dass es dann von unschätzbarem Wert ist, wenn das Instrument für diese Kontrolle auch vorliegt. In welchem Sinne hier vorgegangen werden soll, auf welche Weise die vorliegende Arbeit möglichst offi-

ziellen Charakter erhalten soll, das wird die Herren Seifenfabrikanten ausserordentlich interessieren, und von dem Erfolg dieser Bemühungen wird es letztendlich abhängen, ob die vorliegende Arbeit nicht nur theoretischen, sondern auch praktischen Wert hat.

Die vorliegende Arbeit umfasst 81 Schreibmaschinenseiten, und ich glaube sagen zu dürfen, dass die Zusammenstellung all der in der Seifenindustrie üblichen Methoden inklusive der Arbeiten über synthetische Waschmittel schon deshalb etwelchen Wert besitzt, weil aus den verschiedensten Gebieten, die dem einzelnen schwer zugänglich sind, die besten Methoden zusammengetragen worden sind.

Damit gebe ich das Mandat zurück, das ich 1938 aus den Händen von Herrn Dr. Rehsteiner empfangen habe.

Ich danke Ihnen persönlich und im Namen der Kommissionsmitglieder für das Vertrauen, das Sie uns entgegengebracht haben. Ebenso möchte ich nochmals auch an dieser Stelle der Abteilung für Textilhilfsmittel der Ciba meinen Dank abstatten, die uns tatkräftig bei der Bestimmung der Waschkraft von Seifen und Waschmitteln und bei der Gebrauchsprüfung von synthetischen Waschmitteln zur Seite gestanden ist.

Thomann wünscht, dass dem vorliegenden Entwurf der nötige gesetzliche Nachdruck verliehen werde, was ihm vom *Vorsitzenden* zugesichert wird. Ueber den Zeitpunkt der Drucklegung kann aber, entgegen dem Wunsche *v. Fellenberg's*, nach der Ansicht *Pallmann's* nicht sofort Beschluss gefasst werden. Der Vorstand wird sich aber der Sache annehmen.

Hiermit ist dieser Punkt erledigt, und nach Verdankung der Tätigkeit der Kommission erteilt der Vorsitzende Herrn Dr. *Balavoine*, Kantonschemiker in Genf, das Wort zu seinem Vortrag.

M. le Dr *Balavoine* traite la question de:

L'olfaction au service de l'appréciation des denrées alimentaires et des boissons

L'examen organoleptique est bien souvent requis pour l'appréciation complète des denrées et des boissons; il est le complément nécessaire, voire indispensable de l'analyse chimique proprement dite. Dans certains cas même il l'emporte sur celle-ci et il est seul capable de donner l'image exacte et décisive de la qualité d'un produit. Son importance déjà grande seulement sous l'angle de la qualité marchande, prend encore de la valeur si l'on pense au facteur psychique de l'alimentation.

Deux sens humains sont en jeu: le goût et l'odorat, inséparables, si l'on veut, de l'examen organoleptique. Cependant l'odorat joue un rôle spécial, de sorte qu'il convient qu'il soit éprouvé séparément. C'est ce qui m'autorise, dans

cette première étude, à n'envisager que l'olfaction, tandis que jusqu'ici les travaux publiés ont en général confondu l'odeur et le goût dans l'examen organoleptique¹⁾²⁾).

Le mécanisme de l'odorat a été assez bien étudié par les physiologistes et les psychologues. Ces études ont eu souvent pour but d'éclairer les cas pathologiques, mais elles méritent d'être prises en considération, parce qu'on peut en tirer quelques indications utiles à nos recherches, et propres à contribuer à nous faire sortir de l'empirisme un peu vague dans lequel l'examen olfactif est resté. D'autre part les spécialistes auxquels on se remet en parfumerie et pour l'appréciation des boissons, par exemple, sont en petit nombre, et leur jugement acquis grâce à une longue pratique reste subjectif. Eux-mêmes ont bien cherché à remédier à cette subjectivité en se soumettant à des règles qui tendent à les en libérer. Ces efforts ont été sans doute couronnés de quelque succès, mais d'un succès relatif, car jusqu'ici on n'est pas parvenu à mesurer la sensation d'odeur en fonction d'un phénomène physique ou chimique observable par un autre sens que l'odorat. (Ainsi la chaleur-sensation se mesure avec le thermomètre.) En outre les spécialistes de la dégustation ont généralement associé le goût et l'odorat dans leurs appréciations même les plus systématiques, étant dans l'idée que l'olfaction est d'une portée moindre, qu'elle n'est applicable qu'aux composants volatils et que la sensation du goût est inséparable de la sensation de l'odeur.

Ce qui rend le problème compliqué, c'est l'existence d'un grand nombre d'odeurs. Pour y voir plus clair, on a tenté de les classer par espèces comprenant chacune les odeurs du même ordre ou de la même nature. On est arrivé ainsi à proposer une dizaine d'espèces. Mais ceci ne vaut que pour les odeurs pures. Comme les denrées alimentaires et les boissons contiennent généralement plusieurs odeurs et que ces odeurs ne se rangent pas dans la même espèce de la classification, le problème apparaît encore plus difficile à résoudre.

Quels sont les faits expérimentaux objectifs sur lesquels l'appréciation olfactive peut établir quelques règles d'appréciation ? Voici les principales :

- 1^o Dans un mélange une odeur dite forte cache une odeur plus faible et peut l'effacer complètement.
- 2^o Deux odeurs de la même espèce (homologues) se renforcent, tandis que deux odeurs d'espèces différentes s'atténuent réciproquement.
- 3^o Telle ou telle odeur n'est plus perçue à la longue par fatigue sensorielle, tandis que d'autres s'imposent plus longtemps.
- 4^o Certaines substances peu ou pas odorantes atténuent par leur présence la perception d'une autre odeur, qui paraîtrait plus accentuée si elle était flairée seule, et cela dans une proportion plus forte que la proportion de dilution.

Il convient encore de rappeler que l'odorimétrie est autre chose que l'olfactométrie, parce que chaque personne a un sens olfactif d'une sensibilité spé-

ciale, comme on a la vue plus ou moins perçante et plus ou moins exacte. Il faudra donc s'assurer avant toute expérience, si l'expérimentateur est normal, c'est-à-dire si sa sensibilité est du même ordre que celle du plus grand nombre, ou mieux, d'un expérimentateur déjà éprouvé. Il faut tenir compte, par conséquent, des facteurs subjectifs:

- 1^o La sensibilité olfactive d'une même personne n'est pas constante.
- 2^o Elle dépend de l'heure, de l'état de jeûne, de la fatigue sensorielle, des odeurs déjà perçues, de la santé actuelle, etc.
- 3^o L'exercice développe dans une grande mesure la sensibilité personnelle.

La capacité olfactive a été beaucoup étudiée, comme je l'ai dit plus haut, par les physiologistes. Plusieurs méthodes de mensuration ont été proposées, dont je ne retiendrai que la suivante, due à Passy, parce qu'elle va constituer la base de mes expériences et qu'elle s'adapte aisément à l'appréciation des denrées et boissons.

On dissout 1 dg de camphre dans 100 cm³ d'alcool. De cette solution mère on prend 1 cm³ qu'on dilue encore dans 300 cm³ d'eau. De cette dernière dilution, dont chaque cm³ contient 50 γ de camphre, on place, dans un flacon d'un litre bouché à l'émeri cm³ 0,1 (5 γ). La solution camphrée s'évapore lentement (favoriser l'évaporation par rotation dans le ballon). Au bout d'une heure on flaire. La quantité de 5 γ par litre d'air étant le seuil normal de la perception odorante, on peut ainsi se rendre compte de sa propre sensibilité. Ce procédé suppose que tout ou presque tout le camphre s'est évaporé et réparti dans le ballon. En prenant des quantités plus faibles ou plus fortes, on peut serrer de plus près l'estimation de son degré de sensibilité.

En possession de l'estimation de sa propre sensibilité on peut passer à l'examen olfactif selon la méthode systématique que je propose. L'idée maîtresse qui m'a guidé est d'établir par comparaison olfactive le seuil sensible de telle ou telle denrée ou boisson, en utilisant les flacons à déguster coniques fermés à la partie supérieure par un large bouchon de verre rodé à l'émeri, d'une contenance d'environ 100 cm³.

Vins

La réponse à donner pour cette boisson est triple. Selon les cas on a à dire:

- 1^o si le vin est entier;
- 2^o si le vin correspond à l'origine sous lequel il est désigné;
- 3^o si le vin est altéré, aigri, etc.

1^o La fabrication de vins mouillés, artificiels, a pour résultat de diminuer la quantité de substances odorantes. Je me suis donc efforcé d'établir le seuil olfactif d'un vin ordinaire normal pour une personne douée d'une sensibilité convenable. Or les principales substances odorantes d'un vin sont: l'alcool, l'acide acétique, l'éther acétique, les éthers œnanthiliques, l'acétaldéhyde, les

matières azotées volatils, le fuselöl. En se portant à la tablelle (ci-dessous), on trouvera dans la colonne a) les quantités moyennes en mg. par l. de ces substances dans le vin; dans la colonne b) les quantités en mg. dans cm^3 0,05; dans la colonne c) le seuil de sensibilité en mg. par 100 cm^3 d'atmosphère de ces substances que j'ai évalué moi-même; dans la colonne d) ce même seuil donné par la littérature.

	a	b	c	d
alcool	100 000	5	1	0,57
acide acétique	1000	0,05	0,03	0,04
éther acétique	1000—5000	0,05—0,25	0,0005	0,0007
éther œnanthilique	250	0,0125	0,002	0,001
acétaldehyde	10	0,0005	0,001	—
matières azotées volatiles	1000—3000	0,05—0,15	—	—
fuselöl	4000	0,2	0,001	0,001

On voit donc qu'en déposant cm^3 0,05 de vin, au moyen d'une pipette capillaire dans un verre à déguster, on se trouve proche des conditions requises du seuil de sensibilité, et même un peu au dessus pour quelques éléments odorants. Mais l'alcool qui se trouve en quantités assez fortes est une de ces substances dont je parle plus haut qui atténue la perception olfactive des autres. D'autre part on n'arrive vraiment pas à évaporer la goutte entière de vin dans la verre, de sorte que l'espace de 100 cm^3 ne contient pas la totalité des substances volatiles de cette goutte. Mais comme on opère par comparaison avec un vin normal, il suffit que les conditions d'expérience soient les mêmes, en particulier la température et le temps d'attente avant le flairage. Pour ce dernier facteur l'expérience m'a montré que le laps d'une heure est le plus convenable, si l'on a soin de faire couler la goutte le long de la paroi de temps à autre. Si la quantité de cm^3 0,05 semble délicate à mesurer, on peut soit diluer au préalable le vin avec de l'eau (1 : 1) et en prélever 1 cm^3 , soit utiliser un flacon ou un ballon plus grand dans lequel on déposera une quantité de vin proportionnellement plus grande. La dilution doit être faite avec de l'eau ordinaire sans odeur et aussi peu alcaline que possible, non avec de l'alcool qui cacherait en grande partie le bouquet du vin. Fait dans les conditions indiquées l'examen olfactif du vin donne une appréciation intéressante. Avec quelque exercice on distinguera la qualité du vin, notamment si le vin est mouillé.

