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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 34 (1943)

Heft: 5-6

Rubrik: Bericht über die 55. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 17. und 18. September 1943 in Freiburg = Compte-rendu de la 55 Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 17 et 18 septembre 1943 à Fribourg

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 21.01.2026

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.– per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80
Suisse fr. 10.– par année. Prix des fascicules fr. 1.80

BAND XXXIV 1943 HEFT 5/6

BERICHT ÜBER DIE 55. JAHRESVERSAMMLUNG DER SCHWEIZERISCHEN GESELLSCHAFT FÜR ANALYTISCHE UND ANGEWANDTE CHEMIE

am 17. und 18. September 1943 in Freiburg

COMPTE-RENDU DE LA 55e ASSEMBLÉE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET APPLIQUÉE

les 17 et 18 septembre 1943 à Fribourg

(Aus Gründen der Platzersparnis wurde in diesem Bericht die Teilnehmerliste weggelassen. — Pour gagner de la place il a fallu supprimer dans ce compte-rendu la liste des participants.)

1. SITZUNG

Freitag, den 17. September 1943, 14.15 Uhr, im grossen Hörsaal der »Faculté des sciences« der Universität

Der Präsident, Prof. Dr. *Pallmann*, begrüsst die trotz der stets noch andauernden schweren Zeiten zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste, dankt Herrn Prof. *Chardonnens* für den freundlichst zur Verfügung gestellten Hörsaal und eröffnet die Versammlung, indem er Herrn Prof. Dr. *P. Wenger*, Genf, das Wort erteilt zu seinem Vortrag über:

L'évolution d'une science et la microchimie

Permettez-moi, en manière d'introduction d'entr'ouvrir une fenêtre sur le passé et de vous rappeler que le grand chimiste français, *Lavoisier*, montait sur l'échafaud il y a 150 ans, le 8 mai 1793, périssant victime de cette époque cruelle.

Ce grand savant, parce qu'il fut en quelque sorte le père de la chimie moderne, mérite l'hommage pieux de tous ceux qui, dans la mesure de leur force et de leur intelligence contribuent au développement de notre science. C'est en partie grâce à lui que la fin du 18e siècle fut une période héroïque pour la chimie; il fut l'un des 3 hommes qui, grâce à leur génie, ont ouvert la voie aux recherches et permis l'évolution des principes scientifiques.

Lavoisier, singulièrement, fait figure de novateur génial. Il anéantit toutes les imaginations dont la vanité des écoles philosophiques se berçaient depuis deux mille ans, tout comme il anéantit la fausse doctrine du «phlogistique» qu'une expérience incomplète avait suggérée à *Stahl* (Anspach 1660). *Lavoisier* dévoile toutes les harmonies de la nature tangible; il explique tous les phénomènes qui se passent à portée de la main ou du moins il dote la chimie d'un instrument qui vous permet d'en trouver vous-mêmes l'explication sans difficulté. Nul chimiste n'ignore aujourd'hui que pour la recherche de vraies théories, l'analyse rigoureuse des matières employées et produites dans les phénomènes, dont on veut l'explication, doit être faite; que toute la chimie expérimentale repose sur l'analyse et que la balance peut faire ou défaire des théories.

Et ce n'est pas seulement en chimie que *Lavoisier* est grand : lisez ses ouvrages sur les chaleurs spécifiques et sur la théorie de la combustion chez les animaux et les plantes, vous serez frappés de son esprit novateur et combien de nos jours encore, ses données peuvent servir de base à l'édifice moderne, à telle enseigne qu'un biologiste me disait l'autre jour : «mes deux plus grands maîtres sont *Lavoisier* et *Pasteur*».

Enfin, comment n'être point séduit quand à l'époque même où *Scheele* et *Priestley* qui, par ailleurs, furent remarquables, bégayaient leurs essais de théorie,

Lavoisier se levait en France et prononçait ces paroles si simples, mais si solennelles : «Le phlogistique n'existe pas ; l'air du feu, l'air déphlogistiqué est un corps simple.»

«C'est lui qui se combine avec les métaux que vous calcinez,

«C'est lui qui transforme le soufre, le phosphore, le charbon en acides,

«C'est lui qui constitue la partie active de l'être ; il alimente la flamme qui nous éclaire, le foyer qui nous chauffe,

«C'est lui qui, dans la respiration des animaux, change le sang veineux en sang artériel, en même temps qu'il développe la chaleur qui leur est propre.

«Il forme la partie essentielle de la croûte terrestre, de l'eau, des plantes et des animaux.

«Présent dans tous les phénomènes naturels il change constamment de combinaison.

«Dans cet être éternel, impérissable, qui peut changer de place, mais qui ne peut rien gagner ni rien perdre, que la balance poursuit et retrouve toujours le même, il faut voir l'image de la nature en général. Car toutes les espèces de matière partagent avec lui ces propriétés fondamentales et sont, comme lui, éternelles, impérissables ; elles peuvent changer de place, mais non de poids.» —

Certes la chimie analytique est issue des besoins de la pratique, certes on peut placer sa naissance aux temps des deux grands naturalistes, *Agricola* et *Biringuccio* (1500—1550), qui opéraient alors sur une quantité considérable de matière : quelques kilogs ; de même les procédés de *van Helmont* étaient métallurgiques ; mais si *Gay Lussac*, le fondateur de la volumétrie, si *Berzélius* ont pu travailler avec des quantités inférieures au gramme et avec précision et méthode, c'est à *Lavoisier* qu'ils le doivent. Enfin si de nos jours nous nous réjouissons des progrès de notre science dus en grande partie à la physico-chimie, n'oublions pas que cette dernière n'a pu évoluer qu'une fois la chimie établie dans son édifice moderne, et *Lavoisier* en fut le principal architecte.

Voilà pourquoi je voulais vous parler aujourd'hui sous l'égide de sa personnalité encore vivante dans nos esprits.

Alors que le 19e siècle établissait la chimie analytique classique, que de grands noms, tels que *Berzélius, Dumas, Rose, Frésenius* créaient des méthodes parfaites, techniquement parlant, mais constituant en somme, toujours des cas particuliers, on pouvait lire en 1894, dans la préface d'un petit livre d'*Ostwald* «. . . la chimie analytique qu'on laisse affublée des théories antiques, de tournures vieillies, d'habits démodés. Quand il s'agit d'analyses, on ne se fait nul scrupule de présenter les faits sous une forme qui était démodée, il y a 50 ans . . .» signe précurseur d'un progrès considérable dans les conceptions de l'analyse.

A ce moment, la physico-chimie, suffisamment développée elle-même, vient apporter son tribut (et quel tribut !) au développement tant souhaité de l'analyse chimique. Les chimistes spécialisés, dont les vœux et les regrets sont en quelque sorte résumés dans la préface d'*Ostwald*, se mettent à l'œuvre !

Et voici que cinquante ans ont passé encore depuis cette crise de croissance, et bien que nous soyons en pleine évolution, peut-être y aura-t-il intérêt à faire halte pour choisir l'un de ces domaines nouveaux, conséquence de cette évolution.

On peut envisager le rôle de la physico-chimie dans la chimie analytique, comme étant double, en somme : Grâce à l'étude des phénomènes et de leur mécanisme, une nouvelle expérimentation est créée et des techniques inconnues jusqu'ici voient le jour. C'est ainsi que l'on pourra se servir de propriétés électriques, optiques, thermiques pour identifier ou séparer les corps, on disposera des ressources de la potentiométrie, de la conductométrie, de la colorimétrie, de la spectro-photométrie, de la métallographie, pour ne citer que le plus important.

Mais les lois physico-chimiques permettent aussi d'expliquer les *réactions* de la chimie analytique classique, de fixer les conditions optima du *milieu* dans lequel on opère et enfin de faire appel à *de nouveaux réactifs* qui, augmentant la sensibilité et la spécificité des réactions, repoussent la limite des méthodes classiques de telle sorte que l'on est à même de créer une technique aussi bien quantitative que qualitative permettant de travailler sur quelques milligrammes de substance en atteignant une sensibilité de l'ordre de 1/100 et 1/1000 de gamma. —

Vous aurez l'occasion d'entendre un exposé d'un spécialiste éminent, notre collègue, Monsieur le Prof. *Flatt*, sur les richesses nouvelles apportées à notre science par la potentiométrie et la conductométrie ; permettez-moi donc d'envisager les techniques purement analytiques dans lesquelles le rôle novateur de la physico-chimie a permis l'établissement des conditions optima du milieu et des réactions, et je parlerai tout particulièrement du domaine de la microchimie, notre spécialité genevoise.

En fait, la microchimie ne comprend pas seulement l'analyse, mais aussi d'autres domaines qui cependant jouent un rôle très secondaire par rapport au domaine analytique, c'est pourquoi l'on confond souvent microchimie et analyse microchimique.

L'introduction de méthodes permettant des opérations chimiques avec de faibles quantités de substances constitue l'un des plus grands progrès de la technique moderne. Il suffit de songer à certains domaines dans lesquels ces méthodes apparaissent comme des nécessités, par exemple, pour l'investigation des hormones, des vitamines, pour les recherches toxicologiques, dans le domaine de la biologie ; les minéralogistes, les géologues, les archéologues eux-mêmes faisant souvent appel à nos laboratoires.

Quantitatif

Il est assez intéressant de se souvenir que les premiers essais de microtechnique sont déjà signalés dans la littérature de la seconde moitié du 19e siècle ; en 1903, *W. Nernst* et *Riesenfeld* font des déterminations de poids atomiques avec des prises de substance plus faibles que le milligramme. Ils utilisent pour les pesées un type de *microbalance* de torsion calibrée d'une façon empirique. En 1909, *F. Emich* et ses collaborateurs exécutent les premières microdéterminations du soufre et des halogènes dans les corps organiques. En 1911, les mêmes chimistes établissent une microméthode pour la détermination de l'azote par le principe de *Kjeldahl*. Ils se servent, eux, de la balance préconisée *par Nernst*, tandis que le chimiste *Donau* introduit *la balance Kullmann*, système encore actuel. C'est à la même époque que le Prof. *E. Pregl* institua les microdéterminations du carbone et de l'hydrogène. (Il en avait besoin pour ses recherches sur les acides galliques.) Il établit avec ses collaborateurs toute la technique organique, et de ce fait, on peut le considérer avec *Emich* comme les *fondateurs de la microchimie quantitative*.

Alors que la partie organique de cette discipline est arrivée au stade où l'on se voue au perfectionnement des méthodes établies, la partie inorganique demande encore, pour l'achèvement de l'édifice, de nombreuses pierres angulaires. Les chercheurs ont encore, devant eux, un vaste domaine où les investigations doivent être faites, compte tenu des progrès incessants de la polarographie, de la potentiométrie, de l'analyse spectrale. Le développement actuel de la microchimie quantitative ne permet pas encore de résoudre n'importe quel problème ; il manque encore, en particulier, de nombreuses méthodes de séparations. Cependant, nous aurions la possibilité de citer plusieurs exemples d'utilisation de méthodes établies, ainsi l'analyse d'un silicate. Dernièrement nous eûmes l'occasion d'appliquer cette technique à l'analyse d'une porcelaine chinoise du 18e siècle, ce qui a contribué à identifier la provenance de cette pièce très rare, sans, pour cela, la détériorer. On croit communément que les microméthodes sont surtout des méthodes rapides ; de là leur succès ; il est certain que dans de nombreux cas, la technique microchimique amène une économie de temps, néanmoins, très souvent, le but essentiel est d'arriver à un résultat précis avec de très petites quantités de substance, en établissant des conditions d'expérience particulièrement sûres.

Je m'en voudrais, enfin, de ne pas insister sur le fait que cette microchimie n'aurait pu voir le jour si l'application des théories des solutions n'avait point été faite dans le domaine de l'expérimentation ; la notion du pH, le produit de solubilité, le coefficient d'activité, la théorie des indicateurs et celles des acides et de l'hydrolyse ont permis l'établissement de conditions telles que l'utilisation de très petites quantités de substances a pu être envisagée. Nous verrons plus loin, enfin, que les phénomènes de coprécipitation et de post-précipitation s'expliquent en partie, tout au moins, par des actions catalytiques ou indirectes,

par l'adsorption ou encore la capillarité et que l'on peut, connaissant la cause, limiter à son strict minimum le facteur empirique, qui pendant si longtemps a retardé les progrès de l'analyse.

Sans se faire l'illusion que la microchimie peut dans tous les cas remplacer l'analyse classique on doit reconnaître qu'elle est entrée dans la technique industrielle par la grande porte : toutes les fabriques organiques importantes ont leur laboratoire microchimique, les instituts universitaires font appel à ces méthodes lorsqu'il s'agit de contrôler des recherches délicates ; les experts d'art ont un intérêt primordial à les utiliser afin de ne point détériorer les pièces rares ou historiques, enfin les biologistes et les chimistes physiologistes ne peuvent s'en passer ! Dans ce dernier domaine notamment, cela permet de disposer d'un laboratoire absolument propre et dans lequel chaque ustensile est strictement adapté à son utilisation. Malheureusement l'emploi de la balance est délicat, instrument très sensible à tout agent extérieur, elle nécessite un entretien spécial ; des conditions de température, de pureté d'air, d'humidité absolument constantes.

Qualitatif

Dans le domaine de la détection des corps, on constate, depuis son origine, que l'on peut faire remonter à *Agricola* (1494—1555), des améliorations remarquables. Les premiers germes de rajeunissement de la macroanalyse qualitative, qui pendant longtemps fut seule en cause, ont été l'identification des différentes substances sous le microscope au moyen de leur faciès cristallin. Dans ce domaine il est bon de retenir le nom de *Behrens* (1890, Delft) qui est le principal fondateur de la microcristalloscopie. Cette méthode dont l'instrument fondamental est le microscope a ouvert un champ d'investigation nouveau. Elle a cependant des inconvénients sérieux dont je rappellerai les 2 principaux : celui d'être très difficile d'exécution et celui de ne pas s'adapter à une systématique de l'analyse. Elle est cependant un excellent moyen d'identification et de contrôle après la séparation des éléments, les uns des autres.

Enfin, c'est seulement en 1923 que l'on voit surgir une nouvelle technique qui permet d'inaugurer, pour l'analyse qualitative, une microméthode simple, voir même semi-micro, très facilement réalisable. C'est en Europe centrale qu'il faut rechercher le berceau de cette technique à laquelle s'attachent les noms de *Feigl, Gutzeit, Dubsky, Komarowsky, Nieuwenburg, Delaby,* etc.

Cette méthode, qui cherche à repousser toujours davantage les limites de la sensibilité et de la spécificité des réactions, est basée sur l'application de réactifs appropriés utilisés dans de telles conditions que l'on puisse mettre en jeu des phénomènes particuliers tels que l'adsorption, la capillarité, l'induction, la catalyse.

Dans l'identification des corps, il n'est plus nécessaire de considérer le degré quantitatif de la transformation de la substance en une nouvelle combinaison. Une combinaison, même très partielle, suffit à condition qu'elle soit rapide et

qu'elle amène un produit de réaction facilement identifiable. Il n'est plus indispensable d'exiger les rapports stoechiométriques de la transformation et le degré de liberté accordé dans le choix des réactions applicables à la chimie analytique n'exige même pas que la substance à déterminer prenne part d'une façon perceptible à la transformation ; nous connaissons certains exemples où la substance à rechercher n'intervient que par son action catalytique qui augmente la vitesse d'une réaction particulièrement lente. *(Action d'un sel de mercure pour l'oxydation de l'aluminium.)*

Il en est de même dans le cas où la substance à identifier, grâce à une transformation, produit une deuxième réaction qui normalement n'aurait pas lieu (réaction induite). Ces réactions qui, dans l'analyse quantitative, constituent des manifestations secondaires, presque toujours indésirables, peuvent être les bienvenues pour reconnaître la mise en jeu de réactions primaires.

Enfin, dans les méthodes analytiques, il est très important d'avoir une grande liberté dans le choix des réactifs et du processus technique ; il ne faut pas cependant que des substances étrangères amènent quelque trouble par leur présence.

L'analyse à la touche fait donc emploi de transformations chimiques en vue d'atteindre la plus grande sensibilité et la plus grande sélectivité et en cela elle amène une réelle économie de temps et de matériel et par là même, elle possède une grande valeur dans le travail analytique.

Comme il a été dit la valeur d'une identification résulte de la *sensibilité* et de la plus ou moins grande précision ou *spécificité* de la réaction. Cependant nous ne pouvons pas qualifier une réaction de sensible, si sa limite de perceptibilité n'est pas petite aux grandes dilutions.

Bien que la base de chaque détermination analytique soit, dans la règle, la transformation chimique d'une substance, elle n'est cependant pas seule à établir la sensibilité ; il faut souvent prendre en considération le mode opératoire particulier à cette détermination ; dans le cas de l'analyse à la touche sur papier, on peut facilement enrichir un produit de réaction ou concentrer la substance à analyser en un endroit déterminé du papier. Cette dernière manière de faire est particulièrement importante en analyse, car elle est irréalisable, sans traitement spécial, lorsqu'on opère en éprouvette, sur des solutions homogènes. Une technique propre aux réactions à la touche, sur papier, amène une augmentation de la sensibilité.

Lors d'une détermination analytique où il se produit des combinaisons soit solubles, soit insolubles, il n'y a presque jamais de lien final direct entre la solubilité ou le produit des ions et la sensibilité. Bien plus, d'après *Böttger* on est obligé de modifier les conclusions tirées des constantes physiques que l'on vient de mentionner, *en tenant compte de la visibilité du produit de réaction* qui dépend de la valeur limite, du nombre et de la dimension des particules. Cette valeur doit être dépassée pour que l'œil de l'observateur puisse apprécier un changement au sein du mélange en réaction.

Exemple : hydroxyde de Magnésium : on peut encore identifier 0,24 γ de *Magnésium* dans 10 cc de liquide (dilution 1 : 4 $\times$ 250 000) par adjonction *de soude caustique et de p-nitrobenzène-azo-résorcine* si l'on concentre la combinaison d'adsorption colorée *à la surface de séparation : eau-chloroforme.*

Une identification très sensible de l'argent se fait au moyen de la p-diméthylaminobenzylidènerhodanine ; on peut, en effet, trouver l'argent grâce à un précipité rouge dans des solutions où il ne donne qu'un trouble à peine appréciable avec l'iodure de potassium ; il ne s'agit pas ici d'un sel d'argent de très faible solubilité, mais seulement de l'amélioration de la visibilité produite par la grande masse moléculaire du réactif. Ceci constitue l'une des aides les plus pratiques pour l'analyse à la touche.

En résumé, la possibilité d'un choix et d'un emploi rationnel de réactions diversement sensibles sera pour l'analyste entraîné d'une importance primordiale. Même si l'on ne veut pas qualifier d'hypersensible une réaction, faute de preuves suffisantes, il faut cependant donner toute attention aux considérations qui mettent en question la possibilité de découvrir de petites quantités de substances par voie purement chimique, comme cela est d'une certaine importance, par exemple, dans le problème biologique de la variation des formes et du métabolisme. Certains auteurs sont arrivés *(Brunschwig-Liebegang-Mayrhofer)* à la conclusion que les méthodes microchimiques actuelles ne peuvent pas collaborer d'une façon définitive à la solution de problèmes biologiques, étant donné leur trop faible sensibilité et leur localisation trop peu précise.

Je ne peux pas me rallier à l'opinion de ces chercheurs pour autant qu'il s'agit de la sensibilité des essais de substances inorganiques ; nous connaissons actuellement un nombre appréciable de déterminations très sensibles à l'aide de réactifs organiques variés qui décèlent jusqu'à 10^{-8} gr. au cc. ; ces derniers pourraient encore, par modification de leur structure (incorporation de nouveaux groupes atomiques) acquérir une augmentation de leur sensibilité. Enfin l'on se trouve actuellement en présence d'un fait de la plus haute importance pour la mise en œuvre de réactions extrêmement sensibles, à savoir : l'application analytique de réactions indirectes et de réactions catalytiques. Dans ce cas, les réactions induites ou catalysées constituent le moyen de détermination de l'inducteur ou du catalyseur. Des exemples montrent qu'il est possible, dans cette voie, de déceler de petites quantités de substances et ces réactions sont réalisables, soit par des réactions à la touche, soit par des réactions avec gouttes. Une autre application de réaction catalytique, totalement différente, est celle-ci : une réaction analytique déterminée, très lente, donc dépourvue d'intérêt, voit sa vitesse augmenter dans de telles proportions que la détermination devient possible ; dans ce cas, la catalyse n'est plus un moyen d'identification du catalyseur, mais c'est le catalyseur qui est un adjuvant de l'augmentation de la sensibilité d'une détermination. Je dois vous dire que le mécanisme de ces réactions n'est que partiellement éclairci. Cependant il a été possible de

les classer en divers groupes, compte-tenu de leur mécanisme. (Formation de complexes, formation de corps intermédiaires.)

Exemples : Comportement de l'acide chlorhydrique en présence de chlorure d'argent : *tandis que l'acide chlorhydrique dilué ne réagit que très lentement avec le bioxyde de manganèse, en dégageant du chlore, la réduction du MnO_2 se poursuit rapidement en présence de très petites quantités d'argent ; une recherche sensible de l'argent, d'après Feigl, repose sur ce phénomène.*

Cette activation est probablement en relation avec la formation d'un complexe d'addition : acide chlorhydrique -- chlorure d'argent.

Un exemple appartenant à la classe des catalyses à réactions intermédiaires est la réaction de l'iode avec l'azoture de sodium ; cette réaction normalement lente devient instantanée en présence de sulfure de carbone *(Feigl). Il se forme ici tout d'abord l'azidodithiocarbonate de sodium qui réagit avec l'iode avec régénération du sulfure de carbone* (dégagement d'azote).

$$2\ CS\ (SNa)\ N_3 + I_2 = 2\ CS_2 + 2\ NaI + 3N_2$$

peut servir à rechercher le soufre en liaison déterminée (soie artificielle).

Notons encore les réactions d'oxydation qui sont accélérées par les sels de certains métaux comme les sels de fer (II) (changement de valence de ces sels). Ainsi l'eau oxygénée est un oxydant plus énergique en présence de sels de fer bivalent (oxydation de l'acide tartrique à l'état d'acide dihydroxymaléïque en présence de fer (II) ou cuivre).

Selon certains auteurs, on peut complètement éliminer ainsi, en solution acide, *l'acide tartrique par chauffage avec l'eau oxygénée (16 %) en présence de sels de fer ou de cuivre ; cette réaction peut servir à la libération des ions aluminium, dans les solutions alumino-tartriques.*

Dans beaucoup de cas, la vitesse de réaction est augmentée par un processus apparamment indifférent qui se produit un peu avant ou en même temps que la réaction. On parle alors d'action *d'induction.* L'expression «réaction induite» est due à *F. Kessler* (1863) et fut reprise par d'autres.

Les auteurs ont établi des lois et un rapport, le *rapport d'induction* qui est exprimé par un nombre rationnel permettant, entre autres, de différencier les réactions d'induction et les réactions de catalyse ; pour ces dernières, en effet, ce facteur deviendrait pratiquement infini. —

Il s'en suit que souvent de petites quantités de substance fonctionnant comme inducteur, qui d'après la loi d'action de masse ne pourraient réagir que très lentement, acquièrent une action inductrice exceptionnellement grande.

Dans l'analyse qualitative, les réactions induites sont utilisées souvent avec profit. Ainsi, à la base de l'exaltation de la sensibilité, lors de la recherche du bismuth avec les stannites, on se trouve en présence d'une réaction induite, pour autant que l'on est en présence de sels de plomb. Il est connu que l'hydroxyde de bismuth réagit avec une solution alcaline de stannite en formant du bismuth

élémentaire. Les sels de plomb réagissent de même, seulement très lentement et après échauffement. Si l'on a les 2 ensemble cependant, la réduction des sels de plomb est accélérée par le bismuth.

Il faut pour cela des traces de ce dernier élément qui fonctionnent comme germes de cristallisation pour la séparation du plomb à l'état de métal.

La réaction induite du plomb peut servir d'excellent moyen pour la recherche des sels de bismuth (sensibilité augmentée 250 ×).

L'observation ancienne de *Frésenius* est en relation avec ce phénomène : la précipitation de l'antimoine élémentaire par le zinc est beaucoup plus rapide si l'on est en présence d'étain.

Dans un grand nombre de réactions de précipitation, on peut constater que des combinaisons qui seules réagissent lentement ou pas, le font avec le précipité ; ces coprécipitations sont désignées comme *précipitations induites*. Nous pouvons avoir identiquement des dissolutions induites. Il existe une certaine analogie formelle avec les réactions induites citées plus haut.

Dans ces précipitations on a, en effet, très souvent un ion commun entre le précipité pur et la substance entraînée, qui fonctionne comme activateur.

Il faut reconnaître que cette désignation est encore un nom commun exprimant différents processus tels que l'occlusion, l'adsorption, la formation de combinaisons chimiques, de mélanges isomorphes, solutions solides, cristaux mixtes et solutions colloïdales et très souvent il n'est guère possible de distinguer les uns des autres ces processus, ils se poursuivent simultanément ou les uns après les autres et dépendent de nombreuses conditions de précipitation ou de dissolution. *Feigl* admet comme probable la participation des forces de volume de même nature, comme pour les combinaisons de coordination. Bien qu'il soit désirable de connaître le processus de précipitation induite, il faut mettre au premier plan de l'intérêt analytique, l'action pratique de ces phénomènes. L'application restera donc encore quelque peu empirique.

Un exemple type est donné par la réaction des mercurithiocyanates : les mercurithiocyanates alcalins donnent avec le zinc un précipité blanc ; mais si l'on précipite ce cation, en présence de cobalt, on obtient un précipité bleu intense qui augmente notablement la perceptibilité.