2^o Pour juger de l'origine d'un vin, on peut à la rigueur opérer comme plus haut, c'est-à-dire avec une faible quantité, mais, avant tout, par comparaison avec un vin d'un origine sûre. Cependant on se trouvera bien d'effectuer plusieurs séries d'essais avec des quantités croissantes 0,1; 0,2; 0,5. Mais là encore l'alcool en quantité plus notable atténue la sensation olfactive.

3° L'appréciation d'un vin aigri, avec une teneur de 0,2 % en acide acétique est appréciable déjà avec cm^3 0,05, surtout par comparaison avec un vin sain (moins de 0,1 %). Si l'on prend plus de 0,05, l'odeur est là aussi couverte par celle de l'alcool. Il est mieux de prendre moins (0,02) de vin, ce qui est possible avec une pipette capillaire. En diluant le vin pour en prélever un volume plus grand, on obtient une sensation olfactive moins accusée.

Eaux-de-vie

On possède, selon les travaux de Vegezzi et Haller³⁾, une étude fouillée sur la dégustation des eaux-de-vie, les règles à observer pour l'exécuter et quelques résultats intéressants. Mais il semble que ces auteurs ont envisagé l'emploi simultané du goût et de l'odorat, puis qu'ils emploient constamment l'expression «dégustation» et que pour l'appréciation qualitative ils opèrent sur 15 cm^3 d'eau-de-vie dilués à 50 cm^3 avec de l'eau. Cependant pour l'appréciation quantitative, il est évident qu'il s'agit de l'olfaction exclusivement. Si pour l'appréciation qualitative les résultats sont exprimés nécessairement en termes de qualité qui sont toujours un peu vagues, en revanche pour l'appréciation quantitative les auteurs ont obtenu des valeurs qui indiquent jusqu'à quelle dilution telle ou telle eau-de-vie est encore perceptible à l'odorat. Le seuil de perception est le même que j'ai obtenu moi-même par ma méthode de la goutte dans un flacon à dégustation. Il faut prendre garde que des résultats très différents s'observent selon qu'on laisse l'eau-de-vie diluée sans l'agiter dans le flacon, ou qu'au contraire on la secoue dans le flacon bouché. A mon avis le premier mode est préférable, car on est plus sûr d'opérer ainsi dans les conditions toujours identiques. Il faut tenir compte de la température du local et du laps de temps qui s'écoule avant l'essai. Celui-ci peut se faire soit sur l'eau-de-vie, soit sur les parties de la distillation fractionnée. Cette dernière méthode semble toutefois donner des résultats moins constants. La première fraction est très chargée de substances odorantes de nature diverse, les autres ne donnent pas grand'chose.

Vegezzi et Haller ont aussi publié une méthode quantitative sur l'eau-de-vie traitée avec du charbon. Il ne me paraît pas que ce soit très heureux. L'odeur qui reste après le traitement n'a rien du spiritueux primitif; elle est d'une nature résineuse qui déconcerte. Comme les auteurs le disent, en outre, la qualité du charbon a une grande importance. Le travail ne cite aucune conclusion d'ordre quantitatif.

En définitive l'expérience m'a montré que les résultats les plus sensibles s'obtiennent de la manière suivante: diluer 1 cm^3 d'eau-de-vie à 40 % avec de l'eau autant qu'il est possible pour que, de cette dilution, cm^3 0,05, au plus 0,1 ou 0,2, manifeste une odeur perceptible au bout d'une heure dans le flacon à déguster. (On pourrait aussi opérer en tenant le flacon entre les paumes des deux mains, pendant une minute, tout en secouant le verre. L'odeur se perçoit avec 3 ou 4 fois moins de substance, mais elle est d'une autre nature. Cependant on n'est pas assuré que, ce faisant, on opère toujours dans les mêmes conditions

comparatives.) Mon principe repose sur cette constatation qu'il est préférable d'éprouver le plus petit volume possible qu'un plus fort volume d'une dilution plus poussée. En outre, il vaut mieux prendre l'eau-de-vie telle quelle, plutôt que traitée par du charbon ou fractionnée par distillation.

Pour le kirsch et le rhum la première dilution est de 1 : 1000; pour l'eau-de-vie de vin elle est de 1 : 500; pour la gentiane 1 : 2000. Au reste on trouvera dans le travail précité, tab. 4, des indications à ce sujet.

Quant aux conclusions à tirer de cette épreuve olfactive, il faudra toujours se rappeler que les eaux-de-vie sont extrêmement diverses en intensité odorante, même celles qui sont exemptes de toute falsification. Il y a encore, je crois une étude très serrée à faire pour savoir jusqu'à quel point cette diversité correspond à la réalité.

Vinaigres

Ce qui donne de la valeur ou vinaigre, ce n'est pas tant la teneur en acide acétique que le parfum. Il est constant que le vinaigre de vin est plus parfumé que le vinaigre d'alcool, de sorte qu'il est plus apprécié par le consommateur. L'odorimétrie peut donc ici trouver son emploi. En m'inspirant de la même méthode que pour le vin, j'ai tout d'abord opéré avec cm^3 0,05 de vinaigre dans le verre à déguster. Dans ces conditions le vinaigre de vin dégage un bouquet très nettement différent de celui d'un vinaigre d'alcool. Avec une quantité égale d'une dilution au $\frac{1}{10}$ les résultats sont encore plus remarquables: on ne sent rien avec le vinaigre d'alcool, tandis que le vinaigre de vin dégage une odeur aromatique très nette. Les vinaigres sont, eux aussi, très différents les uns des autres selon leur mode de fabrication. La conclusion quantitative qu'on peut tirer de cet examen porte donc surtout sur la valeur condimentaire du vinaigre considéré. Renseignement très important cependant, puisque, je le répète, c'est l'arome qui confère au vinaigre de vin sa valeur marchande supérieure.

Vanille et produits vanillinés

Il fallait, selon ma méthode, chercher le seuil de sensibilité olfactive de la vanilline. Ce seuil fut trouvé à $\frac{1}{2}$ γ . Si l'on prend 10 mg. de vanilline, qu'on les humecte avec un peu d'alcool pour la dissolution et qu'on porte la dilution à 1 litre avec de l'eau, on trouve que cm^3 0,05 donne juste une sensation odorante dans le verre à déguster. Mais si l'on déguste cette dilution on constatera que la saveur de vanilline est nettement plus accusée. L'essai olfactif est ainsi en défaut dans ce cas, puisqu'il est moins sensible que l'essai gustatif. Il est possible que c'est le solvant eau qui, jouant le rôle d'atténuer la perception olfactive, est la cause de cette défaillance.

Littérature

- 1) Guser, réf. Z. U. L. 82, 158.
- 2) Wustenfeld et Luckow, Journal vin. suisse, 1935.
- 3) Vegezzi et Haller, Mitt. 24, 21, 1933.

In der anschliessenden kurzen Diskussion weist u. a. *Sturzinger* darauf hin, dass, um eine gute Geruchsprobe zu ermöglichen, stets eine gewisse Feuchtigkeit vorhanden sein sollte; es könnte dies eventuell mit einer Ionisierung der Geruchsstoffe im Zusammenhang stehen.

Das folgende Referat, von Dr. F. *Kägi*, Liebefeld-Bern, ist ein

Beitrag zur Kenntnis der Gehaltsschwankungen von Milch

Dieses Referat wird in etwas erweiterter Form in einem späteren Heft dieser Zeitschrift erscheinen.

An die Ausführungen des Referenten anknüpfend erwähnt *Rothe*, dass nach in Deutschland durchgeführten Versuchen gute Säuresilage keinen deutlich bemerkbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch hat. Dagegen konnte insbesondere bei Prüfungen von Colostralmilchen gelegentlich die Feststellung gemacht werden, dass die Milch der gleichen Kuh unter gewissen Umständen (Erregung des Tieres usw.) von einem Tag zum andern erhebliche Gehaltsschwankungen aufweisen kann.

Als nächster Referent spricht Dr. E. *Zollikofer*, Zürich, über

Die Kaseinzahl der Milch bei normaler und gestörter Sekretion

Infektiöse Störungen in der Milchsekretion werden als Mastitis bezeichnet. Hochgradige Infektionen oder eine Mastitis im akuten Stadium lassen sich in der Regel mit Leichtigkeit klinisch und im veränderten Sekret chemisch nachweisen. Allen Kontrollaboratorien sind dazu die nachstehenden Methoden bekannt: Leucozytenprobe, Katalasezahl, Chlor- und Milchzuckerbestimmung, woraus *Koestler* die noch empfindlichere Chlorzuckerzahl ableitete, sowie die Reaktionsprüfung der Milch (Säuregrad, pH). Brauchbare Werte liefert auch die Alkalizahl nach *Nottbohm* (Verhältnis Natrium-Kaliumoxyd).

Handelt es sich nur um leichte Euterentzündungen (Miniaturmastitis) oder um latente Infektionen, so versagt nicht nur die klinische Diagnose, sondern oft auch die übliche Milchuntersuchung. In solchen Fällen führt einzig die wiederholte bakteriologisch-kulturelle Prüfung zum Ziel.

Es fehlt nicht an Versuchen, die indirekten chemischen Methoden noch empfindlicher und zuverlässiger zu gestalten, schon im Hinblick darauf, dass es für die Bekämpfung von Euterkrankheiten wichtig ist, dieselben in ihren Anfangsstadien zu erkennen. Zum Nachweis klinisch nicht feststellbarer Mastitis wird in der neueren englischen und amerikanischen Literatur häufig die *Kaseinzahl* angeführt.

Unter der Kaseinzahl versteht man den prozentualen Anteil des Kaseinstickstoffes am Gesamtstickstoff der Milch. Sekretionsstörungen führen zu quan-

titativen Verschiebungen in den einzelnen Stickstofffraktionen der Milch. Tabelle 1 orientiert über den prozentualen Anteil der Hauptfraktionen am Gesamtstickstoff normaler Milch.

Tabelle 1
Durchschnittlicher prozentualer Anteil der Hauptfraktionen am Gesamtstickstoffgehalt normaler Milch

	Nach Kieferle %	Nach S. J. Rowland %	Eigene Untersuchungen %
Gesamt-N.	100	100	100
Kasein-N.	79,8	78,7	78,7
Albumin-, Globulin-Polypeptid-N.	15,9	16,4	16,6
Rest-N. (Aminosäuren, Ammoniak, Harnstoff, Harnsäure etc.)	4,3	4,9	4,7

Bei krankhaftem Verlauf der Sekretion steigt der Gesamtstickstoff mehr oder weniger stark an, ja er kann bis auf das Doppelte und mehr anwachsen. Der Kaseinstickstoff zeigt vorwiegend fallende Tendenz, während die Werte des Albumin-Globulin- und Polypeptidstickstoffes fast immer, diejenigen an Reststickstoff meistens erhöht sind (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2
Die Stickstofffraktionen in Milch aus gesunden und kranken Eutervierteln (2 Beispiele)

Stickstoff mgr / %	Kuh 887				Kuh 1022			
	Viertel				Viertel			
	v. r.	v. l.	h. r.	h. l.	v. r.	v. l.	h. r.	h. l.
Gesamt-N.	519	523	531	633	510	508	1097	514
Kasein-N.	406	409	386	387	406	404	750	405
in % des Gesamt-N.	78,2%	78,2%	71,8%	61,1%	79,6%	79,5%	68,4%	78,7%
Albumin-Globulin-Polypeptid-N.	91,4	93,1	119,4	211,0	83,5	83,7	301,8	88,7
Reststickstoff	21,6	20,9	25,6	35,0	20,5	20,3	45,2	20,3
Diagnose	normal	normal	krank	krank	normal	normal	krank	normal