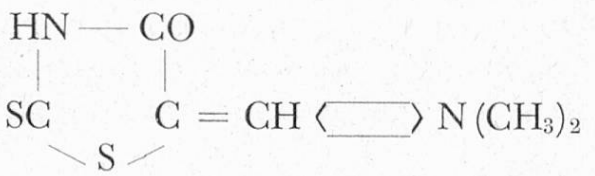
On rencontre beaucoup de précipitations induites chez les sulfures : le cadmium est entraîné par le sulfure cuivrique en solution fortement acide, il en est de même du zinc. Le sulfure mercurique (HgS) entraîne les sulfures de cuivre et de cadmium ; le sulfure ferreux peut précipiter dans une solution 3 N acide si l'on précipite le sulfure de cuivre. Le sulfure de zinc provoque une coprécipitation du manganèse, du cobalt, du nickel et du fer, en solution acétique, bien que les ions des métaux cités ne précipitent pas en solution acétique. Dans ces cas, il faut prévoir la formation de polymères qui n'ont plus les mêmes propriétés que les sulfures simples, produits qui varient suivant les conditions de précipitation, et les études de nombreux auteurs ont montré notamment des variations très grandes dans les produits de solubilité. (Sulfure de zinc par ex.) Pour la

recherche d'une explication des processus partiels qui sont à la base des précipitations induites indirectes nous signalons les recherches de *Kolthoff* qui admet que la précipitation du sulfure de zinc par le sulfure de cuivre et le sulfure de mercure n'est pas une coprécipitation mais une post-précipitation, grâce à l'hydrogène sulfuré adsorbé par le précipité primaire (action de surface). Les exemples de solubilité induite sont beaucoup moins fréquents que ceux de précipitation. Nous pouvons citer le cas du sulfure de mercure qui précipite en même temps que le sulfure stannique : dans ces conditions, non seulement l'étain passe à l'état de sulfosel ($(NH_4)_2 Sn S_3$) par digestion dans le sulfure d'ammonium, mais des quantités appréciables de sulfure de mercure se dissolvent bien que seul ou en présence d'autres sulfures, il soit complètement insoluble.

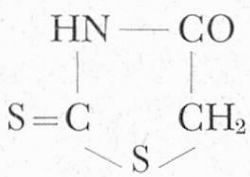
La solubilité anormale des métaux nobles dans les acides montre une action spécifique de certaines substances : ainsi le rhodium compact est rigoureusement insoluble dans les acides ; allié au cuivre ou au platine, il est soluble dans l'eau régale ; allié au bismuth dans la proportion de 1 : 20, il est totalement soluble même dans l'acide nitrique à 50 %. S'il est allié à l'argent ou à l'or, il reste complètement inattaqué. [Alliage platine argent soluble dans l'acide nitrique, permettant l'analyse des métaux précieux (autre action sur certains alliages — fer, chrome — ferrochrome).] Je rappelle que les investigations dans l'étude de ces phénomènes ont permis de fixer les conditions théoriques de nombreux dosages et séparations.

Nous avons envisagé les phénomènes de catalyse et d'induction à propos de l'augmentation de la sensibilité des réactions.

J'aurais pu tout aussi bien vous signaler la formation de complexes pour augmenter la sensibilité. En effet, les combinaisons organiques ont pris ces dernières années une importance toujours plus grande, comme réactifs dans l'analyse inorganique. Il existe certains principes de classification d'après la structure des produits de transformation et quelques lignes directrices pour expliquer l'action particulière de certains groupes d'atomes qui permettent une recherche logique de nouveaux réactifs et une amélioration de ceux qui sont connus. Ainsi, dans les composés organiques, on a remarqué que très souvent un groupe d'atomes est spécifique pour un élément donné ($-N = \underset{|}{C} - \underset{|}{C} = NOH$ pour le nickel) et que cette spécificité subsiste malgré différents changements dans la molécule. On a la possibilité d'influencer favorablement l'emploi du réactif par l'introduction soit de groupes auxochromes, soit de groupes favorisant la solubilité ou de groupes alourdissant la molécule. Ex.: la condensation facile de la rhodanine avec le «p-diméthylaminobenzylidène».



rhodanine



On aborde ainsi le deuxième facteur de notre nouvelle technique, soit la *sélectivité*. Comme dans la majorité des cas, il est rare que l'on se trouve en présence d'une substance pure, il n'est pas admissible de fixer la valeur d'une détermination uniquement d'après la sensibilité ; il faut chercher, en effet, des réactifs qui affectent le plus petit nombre possible de substances ; nous distinguerons alors (Commiss. Intern. des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux) entre réactions spécifiques et réactions sélectives, spécifique : permettant l'identification d'une seule substance et sélectif : l'identification d'un nombre relativement restreint de corps. Ces dernières sont en assez grand nombre, tandis que les premières sont encore en nombre très restreint. C'est, comme je le disais tout à l'heure, parmi les combinaisons organiques qu'il faudra chercher encore les réactifs spécifiques. On peut en outre rendre spécifiques ou sélectives des réactions en utilisant des procédés de détermination comme les réactions catalytiques induites, ou lorsque l'on réussit à rendre inactifs des partenaires en solution qui pourraient donner des réactions semblables : un exemple montrant qu'un réactif non spécifique peut être limité dans son action ; les thiocyanates réagissent, comme on le sait, en solution acide aussi bien avec les sels de fer (III) qu'avec les sels de cobalt, par formation de thiocyanates doubles solubles, rouges et bleus. La détermination sensible du cobalt par les thiocyanates ne pourrait donc pas être réalisée en présence de sels de fer. Cependant par adjonction d'un fluorure alcalin, ou d'acide phosphorique sirupeux, on peut diminuer dans une telle mesure la concentration des ions ferriques, par formation d'un complexe, que le produit ionique du thiosulfate ferrique n'est pas atteint et qu'on peut identifier normalement le cobalt en présence des sels de fer. Cet exemple de réaction masquée est d'une importance primordiale. On a aussi le moyen de créer le milieu approprié, dans lequel un réactif non spécifique présente une action univoque. On peut actuellement faire un choix méthodique des moyens de masquer, et l'analyse à la touche en a déjà de nombreuses applications pratiques. On peut arriver à localiser dans des zones différentes et par séparation capillaire les constituants d'une solution ; ces zones permettant une identification particulière de chacun des constituants du mélange en employant le même réactif pour tous. (Identification des acides cyanogénés avec le chlorure ferrique et le sulfate ferreux.) On pourrait également procéder, comme dans l'analyse classique, par séparation de groupes ; dans certains cas généraux, il faut, en effet, s'y résoudre, mais lorsqu'on travaille, à la touche, sur papier, on peut remplacer ce filtrage en procédant au bloquage de l'ion gênant sous forme d'un précipité. Voici un exemple : l'aluminium donne avec l'alizarine des laques colorées, le fer, le chrome, l'uranium et le manganèse le font aussi. Or, l'Al ne donne pas de combinaison insoluble avec le ferrocyanure de potassium, tandis que les autres cations énumérés forment des précipités. On procède comme suit : sur un papier-filtre, imprégné de ferrocyanure, on laisse tomber une goutte de la solution à examiner; il se forme une tache centrale composée de ferrocyanures insolubles.

Tandis que la solution contenant l'ion aluminium continue de s'étendre par capillarité formant un anneau, il suffira de toucher ce dernier avec une goutte de solution alcoolique d'alizarine puis d'exposer le papier aux vapeurs d'ammoniaque pour voir apparaître l'auréole rouge caractéristique de l'aluminium.

On pourrait encore envisager comme moyen technique d'augmentation de la spécificité les phénomènes oxydo-réducteurs, ou encore les propriétés caractéristiques du papier-filtre lorsque l'on opère dans l'analyse à la touche et qui permettent des précipitations fractionnées ou encore la séparation capillaire des ions. Ainsi, l'acide rubéanique permet d'identifier le nickel à côté du cobalt et du cuivre qui cependant réagissent avec ce corps parce que le nickel par voie capillaire se concentrera à la périphérie de la tache et l'on pourra ainsi faire une touche caractéristique. De même par formation de zônes concentriques, lorsque la vitesse de réaction est variable. C'est ainsi que l'on peut rechercher les acides cyanogénés avec le chlorure ferrique et le sulfate ferreux.

L'analyse qualitative à la touche emploie toujours des procédés dont la sensibilité permet d'arriver à une solution du problème posé avec de très petites quantités de substance. Les réactions se font dans la règle avec une goutte de solution à analyser, soit sur des supports imperméables (plaques, verres de montres) soit sur papier-filtre, et nous venons de voir les avantages énormes de ce dernier objet. Ce papier n'est pas encollé et possède grâce à son système complexe de capillaires pressés les uns contre les autres, une forte capacité d'absorption des liquides. Il est évident que ces propriétés dépendent de la nature des matières employées pour la fabrication ; fibres courtes, fibres longues, etc. Il se produit un phénomène de diffusion dans le papier lors de l'ascension et de l'étalement capillaire du liquide dans celui-ci, et nous devons tenir compte des processus spéciaux qui se passent aux surfaces de séparation des différentes phases. Les changements de concentration importent le plus, au point de vue analytique. Ils peuvent se produire sous l'influence des forces qui se manifestent aux surfaces de contact. Il nous faudra donc envisager la notion de tension superficielle, l'énergie superficielle qui se manifeste par le fait que de petites quantités de liquide tendent à prendre la forme sphérique, et il faudra tenir compte des substances capables d'augmenter ou d'abaisser la tension aux surfaces de contact. Tous ces phénomènes peuvent être formulés mathématiquement et dépendent de la physicochimie. D'autre part, une adsorption se manifeste en général comme une augmentation de la concentration à la surface de contact, et des forces chimiques de liaison de la nature de celles qui agissent à la formation de complexe y jouent un rôle essentiel, et nous devons tenir compte de ces phénomènes de diffusion et d'adsorption lorsque nous faisons des réactions à la touche sur papier.

Lorsqu'il s'agira d'une résolution systématique des analyses, les manipulations à effectuer seront de deux genres : d'une part, isoler et éliminer les ions ; d'autre part effectuer leur caractérisation. Dans le premier cas les modes opératoires relèvent de ceux de la chimie classique. On doit cependant constater que

pour la séparation des précipités notamment, on peut employer la centrifugation qui permettra pour de petites quantités un travail beaucoup plus rapide. Pour la caractérisation je rappelle encore qu'elle se fait en petits tubes à essais, soit dans un godet, soit sur papier. Enfin on aura parfois recours au microscope. Nous sommes étonnés aujourd'hui de voir combien ces réactions ont trouvé déjà d'utilisations pratiques, soit dans le domaine métallurgique (détermination de l'Ag dans les monnaies, analyse des alliages), soit dans le domaine des produits pharmaceutiques ou des denrées alimentaires (recherche des traces de cuivre), soit encore dans le domaine des arts comme nous le disions tout à l'heure, tableaux, objets d'art, etc., fabrication du papier, vérification des produits pharmaceutiques.

Mesdames et Messieurs, me voici arrivé à la fin de mon exposé. Je souhaite que ces méthodes micro — qui constituent une partie très importante de la chimie analytique moderne — aient défilé devant vos yeux d'une façon suffisamment claire pour vous donner le goût de les appliquer. Cependant, il faut toujours garder un certain équilibre dans l'enthousiasme que l'on peut éprouver pour les choses nouvelles ; et ce serait, certes, faire preuve d'ingratitude vis-à-vis de l'analyse classique que de vouloir, comme certains auteurs, condamner sans appel les méthodes qui ont rendu et qui rendent encore d'inestimables services. Envisageons plutôt ces domaines nouveaux comme les sentiers permettant à l'ascensionniste d'atteindre plus rapidement les hauteurs convoitées, mais n'oublions pas que la large route, malgré ses méandres, peut souvent aussi nous conduire au sommet.

Der sehr elegante und viel Interessantes bietende Vortrag wird vom Vorsitzenden bestens verdankt. Anschliessend wird der *»Geschäftliche Teil«* in Angriff genommen.

Jahresbericht des Präsidenten 1942–1943

Hochgeehrte Versammlung, werte Gäste und liebe Kollegen !

Vor 17 Jahren — im Mai 1926 — tagten wir in Freiburg. Die Neubelebung des Vereins stand auf der Tagesordnung. Die Belebungsanstrengungen sind wohl geraten. Emsige Arbeit in den Kommissionen, neuer Zuzug aktiver Mitglieder und die breite Basis der behandelten Geschäfte zeugen davon. Die damals in Freiburg diskutierte Umbenennung des Vereins in »Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie« unterblieb bis zur letzten Jahresversammlung in Schaffhausen. Heute treten wir erstmals mit neuem Titel in Frei-

burg an. Nur die äussere Gewandung hat sich geändert; der alte bewährte Geist, die Schaffenslust und die freundschaftliche Atmosphäre der Zusammenarbeit sind geblieben.

Ich heisse Sie im Auftrag des Vorstandes zu unserer 55. Jahresversammlung herzlich willkommen.

Herrn Kantonschemiker Dr. *Burdel* und seinen Helfern sind wir für die Vorbereitungsarbeiten für diese Freiburger Tagung sehr dankbar. Ebenso sind wir den Universitätsbehörden und der Direktion der landwirtschaftlichen Schule Grangeneuve für die Gastfreundschaft zu grossem Dank verpflichtet.

1. Das Protokoll der letzten Jahresversammlung

Dem Vorstand wurden bisher keine Einwände gegen das Ihnen in den »Mitteilungen« Bd. *34*, Heft 1—2, 1943 zugestellte Protokoll bekannt. Falls sich aus der heutigen Versammlung keine Bemerkungen dazu ergeben, so erhält das Protokoll die Genehmigung der 55. Jahresversammlung.

Wir danken unserem Aktuar, Herrn dipl. ing. chem. *J. Ruffy* für die bewährte Schriftführung.