*Kieferle*⁶⁾ befasste sich eingehend mit dem Verhalten des Reststickstoffes. Nach seinem Vorschlag könnten ähnlich der Chlorzuckerzahl und der Alkalizahl auch die stickstoffhaltigen Bestandteile zu Korrelationszahlen (Eiweisszahlen) zur leichteren Beurteilung von Sekreten zusammengefasst werden. Der Nachteil liegt in der mühsamen und zeitraubenden Bestimmung dieser Anteile, was für die praktische Kontrolle von vorneherein erschwerend wirkt. *S. J. Rowland*³⁾ hat nun aus den gleichen Ueberlegungen heraus den Begriff «Kaseinzahl» geprägt. Die Kaseinzahl lässt sich relativ rasch und leicht nach der von *Rowland*¹⁾ beschriebenen Methode bestimmen. Selbstverständlich dient sie nicht für grosse Serienuntersuchungen und für die Prüfung von Mischmilchen. Sie ist aber ein brauchbarer Ausdruck für die Verschiebungen in den Stickstofffraktionen beim

Tabelle 3

Die Kaseinzahl von gesunden und infizierten Viertelmilchen

	Anzahl Viertel	Mittelwert	Streuung $\pm \sigma$	Variations- koeffizient
<i>Eigene Untersuchungen</i>				
<i>Braunvieh</i>				
1. Milchproben gesunder Viertel	74	78,52 (75,6–82,8)	1,9	2,4
2. Milchproben bei leichter Mastitis und latenter Infektion	41	73,74 (66,1–78,5)	2,8	3,7
3. Milchproben bei deutlich erkennbarer Mastitis	38	63,23 (50,0–74,2)	7,2	11,4
<i>Nach Rowland und Zein-El-Dine</i>				
<i>Shorthorn</i>				
1. Milchproben gesunder Viertel	50	79,20	1,1	1,4
2. Milchproben bei klinisch nicht feststellbarer Mastitis	44	71,70	6,9	9,6
<i>Friesian</i>				
1. Milchproben gesunder Viertel	43	80,40	1,4	1,7
2. Milchproben bei klinisch nicht feststellbarer Mastitis	57	74,10	6,4	8,6
<i>Nach Van Ledingham u. a.</i>				
<i>Holsteiner</i>				
1. Milchproben gesunder Viertel	316	77,57	2,0	2,6
2. Milchproben bei klinisch nicht feststellbarer Mastitis	198	74,15	4,4	6,1

Vergleich gesunder und kranker Viertelsgemelke. Für die Ermittlung der Kaseinzahl genügen ca. 20—30 cc des Anfangsgemelkes. Die Probefassung entspricht somit der üblichen.

Bringt uns diese Kaseinzahl im Vergleich zu den bisherigen Methoden für die Diagnose leichter Sekretionsstörungen wirkliche Vorteile? In Tabelle 3 sind unsere Ergebnisse mit denjenigen von *Rowland* und *Zein-El-Dine*³⁾ und *Uan-Landingham u. a.*⁴⁾ vergleichsweise zusammengestellt.

Die Kaseinzahlen von Milchproben aus gesunden nicht infizierten Vierteln weisen eine geringe Streuung auf. Die Mittelwerte sind für die geprüften Rinderrassen verschieden hoch.

Bei fortgeschrittener Mastitis ist die Diagnose trotz der relativ grossen Streuung eindeutig. Die Kaseinzahl liegt wesentlich tiefer im Vergleich zu derjenigen gesunder Milchen.

Bei «Miniaturmastitis» und latenten Infektionen sind die Mittelwerte der Kaseinzahlen ebenfalls leicht erniedrigt, der Schwankungsbereich ist aber so gross, dass die Diagnose nicht immer eindeutig ist.

Nach unseren Untersuchungen darf bei Braun- und Fleckvieh die Diagnose auf eine Sekretionsstörung gestellt werden, wenn die Kaseinzahl unter 75 liegt.

Die Kaseinzahl ist im Vergleich mit den bisher üblichen indirekten Methoden nicht wesentlich empfindlicher. Ihr diagnostischer Wert ist der Chlorzuckerzahl ungefähr gleichzusetzen. Latente Infektionen lassen sich mit der Kaseinzahl nicht erkennen (Beispiele Tabelle 4 und 5).

Tabelle 4

Kuh Nr. 1176 4. 11. 41	Euterviertel			
	v. r.	v. l.	h. r.	h. l.
Kultureller Nachweis von <i>Str. agalatae</i>	+	—	+	+
Sediment	—	—	++	+++
Mikroskopische Sedimentkontrolle	—	—	Leucocyten	Leucozyten Strept.
Chlorgehalt in ‰	0,108	0,107	0,255	0,201
Milchzucker in ‰	5,04	5,04	2,47	3,49
Chlorzuckerzahl	2,1	2,1	10,3	5,8
Katalasezahl	8	10	üb. 120	üb. 120
Säuregrad nach S. H.	7,2	7,1	5,6	5,2
Kaseinzahl	76,8	77,2	68,2	61,9
Diagnose	latente Infekt.	gesund	erkrankt	erkrankt

Tabelle 5

Kuh Nr. 802 6. 12. 41	Euterviertel			
	v. r.	v. l.	h. r.	h. l.
Kultureller Nachweis von <i>Str. agalactiae</i>	+	+	—	+
Sediment	—	Spur	—	—
Mikroskopische Sedimentkontrolle	—	—	—	—
Chlorgehalt in ‰	0,124	0,123	0,119	0,130
Milchzucker in ‰	4,85	4,76	4,98	4,70
Chlorzuckerzahl	2,6	2,6	2,4	2,8
Katalasezahl	13	8	8	12
Säuregrad nach S. H.	6,7	6,8	6,8	6,4
Kaseinzahl	77,8	75,0	78,2	76,8
Diagnose	latente Infekt.	latente Infekt.	gesund	latente Infekt.

Eine schärfere Präzisierung der Chlorzuckerzahl und der Kaseinzahl für normale Milch und dadurch eine sicherere Diagnose wird möglich, wenn die Schwankungen, bedingt durch Rasse, Laktationsstadium und individuelle Eigenart, ausgeschaltet werden. *VanLandingham* und Mitarbeiter⁴⁾ berechneten zu diesem Zweck die mittlere Differenz der Chlorzuckerzahl und der Kaseinzahl zwischen den Milchproben gesunder Viertel desselben Euters. Die mittlere Differenz $+ 2 \sigma$ fassen sie als diagnostische Grösse zusammen (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

Mittlere Differenz der Chlorzuckerzahl und der Kaseinzahl zwischen den Milchproben gesunder Viertel desselben Euters

	Anzahl Proben	Mittlere Differenz	Streuung $\pm \sigma$	Mittlere Differenz $+ 2 \sigma$
<i>Nach VanLandingham und Mitarbeiter</i>				
Chlorzuckerzahl	444	0,184	0,208	0,60
Kaseinzahl	474	0,999	0,951	2,90
<i>Nach eigenen Untersuchungen</i>				
Chlorzuckerzahl	50	0,185	0,140	0,50
Kaseinzahl	50	0,985	0,713	2,40

Bei ein und demselben Euter darf demnach ein Viertel als erkrankt angesprochen werden, wenn die Chlorzuckerzahl um wenigstens 0,6 höher und die Kaseinzahl um mindestens 2,9 tiefer liegt als diejenige des gesunden Viertels mit höchster Chlorzuckerzahl und tiefster Kaseinzahl. Unsere eigenen Untersuchungen haben die Daten von *VanLandingham* bestätigt. Auf diese Weise wird es möglich, eine ganz geringfügige Mastitis auf indirektem chemischem Wege mit grosser Sicherheit aufzudecken. Die praktische Anwendung eines solchen Vorgehens ist jedoch beschränkt.

Literatur

- 1) S. J. Rowland, J. of dairy research 1938, Bd. 9, p. 42.
- 2) S. J. Rowland, J. of dairy research 1938, Bd. 9, p. 47.
- 3) S. J. Rowland & Zein-El-Dine, J. of dairy research 1938, Bd. 9, p. 174.
- 4) VanLandingham u. a., J. of dairy science 1941, Bd. 24, p. 383.
- 5) R. Nesei, Milchwirtschaftl. Forschungen 1933, Bd. 14, p. 549.
- 6) F. Kieferle, Milchwirtschaftl. Forschungen 1933, Bd. 14, p. 586.

Anschliessend referiert Dr. A. Hasler, Liebefeld-Bern,

Ueber das Verhalten des Kupfers im Boden

Kupferpräparate haben sich bis dahin als die besten und wirksamsten Mittel zur Bekämpfung der meisten pilzparasitären Krankheiten erwiesen, zu denen die Krautfäule der Kartoffeln und Tomaten, der Rost und die Brennfleckenkrankheit der Bohnen, die Blattfleckenkrankheit der Sellerie, der Schorf der Apfel- und Birnbäume, die Schrotschusskrankheit des Steinobstes und vor allem der falsche Mehltau der Reben gehören. Der Weinbau wäre bei uns wohl schon lange gänzlich verschwunden, wenn nicht schon seit Jahrzehnten diese verheerende Krankheit mit Kupferpräparaten erfolgreich bekämpft würde. Pro Jahr und Hektar braucht der schweizerische Weinbau ca. 200 kg Kupfervitriol, was bei einer Gesamtgebenfläche von ca. 13500 ha eine Totalmenge von gegen 700 Tonnen metallischen Kupfers ausmacht. Auf den m² Boden berechnet beträgt die jährliche Kupferdüngung 5 g, in 30 Jahren also ca. 150 g Kupfer. Mit Recht wird deshalb namentlich in Kreisen der Gärtner und Weinbauern die Frage aufgeworfen, inwieweit die stete Verwendung von Spritzmitteln eine Anreicherung derselben im Boden und somit eine Gefährdung der Kulturen zur Folge habe.

*Maquenne*¹⁾ stellte im Jahre 1923 in 140 verschiedenen französischen Weinbergböden Höchstgehalte von 250 mg Cu je 1 kg Boden fest. Nach *Rolet*²⁾ sind nach 25jähriger Kupferanwendung bis zu 25 g Cu je m² gefunden worden. In den Devon-Schieferböden im Weinbaugebiet der Mosel fand *Herschel*³⁾ nach

30jähriger Kupferanwendung bis 925 mg Cu pro kg Erde, während unbespritzte Kulturböden nur 50—80 mg Cu aufwiesen. Durch die während 30 Jahren angewandte Kupferspritzung erhielt 1 kg Feinerde theoretisch eine Menge von 1260 mg Cu. Von dieser Menge sind also rund 73 % tatsächlich im Boden nachgewiesen worden. Das Kupfer wurde also zum grössten Teil vom Boden festgehalten. Schon *Simon*⁴⁾ hat im Jahre 1908 beobachtet, dass die für seine Topfkulturen gebrauchten Böden zum Teil ein auffallend hohes Absorptionsvermögen für Cu aufwiesen. An Permutit als Modellsubstanz hat dann *Renold*⁵⁾ die Haftfestigkeit verschiedener Schwermetalle studiert und rechnerisch formuliert. Neben dem Wasserstoffion zeigte das Kupferion die grösste Haftfestigkeit am Permutitgerüst. Zu ähnlichen Resultaten kamen *Pallmann*⁶⁾ und Mitarbeiter bei der Verwendung von K- und Ca-Humus als Umtauschkörper.

Wie sich die Verhältnisse bei Anwendung eines natürlichen Bodens gestalten, soll an einem Beispiel noch näher beschrieben werden. Ein Niedermoorboden mit ca. 55 % Humus wurde mit $\frac{1}{20}$ n Salzsäure vollständig entbast und dann mit destilliertem Wasser solange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Chlorionen mehr nachweisbar waren. Dieser Wasserstoffboden wurde darauf mit $\frac{1}{20}$ n $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bis zu pH 7,2 neutralisiert. Die hierzu erforderliche Basenmenge wurde in einem Vorversuch nach der elektrometrischen Titration nach *Jensen* genau ermittelt. Proben des so erhaltenen Calciumbodens wurden dann mit Chlorid- bzw. Nitratlösungen einzelner Metalle solange behandelt, bis kein Ca^{++} mehr ausgetauscht bzw. Me^{++} eingetauscht wurde. Je 2 g des lufttrockenen Me-Bodens wurden in 200 cc Messkölbchen mit steigenden Mengen KCl bzw. CaCl_2 versetzt, zur Marke aufgefüllt, während 2 Wochen öfters geschüttelt und hierauf die Mengen der ausgetauschten Metallionen in der Gleichgewichtslösung bestimmt. Aus den so erhaltenen Umtauschwerten konnten dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Umtauschkonstanten der Gleichung

$$(1) \quad X = K \cdot c^n$$

berechnet werden. Es bedeuten

X = umgetauschte Mengen der Kationen in Milliaeq. je Liter und 10 g Boden.

c = Konzentration des eintauschenden Kations in der Gleichgewichtslösung in Milliaeq. je Liter.

K und N = Umtauschkonstanten.

Ferner bedeuten

U = Umtauschkapazität in Milliaeq. Metallion je 10 g Boden.

M $\left. \begin{array}{l} 0,5 \\ 0 \end{array} \right\}$ = Umtauschmittelwert über das Konzentrationsintervall C = 0 bis C = 0,5 normal.

M % = prozentualer Austauschmittelwert bezogen auf U.

Die Berechnung von n erfolgt nach der Gleichung:

$$(2) \quad n = \frac{\sum \log c \cdot \log X - z \cdot \overline{\log c} \cdot \overline{\log X}}{\sum (\log c)^2 - z \cdot (\overline{\log c})^2}$$

Ferner erhält man die Konstante K aus (1):

$$(3) \quad \log K = \overline{\log X} - n \cdot \overline{\log c}$$

Den Austauschmittelwert erhält man wie folgt:

$$(4) \quad M \left[\begin{matrix} c \\ 0 \end{matrix} \right] = \frac{1}{c} \int_0^c X \cdot dc = \frac{1}{c} \int_0^c K \cdot c^n \cdot dc = \frac{K \cdot c^{n+1}}{1+n}$$

z entspricht der Anzahl der zur Berechnung von K und n verwendeten Gleichgewichtslösungen einer Umtauschreihe.

Die aus den einzelnen Analysen berechneten charakteristischen Kennzahlen sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. In Fig. 1 und 2 sind die Verhältnisse bildlich dargestellt.

Tabelle I

Einige Kennzahlen für den Umtausch im System: Me-Boden + KCl

Me ++	n	K	$M \left[\begin{matrix} 0,5 \\ 0 \end{matrix} \right]$	U	M %
Pb ++	0,585	$0,435 \cdot 10^{-2}$	$1,831 \cdot 10^{-3}$	13,7	13
Cu ++	0,413	$0,520 \cdot 10^{-2}$	$2,761 \cdot 10^{-3}$	13,3	21
Ni ++	0,388	$0,528 \cdot 10^{-2}$	$2,906 \cdot 10^{-3}$	12,7	23
Co ++	0,392	$0,668 \cdot 10^{-2}$	$3,649 \cdot 10^{-3}$	12,7	29
Ba ++	0,410	$0,837 \cdot 10^{-2}$	$4,467 \cdot 10^{-3}$	12,7	35
Zn ++	0,322	$0,742 \cdot 10^{-2}$	$4,486 \cdot 10^{-3}$	12,5	36
Mg ++	0,374	$0,805 \cdot 10^{-2}$	$4,521 \cdot 10^{-3}$	12,5	36
Mn ++	0,281	$0,721 \cdot 10^{-2}$	$4,630 \cdot 10^{-3}$	12,5	37
Ca ++	0,324	$1,074 \cdot 10^{-2}$	$6,479 \cdot 10^{-3}$	12,4	52
Hg ++	0,255	$0,978 \cdot 10^{-2}$	$6,530 \cdot 10^{-3}$	11,8	55
Cd ++	0,245	$0,990 \cdot 10^{-2}$	$6,710 \cdot 10^{-3}$	11,8	57

Tabelle II

Einige Kennzahlen für den Umtausch im System: Me- Boden + CaCl₂

Me ++	n	K	M] ₀ ^{0,5}	U	M %
Pb ++	0,250	0,720 · 10 ⁻²	4,844 · 10 ⁻³	13,7	38
Cu ++	0,261	0,763 · 10 ⁻²	5,050 · 10 ⁻³	13,3	38
Ni ++	0,168	0,806 · 10 ⁻²	6,134 · 10 ⁻³	12,7	48
Co ++	0,160	1,021 · 10 ⁻²	7,874 · 10 ⁻³	12,7	62
Zn ++	0,147	1,084 · 10 ⁻²	8,535 · 10 ⁻³	12,5	68
Ba ++	0,140	1,100 · 10 ⁻²	8,757 · 10 ⁻³	12,7	69
Mg ++	0,133	1,089 · 10 ⁻²	8,803 · 10 ⁻³	12,5	70
Mn ++	0,137	1,105 · 10 ⁻²	8,824 · 10 ⁻³	12,5	71
Hg ++	0,132	1,175 · 10 ⁻²	9,472 · 10 ⁻³	11,8	80
Cd ++	0,128	1,164 · 10 ⁻²	9,660 · 10 ⁻³	11,8	82

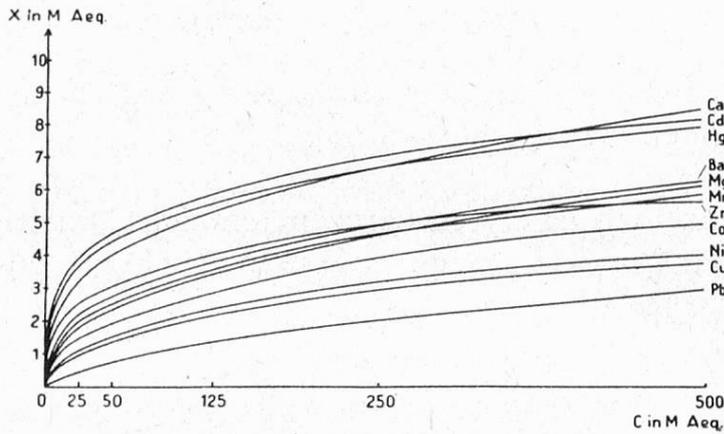


Fig. 1

Der Kationenumtausch im System: Me — Boden + KCl
(Kurven berechnet nach $X = K \cdot c^n$)

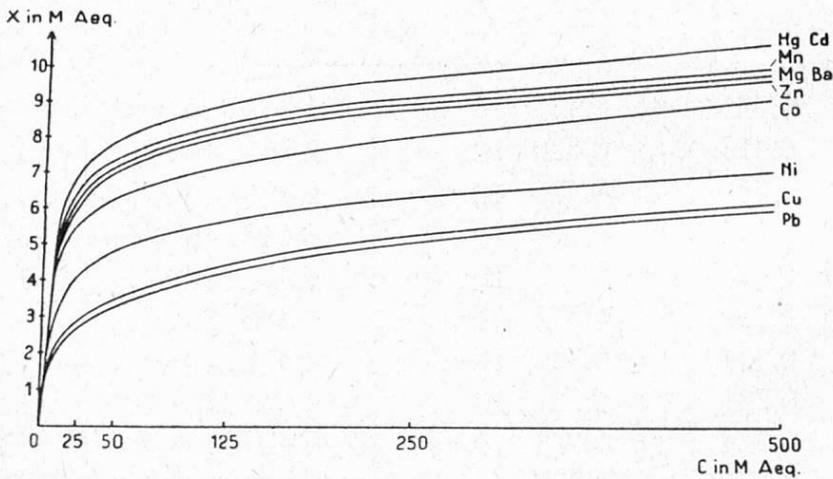


Fig. 2

Der Kationenumtausch im System: Me — Boden + CaCl₂

Die Haftfestigkeit der einzelnen Kationen steigt somit in der Reihenfolge: Cd-Hg-Ca-Ba-Mg-Mn-Zn-Co-Ni-Cu-Pb.

Kupfer wird nach unsern Untersuchungen in bezug auf Haftfestigkeit nur noch vom Blei übertroffen, während z. B. Quecksilber ungefähr die gleiche Haftfestigkeit besitzt wie das Calcium.

Einen grossen Einfluss auf die Haftfestigkeit eines Kations hat der Sättigungsgrad eines Bodens. Je kleiner der Anteil eines Kations an der Umtauschgarnitur ist, desto geringer ist der prozentuale Umtausch des betreffenden Kations. Diese Abhängigkeit der Haftfestigkeit vom Sättigungsgrad macht sich beim Cu ganz besonders geltend. Bei humusreichen Böden ist diese Abhängigkeit noch viel ausgeprägter als bei einem reinen Mineralboden.

Die Abhängigkeit der Haftfestigkeit vom Sättigungsgrad wird durch folgendes Beispiel deutlich veranschaulicht:

5 Proben eines Moorbodens von Witzwil wurden mit verschiedenen Mengen CuCl_2 behandelt. Auf diese Weise erhielt man Böden, die verschiedene Gehalte an Kupfer aufwiesen. Je 10 g dieser Kupferböden wurden in 500 cc Kolben mit 100 MA NH_4Cl versetzt, während 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nachher filtriert. Im Filtrat wurde das Cu bestimmt und der Rückstand erneut einer Extraktion unterzogen. Diese Operation wurde im ganzen 10 mal wiederholt. Die Resultate sind aus Fig. 3 zu entnehmen.