Wir hoffen, dass mit der Zeit der Druck des Protokolls etwas rascher der Versammlung folgen kann.

2. Mitgliederbestand

Der *Mitgliederzuwachs* hielt auch im vergangenen Berichtsjahr an. Fünfzehn neue Einzelmitglieder und sieben neue Firmenmitglieder dürfen wir unter uns willkommen heissen; wir bitten diese Neumitglieder tatkräftig mitzuarbeiten.

a) Als neue *Einzelmitglieder* nennen wir die Herren:

F. Bachmann, dipl. ing. agr., Eidg. Landw.Versuchsanstalt, Zürich-Oerlikon
Dr. *K. Escher,* Alimentana AG., Kempttal
O. Goetz, dipl. ing. agr., Unipektin AG., Zürich
Dr. *Kaelin-Bossard,* Kleinriehenstrasse 96, Basel
Dr. *M. Robbe,* 6 rue Carteret, Genève
Dr. *J. Roggo,* Directeur de l'Institut d'Hygiene et de Bactériologie, Fribourg
Dr. *Seebach,* in Firma Knoll & Co., Liestal
Prof. Dr. *R. Signer,* Chem. Institut der Universität, Bern
A. Schürch, dipl. ing. agr., Assistent am Institut für Haustierernährung, ETH., Zürich
Dr. *P. Urech,* Chefchemiker der Aluminiumwerke AG., Neuhausen
G. Weder, dipl. ing. chem., EMPA., St.Gallen
F. Wilhelm, Chemiker, Eidg. Versuchsanstalt, Wädenswil
H. Siegrist, dipl. rer. nat., Chemiker des Schweiz. Obstverbandes, Sonnmattstrasse 8, Wädenswil
Dr. *H. Hösli,* in Firma Unipektin AG., Bischofszell
André Cevey, Laboratoire de Cornavin, Genf (4 bis rue Fendt)

b) Als *Firmenmitglieder* sind neu in unsere Gesellschaft aufgenommen:

Galactina & Biomalz AG., Belp
Monakos AG., Nahrungsmittel, Bern 18
Institut agricole de Grangeneuve (M. Chardonnens, Directeur)
Laiterie centrale de Fribourg (M. Eggertswyler, Directeur)
Fabrique de produits alimentaires «Dyna», Fribourg (M. Dr. Blancpain)
Fabrique de Chocolat et de produits alimentaires «de Villars» SA., Fribourg
Brasserie du Cardinal, Fribourg

Die Firmenmitglieder: *Aktienbrauerei Basel* und *Kohlensäurewerk Wildegg AG.* melden uns ihren Austritt an.

Der Tod entriss uns im verflossenen Jahr 4 Mitglieder und Kollegen:

Herrn alt Bundesrat *Ernest Chuard*, Lausanne
Herrn Prof. Dr. *J. U. Werder*, Bern
Herrn Prof. Dr. *Duboux*, Lausanne
Herrn Ing. chem. *Paccaud*, Lausanne

Am 9. November 1942 entschlief in Lausanne unser Ehrenmitglied Herr alt Bundesrat *Ernest Chuard*. Lassen Sie mich nur die Meilensteine am Rande dieses reichen Lebens andeuten:

Der im 86. Lebensjahr verstorbene Magistrat und Wissenschafter kam am 31. Juli 1857 im kleinen Waadtländer Dorf Corcelles près Payerne zur Welt. Sein Vater war Infanterie-Instruktor der 1. Division, Conseiller d'Etat und langjähriger Präfekt des Distriktes Payerne.

Ernest Chuard, der rotbemützte »Helveter«, studierte Chemie an der Ecole d'ingénieur in Lausanne und später an der Universität Würzburg. Von 1884 an unterrichtete der junge Chemiker an der damaligen kantonalen landwirtschaftlichen Schule Champs de l'Air, deren Direktion er 1911 übernahm. In der Zwischenzeit war er Chemiedozent an der Lausanner Akademie, bald Vorstand der chemischen Laboratorien der Station viticole de Lausanne. Am 24. Mai 1904 wurde er Direktor der gesamten Versuchsanstalt.

Die sachkundige und initiative Persönlichkeit war seinerzeit Präsident zahlreicher landwirtschaftlicher Verbände:

de la Société vaudoise d'agriculture et de viticulture,
de la Fédération des sociétés d'agriculture de la Suisse romande,
de la Fédération laitière vaudoise-fribourgeoise.

Dem Schweiz. Schulrat diente er als Mitglied. Dem Schweiz. Bauernverband gehörte er als Delegierter an und den Eidgenössischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten widmete er seine Kenntnisse als Aufsichtsmitglied. Als Professor der Chemie an der Universität Lausanne vermittelte er der akademischen Jugend sein reiches Wissen. Zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Boden- und

Düngeranalytik, der Wasserchemie, der Phytochemie, Gärungsphysiologie, Weinchemie usw. machten ihn als Wissenschafter bekannt. 28 Jahre lang diente der Verblichene dem Unterricht und der Forschung.

Vom Vater her rührte wohl seine Neigung zur Politik. Die Sprossen seiner politischen Laufbahn erklomm er konsequent bis zum höchsten, von der Eidgenossenschaft zu vergebenden Amt.

Der Lausanner Gemeinderat *Chuard* wurde 1907 Nationalrat; 1908 kam er als Delegierter der Stadt Lausanne in das kantonale Parlament. 1912 war er bereits Conseiller d'Etat des Kantons Waadt. Als Nachfolger von Bundesrat *Décoppet* sel. wurde *Ernest Chuard* am 11. Dezember 1919 Bundesrat, wo das Departement des Innern in ihm den bewährten, überlegenen Steuermann fand. Es überschreitet den Rahmen unseres Nachrufes, all die grosse und erfolgreiche Arbeit anzuführen, die Bundesrat *Chuard* für unser Land vollbrachte.

1924 war der Verstorbene Bundespräsident. 9 Jahre seines Wirkens widmete er seinem hohen, verantwortungsvollen Amt. 1928 zog er sich zurück, um als rüstiger Privatmann sich um tausend Dinge des öffentlichen und geistigen Lebens zu interessieren.

Am 2. Februar 1943 vollendete sich das irdische Leben unseres verehrten Prof. Dr. *Joh. Ulrich Werder* (geb. am 21. Oktober 1870). Eng war der Kontakt zwischen unserer Gesellschaft und dem Verblichenen, viele unter uns trauern um den Freund, alle beklagen den Verlust der kompetenten, überlegenen Persönlichkeit auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie und -gesetzgebung. Ein gediegener und ausgeglichener lieber Kollege ist von uns geschieden, gross sind seine Verdienste um unseren Verein.

3 Etappen haben sich in seinem reifen Leben abgehoben: *Die erste Etappe* war die der Assistenten- und Adjunktenzeit in Zürich und St.Gallen. Sie umfasst die Jahre 1893—1904. Zwei Jahre blieb *Werder* Assistent beim Organiker Prof. *Abeljanz* an der Universität Zürich. Beinahe 10 Jahre weilte er als Assistent und Adjunkt am kantonalen Laboratorium St.Gallen. Hier betrat er erstmals das Gebiet der Lebensmittelchemie, dessen Meister er wurde.

Die zweite Etappe der *Werder*'schen Laufbahn spielte sich in Aarau ab. Die Aarestadt wurde über 20 Jahre seine zweite Heimat. Als Hauptlehrer für Chemie berief ihn die Kantonsschule 1904. Nebenamtlich beschäftigte er sich als Sachverständiger für die kantonale Lebensmittelkontrolle. Nach der Annahme des Bundesgesetzes betr. den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen im Jahre 1905 richtete sich *Werder* nun hauptamtlich das kantonale chemische Laboratorium ein. Im damals gegründeten Verband der Kantons- und Stadtchemiker spielte er eine führende Rolle; 10 Jahre lang war er dessen Präsident.

In der *dritten und kennzeichnendsten Etappe* stand unser Freund an der Spitze der Eidg. Lebensmittelkontrolle am Eidg. Gesundheitsamt. 1924 erfolgte die Berufung. Wir alle entsinnen uns seiner Tätigkeit in diesem Amt. Reiches

wissenschaftliches Wirken, stupendes Organisationstalent und elegante und klare Formulierung der Verordnungstexte und über all dem grosses Verständnis für die Wirtschaft machten *Werder* zum überragenden Chef der Lebensmittelkontrolle.

Prof. *Werder* war kein übersteilter Spezialist, er beackerte das ganze weite Feld der Lebensmittelchemie und wagte sich nach seinem vor zwei Jahren erfolgten Rücktritt vom Amt mit beinahe jugendlichem Elan an das schwierige Problem der Getreide-Eiweisse.

Die schweizerische Lebensmittelverordnung verdankt *Werder* zum grossen Teil den folgerichtigen Ausbau und die klare, logische Fassung. Die grossen Revisionen 1926 und 1936 erfolgten in erster Linie auf seine Initiative hin. Die 4. Auflage des gründlich revidierten Schweiz. Lebensmittelbuches erschien unter seiner Leitung.

Zahlreiche Ehrungen wurden dem verdienten Meister der Lebensmittelchemie, -kontrolle und -verordnung zuteil: Unser Verein ehrte sich selbst, indem er *Werder* zum Ehrenmitglied machte und ihm später die goldene Medaille überreichte. Die Société d'Experts-Chimistes de France banden ihn als korrespondierendes Mitglied enger an sich; der Verein Deutscher Lebensmittelchemiker fand *Werder* der Josef-König-Gedenkmünze würdig. Vom Office International du Vin in Paris erhielt er die bronzene Medaille.

Der Verband der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz liess die Werder'sche Büste zu seinem 70. Geburtstag in Bronze künstlerisch gestalten. Dieser Verband schuf, unterstützt von wirtschaftlichen Verbänden, den Prof. *Werder*-Fonds, aus dem alljährlich die besten Leistungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie geehrt werden sollen.

Der Berner Universität diente *Werder* als gerne gehörter Dozent für Lebensmittelchemie, der wirklich aus dem Vollen schöpfen konnte.

Als Oberst der Verpflegungstruppen und langjähriger Kriegskommissär der alten 4. Division leistete er unserer Armee grosse Dienste. Er wurde Ehrenmitglied der Schweiz. Verwaltungsoffizier-Gesellschaft.

Johann Ulrich Werder, Du lebst in unserer Erinnerung weiter als der überragende Meister der Lebensmittelchemie, als der grosse Organisator! Du bleibst uns unvergessen durch Deine vornehme Haltung und Deine Kollegialität!

Am 13. August 1943 verschied unerwartet unser langjähriges Mitglied Prof. Dr. *Marcel Duboux* in Lausanne. Erst 60 jährig wurde er von seinem Amt vom Tode weggeholt.

Nach seinen Studien als Chemiker verblieb *Marcel Duboux* zunächst als Assistent am physikalisch-chemischen Institut der Universität Lausanne. 1909 verpflichtete er sich als Mitarbeiter dem kantonalen chemischen Laboratorium, bereits ein Jahr später siedelte er wiederum an die Universität Lausanne über, um sich rein wissenschaftlichen Arbeiten zu widmen. Ein Studienjahr verbrachte

er dann an der Sorbonne. *Duboux* habilitierte sich 1910 in Lausanne. 1918 wurde ihm der Lehrstuhl für physikalische Chemie und Elektrochemie übergeben.

Zahlreich sind die physikalisch-chemischen Arbeiten, die aus seinem Institut hervorgingen und die für die Seriösität seiner Forschung zeugen. Zahlreiche Arbeiten beschlagen die physikalisch-chemische Analyse des Weines. Darin war er anerkannter Fachmann.

Der frühe Hinschied dieses ausgezeichneten Wissenschafters und akademischen Lehrers bedeutet für seine Hochschule einen grossen Verlust. Wir verlieren ein verdientes Mitglied.

In Ing. chem. *Paul Paccaud* verlieren wir ebenfalls ein treues Mitglied unserer Gesellschaft. Am 3. Oktober 1942 entschlief er im 77. Altersjahr.

Nach Studien in Lausanne machte der junge Ingenieur einen Forschungsaufenthalt am Institut Pasteur in Paris. Nach Lausanne zurückgekehrt, eröffnete er privat ein bakteriologisches Laboratorium. Während kurzer Zeit hatte er dann die Direktion der Grande Brasserie Beauregard in Lausanne inne Im Jahre 1904 verliess der nun Verblichene die Privatwirtschaft, um als Chemiker dem kantonalen Laboratorium zu dienen.

Von 1909 bis zu seinem Rücktritt 1927 war er als kantonaler Lebensmittelinspektor tätig.

Unsere 4 Kollegen sind nun nach arbeitsreichem Leben in die Ewigkeit eingegangen. Erheben wir uns zu ihrer Ehrung von den Sitzen und bewahren wir ihnen ein gutes Andenken!

Der Mitgliederbestand unserer Gesellschaft zeigt im Vergleich zu den Vorjahren ein stetiges Anwachsen:

	1940	1942	1943
Ehrenmitglieder	13	11	9
Einzelmitglieder	145	154	167
Firmenmitglieder	62	68	73
Total	220	233	249

Wir appellieren an unsere Kollegen, dafür besorgt zu sein, dass junge Kräfte unserer Gesellschaft zugeführt werden. Unsere Gesellschaft will die »ewige Jugend« besitzen und tatkräftig neue Aufgaben anpacken und lösen. Wir brauchen die Erfahrung unserer Alten und die Stosskraft unserer Jungen!