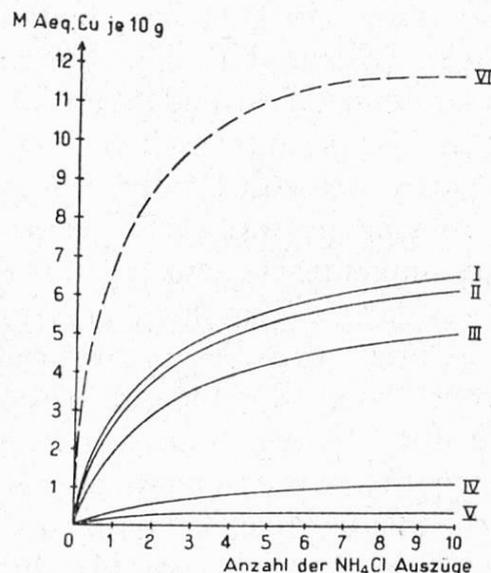


Fig. 3

Wiederholte Extraktion mit NH_4Cl -Lösung von kupferreichen Böden mit verschiedenen Sättigungsgraden

Tabelle III
Erläuterungen zu den Kurven in Fig. 3

Kurve	Sättigung des Bodens an Cu	Ausgetauschte Menge Cu nach 10 Extraktionen
I	100 % = 12,90 MA Cu je 10 g	6,60 MA Cu = 51,2 % rel. Austausch
II	80,6 % = 10,40 « « «	6,30 « « = 60,6 % « «
III	66,7 % = 8,61 « « «	5,15 « « = 59,8 % « «
IV	37,9 % = 4,81 « « «	1,21 « « = 24,6 % « «
V	18,6 % = 2,41 « « «	0,32 « « = 13,3 % « «
VI	100 % = 11,90 MA Ca je 10 g	10,70 MA Ca = 98,3 % « «

Wie aus Tabelle III hervorgeht, nimmt der relative Austausch merkwürdigerweise bei abnehmendem Sättigungsgrad zuerst eher etwas zu, um dann bei einem Sättigungsgrad von weniger als ca. 50 % stark abzusinken. Kleine Mengen Cu werden also vom Humus sehr stark gebunden. In einem humusarmen sandigen Lehmboden, der durch Kupfervitriol stark vergiftet war, fanden wir einen Kupfergehalt von 0,62 MA je 10 g. Durch wiederholte Extraktion (10 mal) verblieben noch 0,1 MA Cu im Rückstand. 0,52 MA Cu oder 84 % der ursprünglichen Gesamtmenge konnten somit ausgetauscht werden. Ein Vergleich mit den Werten der Tabelle III zeigt deutlich, dass die Haftfestigkeit des Cu im Mineralboden weit geringer ist als in einem Humusboden. Auch *Renold* hat festgestellt, dass das Kupfer aus einem Ton von Grossalmeroda gut ausgetauscht wird.

Um die grosse Haftfestigkeit des Cu mit derjenigen anderer Kationen zu vergleichen, wurde ein mit Ca gesättigter Moorboden ebenfalls einer wiederholten Extraktion unterzogen (Kurve VI). Die Unterschiede zwischen Cu (I) und Ca (VI) sind sehr auffallend. Während beim Cu nach der 10. Extraktion nur 51,2 % der adsorbierten Menge austauschten, ergab die Extraktion des Ca nach 10 Wiederholungen einen fast vollständigen Austausch (98,3 %). Die mit 10 Auszügen erhaltene Kupfermenge war nicht grösser als die Menge Calcium, die allein im ersten Auszug umgetauscht wurde. Für die Praxis kann daher der Schluss gezogen werden, dass das Cu, das durch Verspritzen von kupferhaltigen Präparaten in den Boden gelangt, von diesem stark adsorbiert wird und daher kaum mehr wegzubringen ist, vor allem in adsorptionskräftigen Böden. Dass eine Anreicherung von Cu durch Anwendung von Kupferspritzmitteln tatsächlich in Frage kommt, zeigen die bereits eingangs erwähnten Beispiele ausländischer Autoren. Bodenproben aus dem Rebbauggebiet von Schinznach weisen zum Teil ebenfalls eine ziemliche Anreicherung bis über 0,1 % Cu im Boden auf.

Besonders aufschlussreich ist das Profil «Vogelsang». Dieses Landstück war seit 1900 mit Reben bepflanzt. Im Jahre 1938 wurde dann rigolt. Die obere Bodenschicht kam durch die Rigolarbeit etwa 30 cm tiefer zu liegen und ist

Tabelle IV

Kupfergehalt verschiedener Böden

Herkunft	Tiefe in cm	Bodenart	Reaktion	Cu-Gehalt in ‰	Sonstige Bemerkungen
Brugg	0—10	humoser lehmiger Sand	neutral	0,0073	Gartenland
Liebefeld	0—10	schwach humoser lehmiger Sand	schwach sauer	0,0037	Wiesland
Schinznach	0—10	schwach humoser sandiger Ton	schwach alkalisch	0,0066	«
Schinznach Häldele	0—10	humusarmer sandiger Mergelton	schwach alkalisch	0,0482	Rebland seit 1930
« Vogelsang	0—5	« « «	« «	0,0105	} Rebland seit 1900, 1938 } rigolt und neu bepflanzt
« «	10—15	« « «	« «	0,0088	
« «	25—30	humusarmer sandiger Ton	« «	0,0958	} altes Rebland, } 1928 neu rigolt
« «	0—5	« « «	« «	0,0780	
« «	15—20	humusarmer sandiger Mergelton	alkalisch	0,0470	} altes Rebland, } 1935 neu rigolt
« Heister	0—5	humusarmer toniger Lehm	schwach alkalisch	0,0395	
« «	15—20	« « «	« «	0,0115	} altes Rebland, 1923 ri- } golt und neu bepflanzt
« Tal	0—5	humusarmer sandiger Ton	« «	0,0877	
« «	15—20	« « «	« «	0,0112	} altes Rebland, seit } ca. 1870 nie rigolt
« «	0—5	« « «	« «	0,1040	
« «	15—20	« « «	« «	0,0345	
Schmitten Station	0—5	humoser sandiger Lehm	neutral	0,0700	} guter Boden, } gesunder Hafer
« «	5—15	« « «	«	0,0550	
« «	0—5	« « «	«	0,2000	} schlechter Boden, } kranker Hafer
« «	5—10	« « «	«	0,1750	
« «	10—20	« « «	«	0,1500	} guter Boden, } gesunder Hafer
« «	0—10	« « «	«	0,1510	
« «	40—50	sandiger Lehm	«	0,0210	} schlechter Boden, } kranker Hafer
« «	0—15	humoser sandiger Lehm	«	0,2170	
« «	15—35	—	schwach alkalisch	0,1560	
Langenthal	0—20	humusarmer sandiger Lehm	stark sauer	0,1960	Boden total vergiftet
Ins	0—20	humusarmer lehmiger Sand	neutral	0,0870	schlechter Boden. Hafer krank
«	0—20	« » «	«	0,0085	guter Boden, Hafer gesund

noch gut erkennbar an der etwas dunkleren Farbe. Die während fast 40 Jahren angewandte Spritzung mit Kupferbrühen ist in diesen unten (früher oben) gelegenen Schichten noch leicht nachweisbar durch einen stark erhöhten Kupfergehalt.

Ueber den Einfluss von Kupfersalzen auf das Bodengerüst sind ebenfalls schon verschiedentlich Befürchtungen geäußert worden. Merklich störende Einflüsse sind wohl ausschliesslich an Modellsubstanzen, aber nicht an natürlichen Böden wahrgenommen worden. Es ist bekannt, dass bei der Darstellung von Kupferpermutit auffallende Anomalien auftreten. Versetzt man nämlich Natriumpermutit wie üblich mit Kupferchloridlösung, so bildet sich bald eine milchige Trübung, und mit fortschreitendem Ersatz des Natriums wird ein erheblicher Anteil des Bodenkörpers sehr fein aufgeschlemmt. Eine grosse Menge Gerüstsubstanz wird weggelöst, so neben Kieselsäure hauptsächlich Aluminium, so dass ein Defizit von Al gegenüber dem ursprünglichen Material entsteht. Versuche haben uns aber gezeigt, dass dieser zerstörende Einfluss nur für das Kupferchlorid ausgesprochen charakteristisch ist, während Kupfernitrat nur wenig und Kupfersulfat gar nicht zerstörend einwirkt. Bei Auswaschversuchen von Böden mit Lösungen von Kupferchlorid, -nitrat und -sulfat ist eine zerstörende Wirkung nur in kleinstem Masse für Kupferchlorid in grösseren Konzentrationen ($1/2$ n und mehr) festgestellt worden. Praktisch kommt also ein zerstörender Einfluss von Kupferlösungen auf das Bodengerüst nicht in Frage.

Die zum Teil recht ansehnliche Anreicherung von Cu in Weinbergböden hat unseres Wissens bis dahin noch nirgends zu Schädigungen geführt. Für die Reben ist ein nachteiliger Einfluss des Bodenkupfers nicht zu erwarten, da sie einerseits sehr tief wurzeln, andererseits das Kupfer nur in den obersten Schichten angereichert ist und gegen die Tiefe zu sehr rasch abnimmt. Auch Gemüsekulturen (Lauch, Zwiebeln u. a.) zwischen den Reben sind zum Teil mit sehr gutem Erfolg angebaut worden. Trotzdem diese Kulturen die nötigen Nährstoffe dank ihrer meist sehr flachen Bewurzelung nur aus den obersten kupferreicheren Bodenschichten erhalten, sind bis dahin noch keine Fälle irgendwelcher Schädigungen festgestellt worden, die auf Cu zurückzuführen wären. Interessant sind dagegen einige uns bekannte Fälle von mit Cu vergifteten Böden aus industriellen Betrieben (Imprägnierungsstellen für Holz usw.). Die Grenze der erträglichen Kupfermengen für einzelne Pflanzen (z. B. Hafer) war hier recht verschieden (s. Tab. IV).

Die Wirkung des Kupfers auf eine spezielle Pflanze ist nicht nur vom Absolutgehalt an Cu und vom Absorptionsvermögen des Bodens abhängig, sondern sie wird auch weitgehend von der Reaktion des Bodens beeinflusst. *Burström* und *Boratynski*⁷⁾ wiesen nach, dass die Kupferaufnahme durch die Pflanze mit steigendem pH zunimmt. Auf gekalkten Böden aber wird das Kupfer vermutlich durch die Ueberführung in eine schwerer lösliche Verbindung weniger gut aufgenommen. Die optimale Kupferaufnahme erfolgt demzufolge auf schwach sauren bis neutralen Böden. Durch Verabreichung einer Kalkdüngung

können daher leichtere Kupferschäden auf sauren bis neutralen Böden weitgehend verhindert werden. Dies veranschaulicht ein Vegetationsversuch (Topfversuch mit 6 kg Erde) mit Hafer auf einem sauren lehmigen Sandboden (Liebefeld) und einem alkalischen lehmigen Sandboden (Münsingen).

Neben der üblichen Volldüngung, die für alle Pflanzen die gleiche war, wurden steigende Mengen von Kupfersulfatlösung vor der Einsaat verabreicht. Die Wirkung der Kupferbeimengung ist auf Photo I und II ersichtlich.

Wirkung steigender Kupfergaben auf saurem und alkalischem Boden

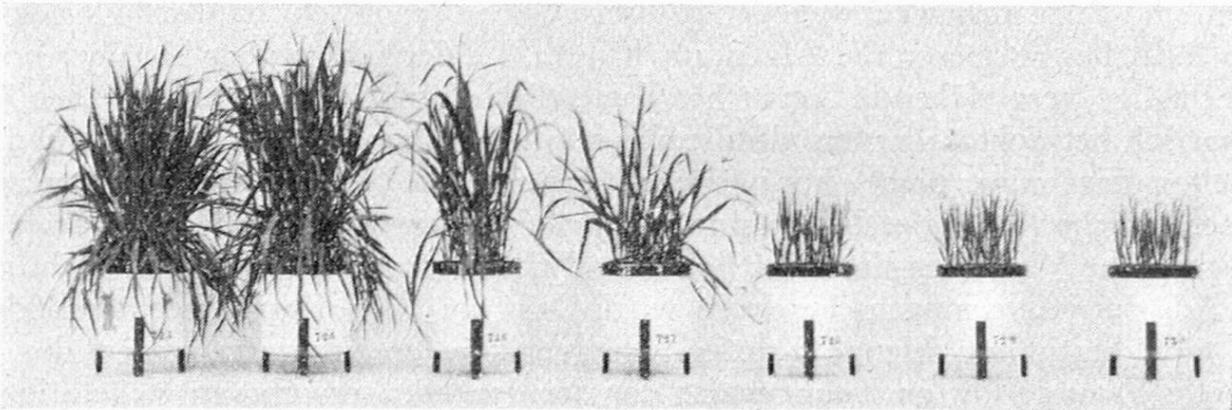


Photo I

Phot. K. Keller

Saurer Liebefeldboden

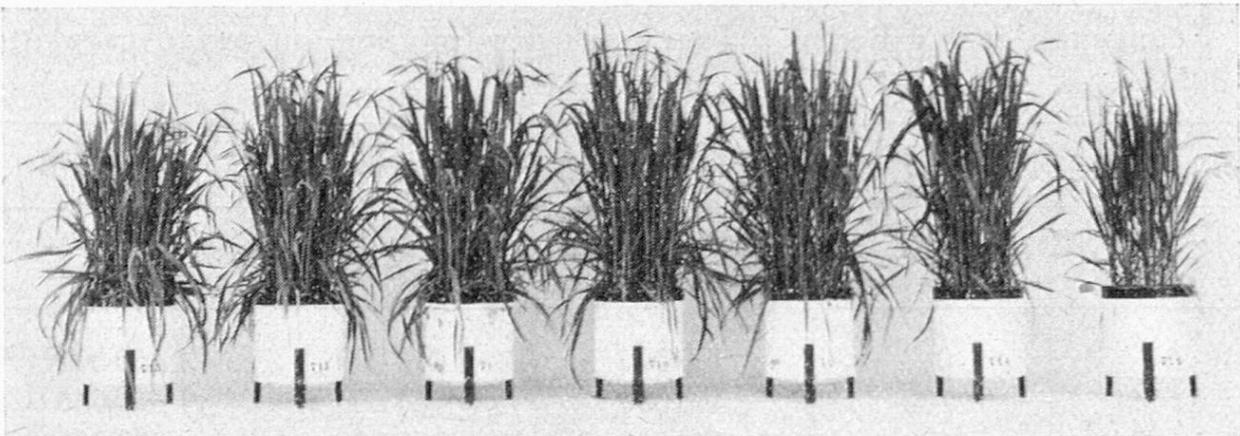


Photo II

Phot. K. Keller

Alkalischer Münsingerboden

Kupfersulfat							
g je Gefäss	0	0,159	0,318	0,636	1,272	2,544	5,088
kg je ha	0	50	100	200	400	800	1600

Auf dem sauren Liebefeldboden (Phot. I) traten schon bei kleinen Gaben von 0,318 g Kupfersulfat Schädigungen auf, während beim alkalischen Münsingerboden (Phot. II) erst die höchste Gabe (5,088 g) deutliche Wachstumsstörungen hervorrief. Ein dritter Versuch mit einem neutralen adsorptionskräftigen Moorboden von Witzwil zeigte auch bei der höchsten Kupfergabe keine Schädigungen. Bei dieser Versuchsreihe traten dann aber leider bei allen Pflanzen (mit und ohne Cu) nach ca. 6 Wochen schwere Schäden durch Dörrfleckenkrankheit auf, weshalb der Versuch vorzeitig abgebrochen wurde.

Ueber den Einfluss des Kupfers auf die Mikroflora des Bodens ist schon viel diskutiert worden. Im allgemeinen wird die Ansicht vertreten, dass eine geringe Gabe von Kupfer zum Boden sich eher günstig auf die Entwicklung der Bodenbakterien und Pilze auswirke, wogegen grössere Gaben schon sehr bald schaden. Viel empfindlicher reagieren die Algen auf Kupfer. Leider fehlen aber hierüber noch zuverlässige vergleichende Versuche. Viele diesbezügliche Arbeiten müssen als illusorisch betrachtet werden, da die auf kupferhaltigen künstlichen Nährböden erzielten Ergebnisse nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf natürliche Böden gestatten. Solche Analogieschlüsse sind nicht stichhaltig, was schon durch das ganz verschiedene Verhalten der künstlichen und natürlichen Nährböden hinsichtlich des Adsorptionsvermögens bewiesen wird. Dass die Mikroflora einzelner Böden auf eine bestimmte Menge Kupfer sehr verschieden reagiert, zeigen die in Tabelle V aufgeführten Keimgehalte der bei den oben erwähnten Vegetationsversuchen verwendeten Böden (Bestimmung 4 1/2 Monate nach der Düngung).

Tabelle V

Keimgehalt von Bodenproben mit verschiedenem Kupfergehalt

Keimgehalt je 1 g Boden 8 Tage nach der Impfung auf gew. Agarplatten bei 30° C.

Cu-Düngung		Liebefeld	Münsingen	Witzwil
Kupfersulfat		sandiger Lehm sauer	lehmiger Sand alkalisch	Moorboden neutral
g je Gefäss	kg je ha			
0	0	390 000	1 050 000	1 250 000
0,636	200	380 000	560 000	1 050 000
5,088	1600	370 000	290 000	820 000

Auffallend ist der konstant bleibende Keimgehalt mit zunehmender Kupfermenge beim sauren Liebefeldboden, während der Keimgehalt des neutralen Moorbodens von Witzwil nur wenig und derjenige des alkalischen Münsingerbodens deutlich abnimmt.

Zusammenfassung

1. Im Hinblick auf die grosse Verwendung kupferhaltiger Spritzmittel in der Schädlingsbekämpfung wurde das Verhalten des Cu im Boden näher untersucht.

2. Es wurde die Haftfestigkeit zweiwertiger Kationen an einem humusreichen Boden bestimmt. Die Haftfestigkeit der einzelnen Kationen nimmt zu in der Reihenfolge: Cd-Hg-Ca-Ba-Mg-Mn-Zn-Co-Ni-Cu-Pb.

3. Das Kupfer zeichnet sich aus durch grosse Haftfestigkeit. Es wird in dieser Hinsicht nur noch vom Blei übertroffen.

4. Nur ein Bruchteil der gesamten Kupfermenge eines Bodens kann mit NH_4Cl -Lösung ausgetauscht werden. Besonders in humusreichen Böden ist die Haftfestigkeit sehr gross.

5. Die Wirkung des Kupfers auf eine bestimmte Pflanze ist ausser vom Absolutgehalt an Cu noch sehr stark abhängig vom Absorptionsvermögen und der Reaktion (Kalkgehalt) eines Bodens.

6. Analysen von Rebbergböden zeigen, dass durch die jahrelange Anwendung von kupferhaltigen Spritzbrühen eine zum Teil beträchtliche Anreicherung von Cu stattfindet (bis gegen 0,1 % und mehr). Schädigende Einflüsse sind aber kaum zu befürchten, da diese Böden meistens sehr kalkreich sind.

7. Mit Kupfer vergiftete Böden aus industriellen Betrieben (Imprägnierungsstellen) zeigen, dass die erträgliche Kupfermenge je nach Bodenart verschieden ist. Bei humosen sandigen Lehmböden kann der Gehalt an Cu ca. 0,2 % betragen, ohne dass Schädigungen auftreten. Bei sauren bis neutralen Sandböden dürfte die erträgliche Menge weit geringer sein. Durch Zugabe von Kalk wird auf sauren bis neutralen Böden die schädigende Wirkung des Cu bis zu einem gewissen Grade verhindert.

8. Auf den Keimgehalt des Bodens hat eine Kupferdüngung auch bei grösseren Gaben nur geringen Einfluss.

Literatur

- 1) 2) 3) in: A. Herschel, Wein und Rebe 21, 1—17 (1939).
- 4) J. Simon, Landw. Versuchs-Stat. 71, 417—429 (1909).
- 5) A. Renold, Kolloid-Beih. 43, 1—142 (1935).
- 6) H. Pallmann, A. Hasler, M. Hamdi, Annales de la faculté d'agronomie de Bucarest, Vol. I, 1—23 (1939/40).
- 7) H. Burström und K. Boratynski, Annalen der Landw. Hochschule Schwedens, Vol. 3, 147—168 (1936).

Frey-Wyssling hebt das besondere Interesse, welches den Untersuchungen von Dr. Hasler zukommt, hervor, wenn man bedenkt, dass in gewissen Ländern der Boden gekupfert werden muss, um einen erwünschten Ertrag zu erhalten, während hier ein Zuviel eingetreten zu sein scheint.

Als letzte wissenschaftliche Mitteilung folgte noch diejenige von Dr. A. *Stettbacher*, Zürich-Oerlikon, über:

Die praktische Ausführung der kolorimetrischen Borbestimmung mit Chromotrop 2 B

Vor vier Jahren konnte ich über ein einfaches kolorimetrisches Verfahren der Borbestimmung in Düngern, Böden und Pflanzenaschen berichten¹⁾, das günstig aufgenommen worden ist und das sich in der Folge bei der Kontrolle borhaltiger Dünger als wertvolles, rasch zum Ziel führendes Hilfsmittel erwiesen hat. Voraussetzung ist aber, dass die Methode richtig, d. h. vorschriftsgenau ausgeführt wird, insbesondere auch hinsichtlich der Standard-Vergleichslösungen, deren absolute Einstellung für die Millionstel-Skala nicht ohne weiteres gegeben ist. Analysendifferenzen bei einem gekörnten, *gipsinkrustierten Bordünger*, wo der Borax schwer herausgelöst wird, veranlassten uns zu einer Ueberprüfung des Verfahrens zwecks Feststellung der Bedingungen, unter denen die kolorimetrische Abschätzung des Borgehaltes am sichersten und genauesten erfolgt.

Wie in der ersten Veröffentlichung ausführlich dargetan worden ist, verbindet sich das Bor in konzentriert schwefelsaurer Lösung, gleichgültig in welcher Form es vorgelegen hat, mit dem Azofarbstoff p-Nitrobenzol-azo-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, genannt Chromotrop 2 B, zu einem prächtig blauen Farbstoff, der Bormengen bis herab zu 0,1 γ (1 zehnmillionstels Gramm) noch mit Sicherheit festzustellen erlaubt. Die Reaktion ist spezifisch für Bor und scheint — nach den bisherigen Erfahrungen — nur diesem Element zuzukommen. Die je nach Schichtdicke in der Durchsicht hell bis tief rote, violettstichige Chromotroplösung wird mit steigenden Bormengen über violett mehr und mehr blau und schliesslich satt indigoblau. Für die kolorimetrische Unterscheidung indessen ist die Blauzone weniger geeignet, weshalb man zweckmässig nicht über ein violettstichiges Blau hinausgeht, vielmehr das Verhältnis stets so einrichtet, dass die Bestimmung innerhalb einer bestimmten Farbskala, z. B. zwischen 0 bis 15, höchstens 20 γ erfolgen kann. Selbstverständlich lässt sich auch zwischen 20 und 40, ja bis 60 γ kolorimetrieren, jedoch treten dann die Farbunterschiede immer weniger deutlich hervor: beispielsweise ist die Stufe von 30 auf 40 γ schwieriger als von 3 auf 4 γ abzuschätzen, obschon ja prozentisch dasselbe Intervall vorliegt. Zu blau gewordene Proben zeigen uns dann nur den Grad an, auf den wir verdünnen müssen, um ins eigentliche Vergleichsgebiet zu kommen.