3. Bekanntgabe der Freimitglieder unserer Gesellschaft

Art. 2 der neuen Statuten stellt unter § 3 Absatz c fest, dass nach 35 jähriger Zugehörigkeit zur Gesellschaft Einzelmitglieder zu Freimitgliedern ernannt

werden. Diese Ernennung soll ein Zeichen des Dankes sein für die treue Verbundenheit mit unserer Gesellschaft. Wir haben die grosse Freude, folgende 18 Freimitglieder bekannt zu geben:

Herr Apotheker *E. Addor*, Av. Béthusy 66, Lausanne	37 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Arbenz*, Eidg. Lebensmittelinspektor, Bern	38 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Bakke*, Conseiller commercial de la Légation de Norvège, Bern	41 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Balavoine*, Chimiste cantonal, Genève	38 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Bissegger*, Kantonschemiker, Solothurn	36 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Jos. Gyr*, Basel	37 Jahre Mitglied
Herr Dr. *W. Habel*, Genève	40 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Lahrmann*, Zürich	37 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Philippe*, Kantonschemiker, Frauenfeld	42 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Rieter*, alt Stadtchemiker, Zürich	51 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Schenk*, Kant. Lebensmittelinspektor, Thun	35 Jahre Mitglied
Herr Dr. h. c. *Siegfried*, Zofingen	41 Jahre Mitglied
Herr Prof. Dr. *W. D. Treadwell*, ETH., Zürich	41 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Valencien*, alt Kantonschemiker, Genf	37 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Verda*, alt Kantonschemiker, Lugano	41 Jahre Mitglied
Herr Dr. *de Wyttenbach*, La Tour-de-Peilz	36 Jahre Mitglied
Herr Dr. *Zurbriggen*, alt Kantonschemiker, Sitten	35 Jahre Mitglied

Unser verehrtes Ehrenmitglied Herr *Evéquoz*, alt Kantonschemiker, in Fribourg, ist seit 50 Jahren Mitglied unserer Gesellschaft.

Den beiden Jubilaren
Dr. *Rieter* in Zürich und
A. Evéquoz in Fribourg, die beide seit über 50 Jahren unserer Gesellschaft angehören, spreche ich im Namen der Jahresversammlung den herzlichsten Dank für ihre treue Zugehörigkeit aus und verbinde diesen Dank mit unseren besten Wünschen für ihr Wohlergehen.

Den genannten Freimitgliedern werden nach der Jahresversammlung die Urkunden zugestellt. Sollten wir beim mühsamen Durchsehen der alten Vereinsakten ein weiteres Altmitglied übersehen haben, so bitten wir um Entschuldigung und baldmöglichste Mitteilung.

4. Dankadresse an Herrn Prof. Dr. Fichter, Basel

Anfangs 1943 vollendete unsere »Helvetica chimica acta« das 25. Jahr ihres Bestehens. Als Mitbegründer und redaktioneller Leiter dieser international angesehenen chemischen Schweizer Zeitschrift verdiente unser liebes Ehrenmitglied Herr Prof. Dr. *Fichter* in Basel einen Spezialdank. Unsere Gesellschaft unterzeichnete daher das Dankesschreiben, das in Bd. *26* (1. Heft) an Herrn Prof. *Fichter* gerichtet wurde. Mitunterzeichnete waren:

das Redaktionskomitee der H. C. A.,
der Vorstand der Schweiz. Chem. Gesellschaft,
der Vorstand der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie,
der Präsident des Conseil de la chimie suisse.

5. Laufende Vereinsgeschäfte

Im Berichtsjahr fanden wieder 2 Vorstandssitzungen zur Erledigung grösserer Geschäfte statt. Die erste Sitzung fand am 27. März 1943 in Bern statt, die zweite heute vor der Eröffnung der Jahresversammlung.

Der Grossteil der Geschäfte konnte brieflich oder telefonisch erledigt werden. Als wichtige Traktanden wurden seinerzeit behandelt:

a) Neuanalyse schweizerischer Heilwässer, über die Sie der Vorsitzende bereits an der Jahresversammlung in Schaffhausen erstmals orientierte, und über deren Stand Sie Herr Kollege *Högl* anschliessend orientieren wird;

b) die Drucklegung des Methodenbuches zur Untersuchung der Seifen und Waschmittel wurde anlässlich der letzten Jahresversammlung in Schaffhausen grundsätzlich beschlossen.

Mitte Februar 1943 erhielt der Vorsitzende das bereinigte Manuskript der Seifenkommission. Die Verhandlungen mit der Eidg. Drucksachenzentrale zogen sich etwas in die Länge, sodass Ihnen heute erst die Umbruchkorrektur vorgelegt werden kann. Zwischen dem Verlag *Hans Huber* in Bern und unserer Gesellschaft als Herausgeberin wurde ein Verlagsvertrag aufgestellt, der Interessenten gerne zur Einsichtnahme zur Verfügung gestellt wird.

An der Jahresversammlung in Schaffhausen wurde der Wunsch geäussert, man möchte dem neuen Methodenbuch möglichst verbindlichen Charakter geben. Der Verband Schweiz. Seifenfabrikanten anerkennt die darin enthaltenen Definitionen und Anforderungen (Beschluss vom 18. September 1942). Die Eidg. Materialprüfungsanstalt St.Gallen betrachtet diese Methoden als offizielle und wird sie deshalb anwenden. (Schreiben vom 8. April 1943.) Der Verband der Kantonschemiker beschloss in seiner heutigen Sitzung ebenfalls die Verbindlichkeit der neu vereinigten Methoden und Definitionen für seine Mitglieder. Diese Erklärungen werden im Vorwort der Publikation zusammengestellt.

Im Verlaufe des Herbstes wird das Methodenbuch im Buchhandel erscheinen, der Preis ist auf Fr. 2.80 angesetzt worden. Der Verband Schweiz. Seifenfabrikanten sicherte uns an die Drucklegung in verdankenswerter Weise 50 % der Kosten zu.

Ich danke im Namen unserer Gesellschaft an dieser Stelle noch einmal den Mitgliedern der Seifenkommission:

Herrn Dr. *Sturm*, Zürich, Kommissionsvorsitzender
Herrn Dr. *v. Fellenberg*, Bern
Herrn Dr. *Jaag*, Biel

Herrn Dr. *E. Iselin,* Basel
Herrn dipl. ing. chem. *Jungkunz,* Basel
Herrn Dr. *Pritzker,* Basel
Herrn Dr. *Thomann,* Bern
Herrn Dr. *R. Viollier,* Basel
Herrn dipl. ing. chem. *Weder,* St.Gallen

für die grosse und nützliche Arbeit.

c) Die Ersatzlebensmittelkommission hat stets eine Fülle von Arbeit zu erledigen. Sie tagte im Berichtsjahr zweimal; Herr Dr. *Pritzker* wird darüber berichten.

d) Die neugedruckten Statuten wurden unseren Mitgliedern zugestellt. Eine Verzögerung stellte sich auch hier ein, weil durch eine Abstimmung auf dem Zirkularweg die Zeitansetzung für die Freimitgliedschaft geändert werden musste. Der Vorstandsantrag in Schaffhausen lautete: Freimitglied wird man nach 35 jähriger Vereinszugehörigkeit; ein Gegenantrag setzte hierauf die Dauer auf 30 Jahre fest. In Schaffhausen konnte die Konsequenz dieses Gegenantrages noch nicht voll überblickt werden: 43 Mitglieder = 28 % der damaligen Einzelmitglieder wären zu Freimitgliedern geworden.

So gross die Freude über die Langlebigkeit und Treue unserer Mitglieder war, so gross war auch der Schrecken vor untragbarer finanzieller Einbusse. In der Abstimmung auf dem Zirkularwege (15. Mai 1943) wurde die 35 jährige Vereinszugehörigkeit wieder als Vorbedingung für die Freimitgliedschaft festgesetzt.

Der Präsident: *Pallmann.*

Der die Tätigkeit und die Ereignisse des verflossenen Jahres klar zusammenfassende Bericht, sowie derjenige des *Kassiers* und der *Rechnungsrevisoren* wird mit bestem Dank entgegengenommen, worauf dem *Kassier* und dem Vorstand Décharge erteilt wird.

Da Herr Dr. *Helberg* den Wunsch geäussert hat, das seit vielen Jahren geführte Amt eines Rechnungsrevisors niederzulegen, wird an seiner Statt Herr Dr. *Sturm* vorgeschlagen und gewählt, während Herr Dr. *L. Gisiger* für ein weiteres Jahr im Amte bestätigt wird.

Hierauf wird den verschiedenen Kommissionsreferenten das Wort erteilt.

M. le Dr. *Tschumi* donne connaissance de la brève communication suivante du Président du Conseil de la chimie suisse:

Rapport relatif à l'activité, pendant l'année 1942, du Conseil de la chimie suisse

(Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft)

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. Joliot (France), R.-C. Mulliken (Etats-Unis) et M.-L.Oliphant (Angleterre)) a pu faire paraître, à la fin de l'année 1942, son rapport, ainsi qu'une nouvelle table des Isotopes stables. A la suite d'un échange de vues, les membres de la Commission internationale des Poids atomiques (composée de MM. les Professeurs G.-P. Baxter (Etats-Unis), président, M. Guichard (France), O. Hönigschmid (Allemagne) et R. Whytlaw-Gray (Angleterre)) se sont mis d'accord sur le texte d'un rapport, de sorte qu'une nouvelle table des Poids atomiques pourra bientôt paraître.

Comme il l'a été décidé sur la proposition du Conseil de la Chimie Suisse, les rapports établis par les Commissions internationales couvriront une période de deux ans; cet espacement résulte des difficultés, — qui s'accroissent constamment, — des communications.

Dans les messages reçus par le Conseil, les membres des grandes Commissions internationales de Chimie ne manquent jamais d'exprimer leur reconnaissance à la Suisse, qui assure entre eux les liaisons scientifiques nécessaires.

Le Président du Conseil de la Chimie suisse :
Prof. *E. Briner.*

En l'absence de M. le Prof. *Bornand,* qui représente notre société au sein de la *Commission suisse du lait,* empêché par du service militaire, le secrétaire est chargé de donner lecture du rapport suivant:

Tätigkeit der Schweizerischen Milchkommission

Die Schweizerische Milchkommission musste im Berichtsjahr wie in den vorhergehenden Jahren ihre Tätigkeit einschränken, zum Teil in Anpassung an die Vorschriften des Eidg. Kriegsernährungsamtes in besonderer Richtung entwickeln. Die Arbeit einiger Spezialkommissionen verdient das Interesse unserer Gesellschaft und soll hier kurz Erwähnung finden.

Die *Spezialkommission für Propaganda* (Vorsitzender: E. Flückiger) ist in diesen Zeiten nicht etwa, wie viele annehmen, überflüssig und beschäftigungslos geworden, sondern hat ein sehr bedeutendes Mass an Arbeit geleistet. Es galt, die Beziehungen zur Lehrerschaft, im besondern diejenigen zu den Haushaltungslehrerinnen weiter zu pflegen, der Schulmilchangelegenheit unter den veränderten Verhältnissen die gebührende Aufmerksamkeit zu schenken, neue Kochrezeptsammlungen auszuarbeiten usw. Es sei bei dieser Gelegenheit hervorgehoben,

dass Propagandachef Flückiger im Herbst 1942 wie im Vorjahre in St.Gallen mit grossem Erfolg eine kantonale land- und milchwirtschaftliche Ausstellung organisierte.

Die *Spezialkommission für das Gesundheitswesen der Milchtiere* (Vorsitzender: Prof. Flückiger) hat sich in erster Linie mit Fragen der Seuchenbekämpfung, namentlich von Tuberkulose, gelbem Galt und Bang befasst. Auch das Stall- und Käsereiinspektionswesen, sowie die Vereinheitlichung der Technik für Untersuchung der Milch vom gesundheitlichen Standpunkt war Gegenstand von Beratungen. Die Zusammensetzung dieser Kommission aus führenden Vertretern der Tiermedizin, der Landwirtschaft und Viehzucht garantiert fruchtbare Arbeit auf den einschlägigen Gebieten.

Die *Spezialkommission für technische Milchverarbeitung* (Vorsitzender: Dr. G. Koestler) befasste sich unter anderm mit der Frage der Wasser- und Fettgehaltsgarantie bei nichtfetten Rundkäsen, ferner mit der Frage der Verwendungsmöglichkeit von Silagemilch für die Herstellung von Magerkäse.