Bei allen Borbestimmungen, gleichgültig nach welcher Methode sie erfolgen, ist auf die beträchtliche Wasserdampflichkeit des Bors in saurer und neutraler Lösung zu achten. Nach alkalischem Umschlag hört diese Flüchtigkeit zwar sofort auf; allein man ist dann gezwungen, mit borfreiem Glas, mit Porzellan, Quarz oder Platin zu arbeiten. Ferner enthält das reinste käufliche Alkalihydroxyd stets Spuren von Bor, so dass bei grösserem Neutralisierzusatz auf Umschlag eine Blindbestimmung notwendig wird. Alkalische Borlösungen sind für die Kolorimetrierung vornehmlich dann angezeigt, wenn das Bor schwer herauszulösen ist, also längeres Kochen erfordert, oder wenn viel und färbende Metallsalze (Eisen z. B.) vorhanden sind, die bei saurer Behandlung mitgingen und die Farbe veränderten oder gar trübten.

Diese beiden Klippen jeder Borbestimmung: Verluste durch Flüchtigkeit oder Zunahme durch Reagentien müssen bei der Analyse kleiner Mengen und nicht zuletzt auch bei der Herstellung der *Standardlösungen* sorgfältig umgangen werden.

Die Vergleichsflüssigkeiten stellt man zweckmässig auf ganzzahlige millionstels Gramm (γ) Bor ein. Am besten geht man von *Borax* aus, entweder *kristallisiert* als Natrium-tetraborat-dekahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, oder wasserfrei, *geglüht*, *Borax ustus*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Der Borax ist jedoch selten formelgenau käuflich, namentlich der gebrannte enthält stets wechselnde Mengen Restwasser, während der kristallisierte durch Feuchtigkeitsabgabe an trockener Luft oberflächlich verwittert sein kann, erkennbar an den weissfleckigen Trübungen der durchsichtigen Prismen. Andererseits kann das Dekahydrat anhaftendes Wasser enthalten, das — wegen der Verwitterungsgefahr — nicht im Exsikkator, sondern in normalfeuchter Luft bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet werden muss. Obschon der käufliche kristallisierte Borax meist ziemlich genau auf das Dekahydrat stimmt, ist es doch sicherer und einfacher, sich des geglühten Boraxes zu bedienen, das Restwasser zu ermitteln und dann entsprechend auf γ einzustellen. Zu diesem Zwecke zerreibt man etwa 10 g der lockeren, schaumig aufgeblähten Masse im Porzellanmörser, füllt in eine Flasche ab und bestimmt durch Glühen und Schmelzen von etwa 0,5 g in der Platinschale den Wasserverlust. Reiner, calcinierter Borax *schmilzt* bei 878° zu einem wasserhellen, spröde erstarrenden *Glase*, das bei kürzerem Schmelzen kaum wägbare flüchtig ist und rasch gewichtskonstant erhalten wird. Die Doppelbestimmungen sollten nicht mehr als 1 mg voneinander differieren. Entwässerter Borax zieht an der Luft Feuchtigkeit an, geschmolzen jedoch nur langsam, so dass die Schmelzproben, wenn im Exsikkator erkaltet, ihr Gewicht während des Wägens nicht verändern. — Geschmolzener, also völlig wasserfreier Borax — *Borax fusus* — ist zwar nach den grossen Chemikalienkatalogen auch erhältlich; allein, da das Boraxglas seiner Schwerlöslichkeit wegen nachträglich pulverisiert werden muss und dabei wieder etwas Wasser aufnehmen kann, ist es besser, sich an den *gebrannten Borax* zu halten und hier die Wasserbestimmung vorzunehmen.

Gewöhnlicher, prismatischer Borax enthält 52,77 % Tetraborat und 47,23 % Wasser. Die Umrechnungsverhältnisse — unter Zugrundelegung der diesjährigen Atomgewichte — auf Bor und seine wichtigsten Verbindungen sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

	Formel	Molekular- gewicht	Aequi- valent- gewicht zu Borax (B ₄)	Gewichtsverhältnis, bezogen auf dasselbe Aequivalent B		
Borax, kristallisiert	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	381,434		100	189,51	881,32
Borax, wasserfrei	Na ₂ B ₄ O ₇	201,274		52,77	100	465,05
Bor	B	10,82	43,28	11,347	21,503	100
Borsesquioxyd	B ₂ O ₃	69,64	139,28	36,52	69,20	321,81
m-Borsäure	HBO ₂	43,828	175,312	45,96	87,10	405,07
Borsäure	H ₃ BO ₃	61,844	247,376	64,85	122,91	571,57

Borax ist in Wasser nur sehr mässig löslich, und gröbere Kristalle brauchen stets längeres, häufiges Rühren, wodurch die fast sprichwörtlich gewordene Schwerlöslichkeit der gekörnten, durch Gipsgerüst fixierten Borsalzdünger zur Genüge erklärt wird.

100 Teile Wasser nehmen an Borax auf:

	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇
bei 10°	4,6 g	2,4 g
bei 20°	7,5 g	4,0 g

Schwefelsäure — als Ansäuerungsmittel — erschwert das Lösen, ganz besonders bei den gipsinkrustierten Bordüngern, weshalb wir den Prozess durch Zugabe einiger cm³ *Eisessig* (der meist merklich borhaltig ist) beschleunigen, zumal sich ausserdem noch gezeigt hat, dass schwefelsaure Borlösungen langsamer kolorimetrieren als essigsäure. Um die Löse- und Kochzeit abzukürzen, sollte die Probe jeweilen zerkleinert werden.

Herstellung der Standardlösungen

I. Stammlösung: 0,1000 g Bor im Liter oder 0,000100 g = 100 γ Bor im cm³. Eine gleichmässig zerriebene Probe Borax ustus «Merck» ergab nach dem Schmelzen übereinstimmend 11,8 % Wasser. Nach der obgenannten Tabelle entsprechen 0,1000 g Bor 0,4651 g Borax wasserfrei oder 0,8813 g Borax krist.

Da nun unser Borax mit 11,8 % Wasser nur 88,2 % Tetraborat enthält, müssen wir, um 0,1000 g Bor im Liter zu erhalten, an Stelle von 0,4651 g wasserfreiem Borax $\frac{0,4651}{0,882} = 0,527$ g zum Liter lösen. Die Lösung wird ohne Erwärmen unter Zusatz von 2 cm³ Eisessig durch zeitweiliges Schwenken vorgenommen und dann zur Marke gefüllt. Da manche Leitungswässer borhaltig sind, sollte grundsätzlich nur destilliertes, d. h. entbortetes Wasser verwendet werden.

Von dieser Stammlösung I stellen wir jetzt für den kolorimetrischen Vergleich mit 100 und mit 50 cm³ die beiden *Standardlösungen* II und IIa her:

Standardlösung II: 100 cm³ I (= 0,0100 g B) werden mit 2 cm³ Eisessig und destilliertem Wasser zum Liter gefüllt.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ cm}^3 &= 0,0100 \text{ g B} = 0,04651 \text{ g Borax, wasserfrei} \\ 1 \text{ cm}^3 &= 0,000010 \text{ g B} = 10 \gamma \text{ B} \\ 0,2 \text{ cm}^3 &= 0,000002 \text{ g B} = 2 \gamma \text{ B} \end{aligned}$$

Diese Lösung II dient insbesondere zur Bestimmung *borhaltiger Dünger*.

Standardlösung IIa: 50 cm³ I (= 0,0050 g B) mit 2 cm³ Eisessig und destilliertem Wasser zum Liter gefüllt.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ cm}^3 &= 0,00500 \text{ g B} = 0,023255 \text{ g Borax, wasserfrei} \\ 1 \text{ cm}^3 &= 0,000005 \text{ g B} = 5 \gamma \text{ B} \\ 0,2 \text{ cm}^3 &= 0,000001 \text{ g B} = 1 \gamma \text{ B} \end{aligned}$$

Zum Vergleich sehr verdünnter Borlösungen, die man nicht allzustark konzentrieren will (Trinkwasser z. B.) empfiehlt sich die Herstellung einer dritten *Standardlösung IIb*, indem man 20 cm³ I, wie bereits angegeben, auf 1 Liter verdünnt. 1 cm³ dieser Lösung enthält dann 2 γ Bor.

Herstellung der Lösung borhaltiger Dünger zur Kolorimetrierung

Da die borhaltigen Handelsdünger gewöhnlich 3 bis maximal 4 % kristallisierten Borax oder eine äquivalente Menge Bor in anderer Form enthalten, ist die zu kolorimetrierende Düngertlösung auf die ungefähre Konzentration der Standard-Vergleichslösung II zu verdünnen.

Bei der heute üblichen Körnung der borhaltigen Dünger sind für ein Analysenmuster wenigstens 50 g erforderlich. Man zerstampft daher etwa 60--70 g, wägt 50 g in einen Literkolben, fügt 2 cm³ Eisessig und etwa $\frac{2}{3}$ L reines Wasser hinzu und bringt das Bor durch viertelstündiges, mässiges Kochen in Lösung. Nach dem Erkalten wird zur Marke gefüllt, filtriert und 100 cm³ (Lösung I) unter Zusatz von wiederum 2 cm³ Eisessig mit Wasser zum Liter gebracht. (Die erneute Zugabe von Essigsäure kann aber auch unterbleiben, da die zehnfach verdünnte Lösung I immer noch sauer genug ist, um sich in Borgläsern unverändert zu halten.) Diese — *zehnfach verdünnte* — *Düngertlösung II*, die im Kubik-

zentimeter noch 0,005 g der abgewogenen Probe enthält, wird nach doppeltem Abpipettieren von je 0,2 und 0,5 cm³ kolorimetriert. Die beiden Parallelbestimmungen müssen bei sorgfältiger Arbeitsweise jeweilen denselben Farbton ergeben; sind geringe Unterschiede vorhanden, wird der höher anzeigende Wert genommen. Bei einem Gehalt von — normal — 3,50 % Kristallborax würden in 0,2 cm³ der Lösung II 4 γ und in 0,5 cm³ 9,9 γ Bor angezeigt. Für den einigermassen Geübten indessen genügt schon die Doppelprobe mit 0,5 cm³. Bei Düngern wird das Bor allgemein in Prozent äquivalentes *Boraxdehydrat* umgerechnet. Die Faktoren ergeben sich aus Kolorimetrieranteil und Tabelle bei Anwendung von

$$\left. \begin{array}{l} 0,2 \text{ cm}^3: \text{Anzahl } \gamma \text{ Bor} \times \frac{50\,000 \cdot 2 \cdot 8,813}{10^6} = \underline{\gamma \cdot 0,88} \\ 0,5 \text{ cm}^3: \text{Anzahl } \gamma \text{ Bor} \times \frac{20\,000 \cdot 2 \cdot 8,813}{10^6} = \underline{\gamma \cdot 0,35} \end{array} \right\} = \begin{array}{l} \text{Gramm kristallisierter} \\ \text{Borax} \\ \text{in 100 g Dünger} \end{array}$$

Enthält der Dünger statt der 3,5 % Borax nur die Hälfte oder noch weniger, wird man mit der doppelten Menge, also mit 0,4 und 1,0 cm³ kolorimetrieren; die Umrechnungsfaktoren sind dann in 0,44 und 0,18 zu halbieren.

Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung

Sowohl die Zubereitung der Kolorimetrierproben als auch ihren Vergleich mit den Standardlösungen führen wir im selben Gefäss, nämlich im 50-cm³-Erlenmeyerkölbchen durch. Mittelst Stabpipette bringen wir die aliquote Lösungsmenge ein, fügen 15 cm³ reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzen über halbaufgedrehtem Pilzbrenner bis zum deutlichen Entweichen weisser Schwefelsäuredämpfe. Um diesen Punkt richtig zu treffen, ist dem Anfänger zu raten, jeweilen vier bis fünf Parallelbestimmungen mit verschiedenen Erhitzungsgraden durchzuführen; er sieht dann bald, bei welcher Qualmstärke die tiefste Farbe herauskommt. Wird nämlich zu schwach erhitzt, vermag sich das Bor nicht vollkommen mit dem zugesetzten Chromotrop zu verbinden und man findet zu niedrige Werte; wird dagegen zu stark bis zum kräftigen Sieden der Schwefelsäure erhitzt, geht ein kleiner Teil des Bors flüchtig und man erhält gleichfalls zu wenig. Die vollständige, verlustlose Bindung des Bors an die Schwefelsäure bildet die einzige Operation, die dem subjektiven Arbeiten einigen Spielraum lässt und zu kleinen Fehlern führen kann.

Ist mit dem Bor irgend ein Oxydationsmittel, insbesondere Nitrat (Nitrophosphatkali) zugegen, wird vor dem Erhitzen eine feine Messerspitze voll *Hydrazinsulfat* (0,02—0,05 g) zugefügt und unter Schwenken in der Schwefelsäure zerteilt. Ist umgekehrt der Inhalt wenig gefärbt, oxydiert man mit ähnlichen Mengen *Ammoniumpersulfat*; da das überschüssige Persulfat in der Hitze restlos zerstört wird, ist eine anschliessende Reduktion mit Hydrazinsulfat nicht

nötig. Nach Abkühlung der erhitzten Probe gibt man $2\frac{1}{2}$ cm³ Chromotroplösung (0,050 g Chromotrop-Farbstoff* in 500 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst) unter Schwenken hinzu, worauf sich nach einigen Stunden, am sichersten über Nacht, die entsprechende Borfärbung bildet. Die Reaktion wird beschleunigt, wenn das Chromotopreagens zu der noch warmen, unter 100° abgekühlten Borschwefelsäure tritt, oder wenn man die fertige Probe im Trockenschrank auf 80—100° erwärmt (die Borchromotropverbindung ist noch bei 105° stundenlang beständig). Die Farben sind übrigens in der Wärme aufgehellt, dunkeln beim Abkühlen nach und dürfen nur bei Zimmertemperatur verglichen werden.

Wir hatten anfänglich immer mit 5 cm³ Chromotrop-Schwefelsäure kolorimetriert, fanden aber, dass schon die Hälfte nicht nur genüge, sondern auch den Farbvergleich verbessere, was uns Herr Direktor *Dr. K. Meier* von der *Eidg. Versuchsanstalt für Obstbau in Wädenswil* bestätigte, indem dort seit einiger Zeit noch etwas weniger, nämlich bloss 2 cm³ Chromotropflüssigkeit zugesetzt werden. Für Serienbestimmungen dürfte es — zwecks leichterer und rascherer Abmessung — empfehlenswert sein, die $2\frac{1}{2}$ - oder 2-cm³-Pipette derart zu kalibrieren, dass die Marke jeweils hart am oberen Wulstende liegt.

Aehnlich verfährt man bei den verhältnismässig stark borhaltigen, natürlichen Düngsalzen, wie z. B. dem *Chilesalpeter*. 50 g des Salpeters werden im L-Kolben unter Zusatz von 2 cm³ Eisessig kalt gelöst und filtriert. Vom Filtrat wird 1 cm³ (= 0,05 g Chilesalpeter) mit 15 cm³ Schwefelsäure und einer Messerspitze voll Hydrazinsulfat — 0,05 g genügen bereits — erhitzt und dann in beschriebener Weise kolorimetriert. 0,05 g Vorkriegs-Chilesalpeter enthielten 10 bis 12 γ Bor, was dem hohen Gehalt von rund 0,02 % entspricht, während ein letztjähriges Muster in derselben Gewichtsmenge nur 3,5 bis 4 γ, also dreimal weniger ergab.

Vergleichsbestimmungen haben gezeigt, dass wechselnde Anteile von 0,1 bis 2 cm³ wässriger Borlösung ohne Einfluss auf die Farbe, verteilt in $17\frac{1}{2}$ cm³ Schwefelsäure, sind. Bei mehr als 3 cm³ Borlösung jedoch macht sich bereits — wahrscheinlich wegen der Verdünnung — eine kleine Farbaufhellung geltend, so dass der Vergleich mit Standardmustern, die mit maximal 2 cm³ wässriger Borlösung hergestellt sind, nicht mehr streng zulässig ist.

Die Genauigkeit der kolorimetrischen Borabschätzung

Um die einzelnen Fehlerquellen (unreine Reagentien, verschiedene Kochdauer, abweichende Messgefässe) nach Möglichkeit auszuschalten, muss für die Herstellung und die Kolorimetrierung der Standard- wie der zu prüfenden Lösungen dieselbe Arbeitsweise eingehalten werden. So wird man stets dieselbe Schwefelsäure und Essigsäure, dasselbe Wasser und dasselbe Alkali (NaOH, CaO) benutzen. Bei einseitiger Düngerkontrolle dürfte es sogar zweckmässig

* Zu beziehen von der *Aktiengesellschaft vorm. B. Siegfried, Zofingen*.

sein, die Standardlösung gleich wie die Düngerlösungen herzustellen, d. h. unter Zusatz von 50 g borfreiem Dünger, und ebenfalls einviertelstündigem Kochen. Dies gilt auch für den Nullpunkt der Skala, der nicht durch blosses Verdünnen von $2\frac{1}{2}$ cm³ Chromotropschwefelsäure in 15 cm³ Schwefelsäure, sondern durch Erhitzen unter Zusatz von 0,5 cm³ schwach essigsäuren Wassers (2 cm³ Eisessig/L) einzustellen ist. Ein solcher Nullpunkt ist um eine Spur tiefer und dementsprechend näher 1 γ zugefärbt als der auf blosser Verdünnung basierte.

Die Farbenleiter von 0 bis 6 γ ist einzeln noch von Stufe zu Stufe unterscheidbar, mit Sicherheit vor allem dann, wenn eine Stufe zwischen die beiden vor- oder nachstehenden gestellt wird, z. B. 4 zwischen 2 und 3 oder 5 und 6. Dasselbe gilt für die folgenden höhern Stufen 6, 8, 10, 12, 15 und 20 γ , so dass der Abschätzungsfehler von der Mitte zu den beiden Angrenzstufen 10 bis 15 % des jeweiligen Wertes erreicht.

Die Standardlösungen scheinen lichtecht zu sein; sie sind, vor Staub und Feuchtigkeit geschützt, — im Schwefelsäure-Exsikkator aufbewahrt oder luftdicht verschlossen — unveränderlich und unbegrenzt haltbar.

In der anschliessenden Diskussion hob Herr *Dr. Godet* hervor, dass in der *Versuchsanstalt Wädenswil* gleichfalls die untere Standardskala bis zu 20 γ bevorzugt werde. Sodann bestätigte er die erwähnte Abschätzungsgenauigkeit von 15 bis 10 %. In Aschen und Böden seien dort bereits an die 2000 Kolorimetrieranalysen ausgeführt worden, — bei den borarmen Böden allerdings unter vorheriger Isolation und Konzentration des Elements durch Abtreiben als Borsäuretrimethylester.

Handelt es sich um die Ermittlung von *nur 1 oder 2 γ Bor*, und sollen gleichzeitig noch *halbe γ* abgeschätzt werden, dann sind die Konzentrationsverhältnisse der drei aufeinander wirkenden Flüssigkeitsanteile entsprechend zu ändern. Beispielsweise liege eine Lösung vor, die in 0,1 cm³ 1 γ Bor enthalte. Messen wir zu 0,1 und 0,2 cm³ solcher Lösung je 1 cm³ Schwefelsäure zu und kolorimetrieren wir (nach Erhitzen in einem 20- oder 25-cm³-Erlenmeyerkölbchen bis zum Entweichen weisser Dämpfe) mit je 0,2 cm³ *Chromotroplösung*, so entstehen Färbungen, deren Abstand von 1 auf 2 γ ohne weiteres noch die Halbstufe von 0,5 γ abzuschätzen gestattet. Allerdings kann in diesem Falle der Vergleich nicht mehr im Erhitzungskölbchen selbst vorgenommen werden; zweckmässig gibt man den Inhalt in kleine Standgläser von 2 cm Innendurchmesser, wo sich das 1- γ -*Violettblau* vom 2- γ -*Violettblau* deutlicher abhebt. — Gleich gut, wenn nicht noch besser unterscheidbar sind die etwas abgeschwächten Färbungen bei doppeltem Schwefelsäurezusatz (2 cm³) auf 0,1 und 0,2 cm³ Borlösung, entsprechend 1 und 2 γ Bor. Da die Schwefelsäure gegenüber dem Wasseranteil der Borlösungen ausgleichend wirkt, können bei 2 cm³ Zusatz noch Bormengen bestimmt werden, die in 0,2 oder 0,4 cm³ bloss 1 γ Bor enthalten.

Für die Bestimmung des Bors in Böden und sonstigen Gemengen, wo die Lösungen entweder zu verdünnt oder infolge Salzanhäufung verfärbt und kolorimetrisch nicht mehr vergleichbar wären, muss das Element, wie bereits er-

wähnt, als *Borsäuretrimethylester* — am besten unter *Schwefelsäurezusatz*²⁾ — abdestilliert und in einer Vorlage mit wenig reinstem Alkalihydroxyd verseift werden. Die so erhaltenen, beim alkalischen Eindampfen in Porzellan- oder Platinschalen beliebig konzentrierbaren Lösungen sind dann kolorimetrisch scharf erfassbar. Dabei wird man, um Zeit und Verdruss zu ersparen, an Stelle der beim Erhitzen rasch verschleissenden Kölbchen aus borfreiem Glase solche aus dem zwar teureren, aber sehr viel widerstandsfähigeren *Quarz* anwenden. Als besonders zweckmässig seien hier Fraktionierkölbchen mit seitlich angeschmolzener und (zwecks Vermeidung des Ueberspritzens) stumpfwinklig gebogener Quarzröhre empfohlen.

Literatur

- 1) Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Bd. XXIX, S. 201—217 (1938).
- 2) Ebenda, S. 216—17.

Hiermit fand diese zweite Sitzung um 12 Uhr ihren Abschluss. Dreiviertel Stunden später trafen sich die Teilnehmer noch einmal beim gemeinsamen Mittagessen im Falken, um sich darnach in zwei Gruppen aufzuteilen, von welchen die eine unter der freundlichen Führung von Herrn Architekt Müller in einem Rundgang die zahlreichen architektonischen Schönheiten der malerischen Stadt mit ihrem so gut erhaltenen Gepräge besichtigte, während Herr Dr. Guyan, Konservator, der zweiten Gruppe die prächtigen Kunst- und andern Schätze des so reichhaltigen Museums Allerheiligen — ein wahres Kleinod der Stadt Schaffhausen — in lebenswürdiger Weise vor Augen führte.

So verflogen auch diese letzten, nach der wissenschaftlichen Arbeit dem künstlerischen Genuss in Freundeskreis gewidmeten Stunden fast wie im Traum, und schon sassen wir in dem uns heimwärts führenden Zuge, bereichert von all dem Gehörten und Gesehenen, und der gastfreundlichen Stadt am schönen Rhein ein letztes Lebewohl zunickend.

Der Sekretär: *J. Ruffy.*