Die *Spezialkommission für internationale Angelegenheiten* (Vorsitzender: Prof. Burri) ist ihrer Natur nach mehr als jede andere zur Entfaltung ihrer Tätigkeit auf friedliche Verhältnisse zwischen den einzelnen Nationen angewiesen. Aus diesem Grunde ist mit Ausbruch des Krieges der sonst so rührige Weltmilchverband (Fédération internationale de laiterie) plötzlich zur Untätigkeit verurteilt worden, zu einem Zeitpunkt, als schon die vorbereitenden Arbeiten für den nächsten Welt-Milchkongress in Wien begonnen hatten. Kurz nach Ausbruch des Krieges verlor der Welt-Milchverband seinen Präsidenten, *Maenhout van Lemberge,* durch Tod. Die Leitung des Verbandes übernahm dann dessen Vizepräsident, der Holländer *Exzellenz Dr. Posthuma,* eine in land- und milchwirtschaftlichen Kreisen der Schweiz und des Auslandes hochangesehene Persönlichkeit. Dr. *Posthuma* hat sich im Laufe der kriegerischen Entwicklungen im Sinne einer Zusammenarbeit mit der Besetzungsmacht eingelassen und wurde anfangs Juni d. J., infolge von Anfeindungen, die sich seiner Stellungnahme wegen gegen ihn richteten, durch holländische Patrioten ermordet. Voraussichtlich wird, auf von massgebender Seite erfolgte Anregung, der ständige Delegierte der Schweiz im internationalen Milchverband, Prof. *Burri,* bis auf weiteres die Stelle eines Alterspräsidenten des Verbandes übernehmen.

Als nächster Referent unterbreitet Herr Dr. *Pritzker* seinen

Bericht über die Ersatzlebensmittel-Kommission

Im folgenden möchte ich in aller Kürze zusammenfassend über die Tätigkeit der Kommission berichten.

In personeller Hinsicht ist keine Änderung zu verzeichnen.

Die Kommission hielt 2 Sitzungen ab, und zwar am 12. November 1942 sowie am 16. August 1943, jeweils am Eidg. Gesundheitsamt in Bern. Die zu erledigenden, zahlreichen Geschäfte hätten eigentlich noch eine dritte Zusammenkunft wünschbar gemacht. Leider war es unserem mit administrativen und sonstigen Arbeiten überhäuften Präsidenten nicht möglich, diese ein drittes Mal einzuberufen. Die nachstehenden Traktanden, die zur Behandlung gelangten, geben am besten eine Übersicht über die Fragen, welche die Kommission beschäftigten.

1. Verwendung von Mehlen mit stark wirkenden Pflanzenstoffen (Wicken, Rosskastanien usw.)
2. Zitronenersatzmittel
3. Deklaration von Eiersatzmitteln
4. Verwendung von Traubensaftkonzentraten
5. Verwendung von extrahierten (entfetteten) Mehlen für die menschliche Ernährung (extrahiertes Erdnuss-, Copra-, Haselnusskuchenmehl)
6. a) Anforderungen an und Bezeichnung von Konzentraten aus Trauben- und Obstsäften, Trockentrauben-Extrakten usw.
   b) Anforderungen an die daraus durch Verdünnung hergestellten Getränke
7. Welcher Gehalt an Bindemitteln darf in Glacépulvern, Crèmepulvern, Puddingpulvern geduldet werden
8. Verwendung künstlicher Umblätter für Zigarren, Stumpen usw.

Dazu kamen noch spontan vielfache, von den Kommissionsmitgliedern vorgebrachte Wünsche, Änderungen, sowie neue Produkte des In- und Auslandes.

Betreffend die Verwendung von Mehlen mit stark wirkenden Stoffen, wie Alkaloide, Blausäure, Saponine usw., war die Kommission der Auffassung, dass z. B. Lupinenmehl erst nach Entbitterung für die menschliche Ernährung verwendet werden darf. Als obere Grenze für einen nach Entbitterung verbleibenden Alkaloidgehalt (Lupinin) wurde 0,07 % angenommen, bestimmt nach der gravimetrischen Methode von Mach und Lederle. Bezüglich Verwendung von Lupinen als Kaffee-Ersatzmittel sind folgende Richtlinien aufgestellt worden:

1. Entbitterte oder süsse Lupinen können ohne Einschränkung gebraucht werden.
2. Bittere, unbehandelte Lupinen sind auf den Gehalt an Alkaloiden in einer amtlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalt überprüfen zu lassen. Die Zumischung ist so zu wählen, dass die Menge von 0,3 g Alkaloiden pro 100 g fertigen Ersatzes nicht überschritten wird.

Wickenmehl: Nach Untersuchungen von *v. Fellenberg* ist der Gehalt an Blausäure bei denselben nicht derart, dass derselbe wirklich als gefährlich betrachtet werden kann. Von einer Grenzzahl betreffend Blausäuregehalt wird vorderhand abgesehen. Dagegen wurde beschlossen, die Verwendung von Wikkenmehl so zu begrenzen, dass es maximal 20 % eines genussfertigen Produktes oder einer Speise ausmachen darf.

Saponinhaltige Mehle, wie z. B. solche aus Rosskastanien, sind bis auf weiteres von der Verwendung für die menschliche Ernährung auszuschliessen.

Zitronenersatzmittel: Der eine Zeitlang vorhandene Mangel an frischen Zitronen führte dazu, dass eine grosse Anzahl künstlich gefärbter, zitronensäurehaltiger Flüssigkeiten unter Zusatz eines Konservierungsmittels auf dem Markte erschienen. Dabei waren die auf den Packungen angebrachten Vergleiche mit einer gewissen Anzahl Zitronen unzutreffend. Die Kommission erklärte sich mit der Zulassung derartiger Zitronenersatzmittel einverstanden unter der Bedingung, dass für den Vergleich mit Zitronen 3 g Zitronensäure als dem Safte einer Zitrone entsprechend verlangt wird. Die Konservierung wird analog wie bei den Fruchtsäften als zulässig erklärt.

Ei-Ersatzmittel: Infolge der herrschenden Verwirrung in den Bezeichnungen kommt die Kommission zum Schluss, dass es zu begrüssen wäre, wenn die Bezeichnung »Ei-Ersatz« überhaupt nicht mehr verwendet würde.

Obstsaft- und Traubensaftkonzentrate: Obwohl es sich hierbei nicht um Kunsterzeugnisse, sondern um Naturprodukte handelt, denen hauptsächlich nur das Wasser entzogen wurde, kamen sie doch mehrmals zur Behandlung im Schosse der Ersatzkommission. Dies geschah, weil die Konzentrate in der gegenwärtigen Zeit als Zuckerersatz im Haushalt, sowie im Konditoreigewerbe, als auch in der Konservenindustrie ausgedehnte Verwendung finden. Gegenwärtig fehlen in der LMV Gehaltsanforderungen für Konzentrate vollständig; das

gleiche gilt für die aus denselben durch Verdünnung hergestellten Getränke. *Wiss*, Aarau, wirft die interessante Frage auf, ob die aus Weinbeeren resp. Trockentrauben hergestellten Produkte auch den Namen *Konzentrate* verdienen. Vielmehr ist er der Auffassung, dass als Sachbezeichnung *Extrakt*, z. B. Trauben-, Feigen-, Ceratoniaextrakt, in Anwendung kommen könne. Die Kommission schliesst sich dieser Auffassung an, und zwar für Feigen und Ceratonia mit sofortiger Wirkung. Für Traubenextrakt wird vorläufig die Bezeichnung »Konzentrat aus Trockentrauben« toleriert. In Zukunft soll auch hier die Deklaration Traubenextrakt oder Extrakt aus Weinbeeren in Anwendung kommen.

Was die Gehaltsanforderungen an Konzentrate und die durch Verdünnung daraus hergestellten Getränke anbetrifft, so nimmt die Kommission Kenntnis von den von *Pritzker* vorgelegten Untersuchungsergebnissen diverser Obstsaft- und Traubensaftkonzentraten, sowie von einem Kirschenkonzentrat und einem Feigenextrakt. Die Kommission kommt nach gründlichen Beratungen zum Schlusse, dass an Traubensaftkonzentrate und Obstsaftkonzentrate verschiedenartige Anforderungen zu stellen sind. *Pritzker* wird beauftragt, auf Grund der von ihm ermittelten Zahlen für Obstsaftkonzentrate die Gehaltsanforderungen an dieselben, sowie die diesbezüglichen Verdünnungen auszuarbeiten und zu publizieren. Sie betrachtet aber das schon jetzt vorgelegte Zahlenmaterial als genügend, um bei Obstsaftkonzentraten einen Gehalt von *mindestens* 65 % Trockensubstanz vorzusehen. Bevor das gleiche für Traubenkonzentrate geschieht, soll noch zunächst weiteres Material gesammelt werden, auch soll vor der definitiven Regelung ein Meinungsaustausch mit den Interessenten stattfinden.

Die Kommission stellt fest, dass die Verwendung von Extrakten aus Trokkenfrüchten zur Herstellung von verdünnten Getränken auf Grund des Kunstweingesetzes unzulässig ist.

Verwendung von extrahierten (entfetteten) Mehlen für die menschliche Ernährung (extrahiertes Erdnuss-, Copra- und Haselnusskuchenmehl). Nachdem *Högl* äusserst interessante Mitteilungen über die Absicht, derartige Mehle, die nicht rationiert sind, als Ersatz und Zusatz zu verschiedenen rationierten Produkten einzuführen, gemacht hat, fand eine ausgiebige Aussprache über dieses Thema statt. Die Kommission beschloss, den diesbezüglichen Abschnitt des von *Ruffy* abgefassten Protokolls allgemein zur Kenntnis zu bringen. — Es heisst dort:

> »Nach eingehender Diskussion, insbesondere über Wünschbarkeit und Bedürfnis der Verwendung von Extraktionsrückständen (Erdnuss, Copra, Soja), fasste die Kommission folgenden Beschluss:
>
> Die Ersatzlebensmittelkommission ist prinzipiell der Ansicht, dass die Extraktionsrückstandsmehle vorab Futtermittel darstellen.
>
> Muss aus Gründen, die durch die Kriegszeit bedingt sind, die Verwendung dieser Extraktionsrückstandsmehle für die menschliche Ernährung — im Widerspruch zu Art. 138 LMV — bewilligt werden, so müssen an diese Produkte bestimmte Anforderungen gestellt werden.

Mit Rücksicht darauf, dass bei der Ölgewinnung oft ziemlich stark verunreinigte, zum Teil verdorbene oder durch Käferfrass beschädigte Rohstoffe verwendet werden, müssen an Mehle aus Extraktionsrückständen, welche gegebenenfalls zur menschlichen Ernährung Verwendung finden sollten, folgende Anforderungen gestellt werden:

1. Das für die Ölgewinnung verwendete Rohmaterial muss geruchlich und geschmacklich einwandfrei sein.
2. Mineralische Verunreinigungen = in Salzsäure unlösliche Asche (Sand) weniger als 0,5 %.
3. Fremde pflanzliche Elemente von gesundheitsschädlichen Stoffen, wie Rizinus, Croton, Raden, dürfen mikroskopisch nicht nachweisbar sein.
4. Der Säuregrad (wie bei Mehl bestimmt) soll 20° nicht übersteigen.
5. Rohfaser (z.T. von den Schalen herrührend) soll 5 % nicht übersteigen.
6. Das Extraktionsmittel darf auch nicht in Spuren nachweisbar sein. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen extrahierte Produkte kommen für die menschliche Ernährung überhaupt nicht in Frage.

Gegen die Zulassung von Copra-Extraktionsrückständen wurden speziell Bedenken erhoben, da die Copragewinnung meistens unhygienisch ist, so dass das Ausgangsmaterial oft schon stark verunreinigt sein dürfte. Immerhin wird eine prinzipielle Ablehnung des extrahierten Copramehles nicht für nötig erachtet, da das Produkt in den meisten Fällen den gestellten Anforderungen nicht genügen und deshalb als Lebensmittel vom Verkehr ausgeschlossen werden dürfte.

Als Sachbezeichnung müsste für solche Erzeugnisse der Ausdruck ‚*Extrahiertes* .... Mehl' verwendet werden.«

Gehalt an Bindemitteln in Pudding-Crèmepulvern und Glacépulvern: Nach der LMV versteht man unter Pudding- und Crèmepulver Mischungen von Mehl oder Stärke mit verschiedenen, den Geschmack und Geruch beeinflussenden Zusätzen. Der Zusatz von unschädlichen Verdickungsmitteln, wie Gelatine, Agar-Agar, Pektin und Johannisbrotkernmehl, ist gestattet. Nun werden aber Pudding- und Glacépulver in den Verkehr gebracht, welche zur Hauptsache Verdickungsmittel enthalten. Nach kurzer Diskussion kommt die Kommission zum Schluss, dass ein Zusatz von Verdickungsmitteln höchstens 10 % betragen soll.

Verwendung künstlicher Tabakblätter: Sie bestehen aus feinen Seidenpapierblättern, die mit Tabakstaub und Auszügen von Tabakabfällen nach einem besonderen deutschen Verfahren imprägniert sind. Die künstlichen Tabakblätter werden als Umblätter bei der Zigarren- und Stumpenfabrikation verwendet und in zerschnittenem Zustande billigeren Pfeifentabaken zugefügt. Das Blatt soll angeblich bis zu 60 % Tabakbestandteile enthalten. Nach gewalteter Diskussion kam die Kommission zum Schlusse, dass die Verwendung dieses »Kunsttabakes« für die Dauer der ausserordentlichen Verhältnisse als zulässig

zu erklären und zwar als Umblatt bei der Zigarrenfabrikation, und dies aus dem Grunde, weil die zugesetzte Menge nur sehr gering ist. Bei Pfeifentabaken muss aber ein derartiger Zusatz unter der Deklaration »Kunsttabak« oder »mit Kunsttabakzusatz« erfolgen.

Zu diversen vorliegenden Gesuchen wird folgende Stellung eingenommen:

1. Die Bezeichnung »Suppenkonzentrat« wird für Suppenpräparate als *unzulässig* erachtet.
2. Das Begehren, gespaltene *Johannisbrotkerne* in den Kleinverkehr bringen zu dürfen, wird abgelehnt.
3. Den Schokoladenfabrikanten wird von der Warensektion des KEA ein erhebliches Pflichtkontingent Magermilchpulver zur Verarbeitung zugeteilt; es muss solches unter anderem auch dem Kakao beigemischt werden. Das Gesuch, 15 % Trockenmagermilch dem Kakao ohne Deklaration beimischen zu dürfen, wird abgelehnt. Die Kommission ist der Ansicht, dass der deklarationsfreie Zusatz auf 5 % beschränkt bleiben sollte. Bei höheren Zusätzen muss die Bezeichnung »Kakao mit Milchbestandteilen« lauten.
4. Für ein als Fleischersatz vorgesehenes Produkt, welches aus getrockneten und mit den Gehäusen vermahlenen Schnecken besteht, wird Ablehnung beantragt.

Unsere Berichterstattung wäre unvollständig, wenn wir nicht auf die Erfahrungen, die mit den von Dr. *Högl* ausgearbeiteten Richtlinien für die Genehmigung von Ersatzlebensmittel im Verlaufe des Jahres seit unserer letzten Versammlung in Schaffhausen gemacht worden sind, hingewiesen hätten. Es wurden vom Eidg. Gesundheitsamt nach einlässlicher Prüfung der Gesuche unter Zugrundelegung der Analysen der in Frage kommenden kantonalen Laboratorien folgende Bewilligungen erteilt:

Konditoreihilfsstoff	33
Brotaufstrich	9
Vegetarische Produkte	5
Einmachtabletten	4
Frühstücksgetränk	3
Bäckereihilfsstoff	3
Süss-Backhilfsmittel	1
Mayonnaise-Ersatz	1
Zitronen-Ersatzmittel	3
Tomatensauce	1
Backmasse	1
Fruchtkernmehl	1
Pflanzenzuckerextrakt aus Caruben	1
Nährmittel	1
Kasein für Küchenzwecke	2
Ei-Ersatz	3
Crèmepulver	2
Sirupe couponfrei	6
Zitronenrinde	1
Emulsionsfette	1
Gewürzersatz	1
Extrakt aus Weinbeeren	1
Mehl-Ersatz (aus entbittertem Wickenmehl)	1

Diese Übersicht, die keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, vermittelt einen Begriff von der reichlichen Arbeit, welche durch die Bewilligungspflicht der Ersatze dem Eidg. Gesundheitsamt entsteht. Bei der Durchsicht der bewilligten Ersatze im einzelnen hat man den Eindruck, dass nicht engherzig vorgegangen wird. Es soll aber dagegen nichts eingewendet werden, denn man kann dem einen nicht verbieten, was man dem andern bewilligt hat. Was aber fast unbegreiflich erscheint, das sind die exhorbitanten Detailpreise, die den Ersatzfabrikanten von Amtsstellen für ihre Produkte bewilligt werden. Die Kommission beantragte deshalb dem Eidg. Gesundheitsamt, es möchte die Preiskontrolle ersuchen, sich vor der jeweiligen Preisfestsetzung vorerst über die Zusammensetzung und den inneren Wert des Produktes beim Sektionschef für Lebensmittelkontrolle zu erkundigen.

Am Schlusse angelangt, möchte ich es auch dieses Mal nicht unterlassen, unserem Präsidenten für die vorzügliche Vorbereitung der Traktanden und Leitung der Sitzungen den wärmsten Dank auszusprechen. Ohne dessen Vorarbeiten wäre es uns nicht möglich gewesen, die jeweils vorliegende reichhaltige Traktandenliste an den Sitzungen zu erledigen.

Schliesslich erhält Herr Dr. *Högl* das Wort, um über den Stand der

Neuanalyse schweizerischer Heilwässer

zu referieren.

Am 18. März 1942 richtete der Verband der schweizerischen Badekurorte an unsere Gesellschaft eine Eingabe betreffend Neuanalyse der schweizerischen Mineralwässer. Der rührige Präsident des Verbandes, Dr. Diethelm, Ragaz, begründete dies damit, dass eine gesunde schweizerische Bäderpolitik, eine Sanierung der damit verbundenen Kurhäuser usw. nur dann Erfolg haben könne, wenn die Grundlage des Ganzen wissenschaftlich unterbaut und absolut seriös behandelt werde. Im Zentrum des Bäderproblems liege nun aber die Quelle selber.

Auf Anregung von Herrn Dr. Keller, Rheinfelden, Präsident der schweizerischen Gesellschaft für Balneologie und Klimatologie, und von Herrn Dr. Weber, Baden, wurde im Jahre 1932 durch unsere Gesellschaft in Zusammenarbeit mit dem Eidg. Gesundheitsamt die Herausgabe eines nach modernen, wissenschaftlichen Prinzipien verfassten Schweizerischen Mineral- und Heilquellenbuches beschlossen. Der grösste Teil der Arbeit, die Umrechnung der alten Analysenangaben, die meist auf Salze lauteten, auf die moderne Darstellung in Jonen, Millimol usw., wurde durch Prof. Nussberger, Chur, in vorbildlicher Weise durchgeführt. Das Kapitel über die Heilindikationen der Quellen besorgte Herr Dr. Keller, Rheinfelden, dasjenige über die Geologie der Mineralwässer wurde

von Prof. Cadisch, damals in Basel, verfasst. Das Werk erschien 1937 und bildet heute die Grundlage für jede weitere Arbeit dieser Art. Es hat sich dann als ein sehr wertvoller Beitrag zur Kenntnis unserer Bäder erwiesen.

Bei Durchsicht der Analysen zeigt es sich jedoch, dass ein Teil derselben recht alt ist; einzelne stammen aus den dreissiger und vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts. Manche sind nur summarisch durchgeführt worden. Moderne Prinzipien, wie etwa die Spektographie, Potentiometrie, neue colorimetrische Methode, konnten kaum Anwendung finden. So wird eine Neuanalysierung wohl in mancher Hinsicht interessante Ergebnisse zeitigen. Zudem ist auch keineswegs sicher, ob die Quellen alle gleich geblieben sind — auch hier treten ja bekanntlich im Laufe von Jahrzehnten Wandlungen ein.

Der Wunsch des Bäderverbandes war daher begreiflich.

An einer Vorstandssitzung unserer Gesellschaft vom 31. März 1942 wurde die Frage erstmalig behandelt und beschlossen, nach Mitteln und Wegen für eine Bearbeitung des Problems zu suchen. Eine Finanzierung durch die Gesellschaft selber kam nicht in Frage, da eine eingehende Mineralwasseranalyse sehr zeitraubend und kostspielig ist (mindestens einige hundert Franken). Es wurde aber schon damals als wesentlich betrachtet, dass eine Analyse erst beginnen könne, wenn abgeklärt sei, dass auch der Probe die genügende Sicherheit zukomme.

Es wäre sinnlos, schlecht gefasste, durch Tagwasser verdünnte und eventuell chemisch veränderte Wässer detailliert zu untersuchen. Es musste daher danach getrachtet werden, die ganze Anlage, Fassung, Zuleitung und Behandlung des Wassers auch von der technischen Seite zu beurteilen, und nur bei Vorliegen einwandfreier Verhältnisse konnte eine Quelle als analysenreif erklärt werden.

Im Sommer 1942 klärte sich die Situation in verschiedener Hinsicht.

1. Herr Prof. Treadwell, ETH., erklärte sich bereit, die Analysen durchzuführen, womit alle Garantie für einwandfreie Arbeit nach modernen Gesichtspunkten gegeben war.
2. Der Schweizerische Bäderverband übernahm einen Teil der Finanzierung, vor allem als Beitrag an die Besoldung der Mitarbeiter von Prof. Treadwell, jedoch auch zur Anschaffung von Geräten, Instrumenten usw.
3. Die Analysenresultate sollten spätestens alljährlich in den »Mitteilungen« des Eidg. Gesundheitsamtes publiziert werden.

Nicht abgeklärt blieb die Frage der technischen Begutachtung der Quelle und entsprechend konnte auch die Reihenfolge der zu analysierenden Wässer nicht festgelegt werden.

Unterdessen wurde bekanntlich in grosszügigster Weise mit einer Projektierung auf lange Sicht im Sinne einer Arbeitsbeschaffung nach dem Kriege begonnen.

Die Sanierung von Kurorten und Bädern steht dabei in vorderster Linie. Die Pläne Meili, Cottier und andere dienen als Wegleitung. Für die vorbereitenden Massnahmen wurden ganz beträchtliche Kredite vom Bunde bereitgestellt.

Prof. Neergard, Zürich, befasste sich speziell mit der Frage der Klima- und Badekurorte von der medizinischen Seite her. Vor einigen Jahrzehnten war die Schweiz führend in Europa, ja in der Welt, in bezug auf Klimabehandlung gewisser Krankheiten, vor allem der Tuberkulose. Doch auch die Bäder spielten im Fremdenverkehr eine sehr wesentliche Rolle. Nach und nach hat hier das Interesse nachgelassen, die wissenschaftlich-medizinische Bearbeitung hat aufgehört, der Fremdenverkehr ist rein zu einer sportlichen und Vergnügungsangelegenheit geworden. Das hat grosse Nachteile mit sich gebracht: kurze Saison, unsichere Kundschaft, Modeströmungen und dergleichen.

Wir sind mit Neergard überzeugt, dass die Schweiz jedoch durch ihre klimatischen und andern natürlichen Gegebenheiten ein für die Heilung von verschiedenen Krankheiten prädestiniertes Land ist. Die Klimakuren können aber in vielen Fällen in bester Weise durch Bade- und Trinkkuren unterstützt und ergänzt werden.

Der Rückgang der Bedeutung der schweizerischen Bäder und Kurorte ist in erster Linie dem Umstand zuzuschreiben, dass das wissenschaftliche Interesse fehlte. Eine seriöse, moderne Forschung in medizinischer, chemischer, geologischer Richtung wurde nicht mehr betrieben. Alte Kuranlagen gerieten in Verfall und wurden den modernen Anforderungen nicht mehr angepasst. Die Bestrebungen unserer Gesellschaft und des Bäderverbandes, von denen zu Beginn gesprochen wurde, liegen nun genau in der Richtung der Landesplanung, wie sie soeben angedeutet wurde. Die Vorarbeiten sind nun im Laufe dieses Sommers so weit gediehen, dass heute schon nicht mehr über Zukunftspläne, sondern über die begonnene Arbeit berichtet werden kann.

Das Amt für Verkehr hat beträchtliche Gelder zur Verfügung gestellt, welche, mit den vom Bäderverband bereits vorher in Aussicht gestellten, eine Bearbeitung der Mineralquellen auf einige Jahre (etwa 5) sicherstellen. In dieser Zeit wird eine Analysierung der wichtigsten Quellen möglich sein.

Das Amt für Bergbau (Dr. h. c. Fehlmann) hat die geologisch-technische Begutachtung der Fassungen bereits eingeleitet. Mehrere Bäder (Val Sinestra, Schuls-Tarasp, Baden, Ragaz, Passugg) sind geologisch-technisch überprüft und als analysenreif bezeichnet worden. Andere Bäder werden in nächster Zeit folgen.

Auch Herr Prof. Treadwell hat mit der Analysenarbeit bereits begonnen. Die Auswahl der Methoden und deren praktische Ausarbeitung nahm bisher einen grossen Teil der Zeit in Anspruch. Jetzt wird nächstens die eigentliche Untersuchungsarbeit beginnen.

Mit dieser eingehenden Erforschung der Wässer nach modernsten Prinzipien wird für die Ärzte wiederum die Grundlage zu weiterem Ausbau in medizinischer Hinsicht geschaffen. Von anderer Seite wird die klimatische Auswirkung

der Kurorte in ähnlicher Weise gefördert. Auf dieser soliden wissenschaftlichen Grundlage wird eine seriöse und, hoffen wir, erfolgreiche Verkehrswerbung einsetzen können, die bisher fehlte.

Unsere Gesellschaft hat, vor allem durch die Initiative unseres Präsidenten, Herrn Prof. Pallmann, erfreulichen Anteil an dieser Entwicklung genommen. Wir wollen nun die Früchte der Arbeit abwarten.

Hiermit sind alle Kommissionsberichte vorgebracht, und nach bester Verdankung der geleisteten Arbeit und der darüber erstatteten Berichte geht der Vorsitzende zur Behandlung des letzten administrativen Traktandums *»Verschiedenes«* über.

Als erstes liegt ein Antrag aus dem Kreise der Mitglieder auf Ernennung einer Kommission zur Untersuchung von Tabakwaren. Rauchtabaken und für die Schädlingsbekämpfung bestimmte Tabakderivate vor. Der Vorstand hat von diesem Antrag in zustimmendem Sinne Kenntnis genommen, da seines Erachtens auf diesem Gebiet viel und nützliche Arbeit geleistet werden kann. Auch seitens der Versammlung wird der Antrag gutgeheissen und der Vorstand beauftragt, zu gegebener Zeit eine *Tabakkommission* aus geeigneten Fachmännern zu ernennen.

Hierauf schlägt der Vorsitzende im Namen des Vorstandes der Versammlung vor, Herrn Prof. Dr. *Briner*, aus Genf, ein verehrter und langjähriger Ehrengast unserer Jahresversammlungen, Präsident des Verbandes der Schweiz. Chem. Gesellschaften, die Ehrenmitgliedschaft unserer Gesellschaft zu verleihen: «En signe de reconnaissance pour son inlassable activité au service de la chimie suisse en général et pour l'inérêt et la sympathie témoignés à notre société en particulier.»

Der Vorschlag wird von der Versammlung einstimmig gutgeheissen.

Zum Abschluss dieses Traktandums erteilt der Vorsitzende noch Herrn Dr. *Betschart* das Wort. Letzterer lädt die Gesellschaft ein, das nächste Jahr ihre Tagung in der Innerschweiz abzuhalten. Der eigentliche Tagungsort soll später im Einvernehmen mit dem Vorstand festgelegt werden.

Die Versammlung nimmt mit Vergnügen in zustimmendem Sinne Kenntnis von der freundlichen Einladung. Da sich sonst niemand mehr zum Worte meldet, findet hiermit der geschäftliche Teil seinen Abschluss.

Nach kurzem Unterbruch eröffnet Herr Dr. *P. Urech,* Neuhausen, die Reihe der Kurzreferate mit dem seinigen über

Spurensuche und Bestimmung in Reinstmetall

(Eine Zusammenfassung dieses Referates ist bereits in Nr. 21/22, 1943, von »Technik, Industrie« und »Schweiz. Chemiker-Zeitung« erschienen.)

Als nächster Referent erhält Herr Dr. *E. Thomas,* vom kant. Laboratorium Zürich, das Wort zu seinem Referat:

Zur Biologie öffentlicher Gewässer

Die Schweizerlandschaft ohne Gewässer wäre ein Kleinod ohne Glanz. Wir *benötigen* das Wasser für Technik und Hygiene, zum Trinken und für den Fischfang. Deshalb sind wir mit unseren Gewässern eng verbunden. Mit unseren Gewässern? Wem gehören denn die Gewässer?

Das kantonale Zürcher Wasserbaugesetz vom 15. Dezember 1901 bemerkt im ersten Abschnitt (§ 1): »Sämtliche Gewässer des Kantons Zürich, sowohl die privaten als die öffentlichen, unterliegen der polizeilichen Aufsicht der Staatsbehörden. — Alle Seen, natürlichen Teiche, Flüsse und Bäche gelten als öffentliche Gewässer, soweit sie nicht nachweisbar im Privateigentum sich befinden. — Streitigkeiten darüber, ob ein Gewässer öffentlicher Natur sei, entscheiden die Gerichte. (§ 2). An einem öffentlichen Gewässer kann weder Eigentum noch ein anderes dingliches Recht ersessen werden.«

Danach hat der Staat an allen Gewässern sehr weitgehende Befugnisse. Er kann jederzeit Zutritt zu privaten Gewässern verlangen und diese für irgendwelche Zwecke untersuchen. Private Gewässer sind vor allem kleinere Quellen, die auf privaten Grundstücken entspringen. Solche Quellen sind oft gefasst und fliessen durch einen Brunnen, der sich in der Nähe eines Weges befindet. Falls nun die Quelle schlechtes, für Trinkzwecke ungeeignetes Wasser führt, so besteht die Gefahr, dass Passanten, die von diesem Wasser trinken, sich Infektionskrankheiten zuziehen. Es ist deshalb bedeutungsvoll, dass der Staat das Recht hat, auch privates Wasser zu untersuchen und zu verlangen, dass ungeeignete Brunnen entsprechend gekennzeichnet werden, auch wenn sie in Privatbesitz sind.

In früheren Zeiten gehörten viele grössere Gewässer Privaten, nämlich Adeligen oder Klöstern, die vor allem den Fischbestand nutzten. Der Staat er-

kannte aber die allgemeine Bedeutung der Gewässer und trachtete mit der Zunahme seiner Macht danach, sie in seinen Besitz zu bringen. An diesem Bestreben wurde mit so grosser Konsequenz festgehalten, dass heute die meisten grösseren Gewässer des Kantons Zürich in der Hand des Staates sind. Als Reste des früheren Privatbesitzes blieben vielerorts noch gewisse Fischereirechte für die nunmehr öffentlichen Gewässer bestehen. Allerdings ist im Kanton Zürich die Zahl der Fischenzen gegenüber anderen Kantonen klein.

Bezeichnend ist, dass an einem öffentlichen Gewässer weder Eigentum, noch ein anderes dingliches Recht ersessen werden kann. Dieser Satz zeigt deutlich die Tendenz des Staates, die Herrschaft über alle Gewässer beizubehalten. Die Bedeutung der Gewässer für die Allgemeinheit ist in den letzten Jahrzehnten ständig gestiegen und steigt weiter, sei es für Badezwecke oder Wassersport, für Krafterzeugung oder industrielles Brauchwasser, für die Beschaffung von Trinkwasser oder für die Fischerei. Die Tatsache, dass die meisten grösseren Gewässer zu den öffentlichen Gewässern zählen, erleichtert in rechtlicher Beziehung vieles. Für den Staat sind die öffentlichen Gewässer ein Kapital, das in mancher Weise Zinsen trägt. Er hat aber deshalb auch die Pflicht, ihnen Aufmerksamkeit zu schenken.

Diese mehr juristischen Ausführungen lassen uns erkennen, dass man heute unter »öffentlichen Gewässern« vor allem die Seen und grösseren fliessenden Gewässer versteht, obschon auch zahlreiche kleine Rinnsale dem Staat gehören. Dass die Grundwasserströme, die als Trink- und Brauchwasserträger eine enorme Bedeutung erreicht haben, ebenfalls öffentliche Gewässer sind, sei hier erwähnt. Da die Grundwässer verhältnismässig organismenarm sind — Bakterien spielen die Hauptrolle — wollen wir hier nicht näher auf sie eintreten. Wir möchten aber betonen, dass ihre weitere Erforschung höchste Aufmerksamkeit verdient.

Die Biologie des Süsswassers befasst sich mit den gleichen Wissensteilgebieten wie die Biologie der Landorganismen. Der schwedische Botaniker *G. E. du Rietz* (1921, Diss., Uppsala) hat diese Einzelgebiete übersichtlich zusammengestellt. In einigen Teilgebieten kann oder muss der Hydrobiologe aufs engste zusammenarbeiten mit dem Biologen der Landorganismen, vor allem auf systematischem, genetischem und physiologischem Gebiet. In anderen Teilgebieten übt das Milieu, nämlich das Wasser, einen besonders charakteristischen Einfluss aus, weshalb diese viel selbständiger sind. Es handelt sich um die Morphologie (Bau), die Chorologie (räumliche Verteilung), die Chronologie (zeitliche Verteilung) und vor allem um die Ökologie (Milieuansprüche) der Wasserorganismen.

In der Morphologie der Wasserbewohner (Hydromorphologie) kommen die grundsätzlich anderen Eigenschaften des Milieus Wasser zum Ausdruck. Charakteristisch sind die Schwebeeinrichtungen der Planktonorganismen in Form von Oberflächenvergrösserung und Lufteinlagerung. Für das Schwimmen dienen anatomisch die verschiedensten Organe, die aber oft einen analogen Bau haben.

Von grosser Bedeutung ist sodann die Versorgung der Organismen mit Sauerstoff, wofür ebenfalls sehr verschiedene, teilweise analoge Bildungen bestehen.

Bezüglich Chorologie der Wasserorganismen (Hydrochorologie) ist zu beachten, dass das Wasser im allgemeinen viel ausgeglichenere Lebensbedingungen bietet als das Land. Für die Wasserbewohner sind deshalb grössere synchorologische Räume zu erwarten. Anderseits sind die chronologischen Unterschiede im Wasser (Hydrochronologie) grösser als auf dem Lande, weil der Winter für das Leben in den Gewässern nur teilweise eine Ruheperiode ist.

Die Ökologie der Wasserorganismen (Hydroökologie) ist das Kerngebiet hydrobiologischer Forschung, weil sie mit allen aufgezählten hydrobiologischen Teilgebieten in Beziehung steht und weil sie auch für die angewandte Hydrobiologie ausschlaggebende Bedeutung hat. Sie erforscht die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wassers, die hydrographischen und hydrogeographischen Eigenschaften des Gewässers, das Einzelleben im Wasser und das Gemeinschaftsleben des Biotops und baut daraus eine Gesamtbeurteilung des Gewässers auf. Im erweiterten Sinne kommt deshalb die Hydroökologie der Hydrobiologie oder, wenn wir uns nur auf die Binnengewässer beziehen, der Limnologie nahe (nach *Thienemann*, 1926, Die Binnengewässer).

Die ökologische Betrachtungsweise der Organismen ist noch jung. Die Ökologie der Landpflanzen hat in den letzten Jahrzehnten einen gewaltigen Aufschwung genommen. Es würde zu weit führen, ihre praktische und wissenschaftliche Bedeutung hier auch nur anzudeuten, doch sei z. B. auf die bodenkundlich-soziologischen Arbeiten der Herren Prof. *Pallmann* und Prof. *Koch* und ihrer Schüler hingewiesen.

Für die Ökologie der Wasserorganismen bildet das vor 40 Jahren aufgestellte Saprobiensystem von *Kolkwitz* und *Marsson* einen Markstein. Auf Grund mikrobiologischer Analysen kamen die beiden Autoren dazu, einen Wasserleben-Standort (Hydrobiotop) je nach dem Vorhandensein von bestimmten Organismen als polysaprob, α-mesosaprob, β-mesosaprob, oligosaprob oder katharob zu bezeichnen, womit sie eine Skala für den Nährstoffgehalt des Biotops schufen. Diese biologische Skala hat dann allerdings zu vielen Enttäuschungen geführt, weil die Organismen sich durchaus nicht immer an die aufgestellte Skala hielten. Es ergibt sich daraus die Wünschbarkeit einer genaueren Präzisierung der verschiedenen Saprobienzonen. Dies kann dadurch geschehen, dass weniger qualitativ auf die Einzelorganismen, als auf die Organismengesellschaften und auf das quantitative Vorhandensein der einzelnen Vertreter geachtet wird. Dabei scheint es uns unerlässlich, dass zur Abgrenzung der einzelnen Saprobienstufen auch chemische und bakteriologische Untersuchungen beigezogen werden. Erst dann wird es möglich sein zu beurteilen, wie weit Organismen Aufschluss geben können über den Nährstoffgehalt des Wassers und wie weit andere Faktoren wie z. B. der Sauerstoffgehalt des Wassers einen fördernden oder hemmenden Einfluss auf das Wachstum bestimmter Organismen ausüben. Für Experimente sind die Verhältnisse deshalb ungünstig, weil es schwierig ist, bezüglich Wasser-

beschaffenheit, Organismenbestand und äusseren Einflüssen stabile Grundlagen zu schaffen. Wir glauben indessen, dass es wertvoll, ja sogar notwendig ist, eine genauere Abgrenzung der Saprobienstufen zu suchen, obschon hiefür zahlreiche Versuche und Untersuchungen erforderlich sind.

Unsere öffentlichen Gewässer befinden sich seit langem nicht mehr in ihrem ursprünglichen Reinheitszustand; sie werden durch Abwässer teilweise überdüngt, teilweise vergiftet. Der Staat als Eigentümer der öffentlichen Gewässer hat ein grosses Interesse daran, ihren Reinheitsgrad zu kennen, um beurteilen zu können, ob Abwässer in ästhetischer Beziehung unangenehm werden, in fischereilicher oder hygienischer Beziehung Schaden anrichten (Trinkwasserbeschaffung, Bademöglichkeit) oder ob das Wasser sogar als Brauchwasser für technische Zwecke gefährdet ist. Daraus ergibt sich, dass hydrobiologische Untersuchungen nicht allein wissenschaftliches Interesse haben, sondern in hohem Masse von praktischer Bedeutung sind. Der verstorbene Zürcher Kantonschemiker Herr Prof. Dr. *E. Waser* hat dies vor mehr als zehn Jahren erkannt und mit grosszügigen Untersuchungen der öffentlichen Gewässer des Kantons Zürich begonnen. Diese Untersuchungen zeigten, wo die schlimmsten Verunreinigungen unserer Gewässer stattfinden, und sie dienten schon in vielen Fällen als Grundlage zur Bekämpfung der Abwasserschäden.

Bei der Untersuchung öffentlicher Gewässer müssen wir unterscheiden zwischen *fliessenden* Gewässern und *stehenden* Gewässern. Die hydrobiologischen Untersuchungsmethoden sind zwar in beiden Fällen ähnlich. Man untersucht die Einzelorganismen und die Organismengesellschaften des freien Wassers und des Untergrundes, also des Flussbettes oder des Seegrundes oder -ufers. Diese biologische Analyse gibt Aufschluss über die Nahrungsverhältnisse für die Fische des Gewässers. In manchen Fällen ist auch bereits auf Grund des Saprobiensystems von *Kolkwitz* und *Marsson* eine Klassifizierung des Gewässers möglich. Eine eingehende Untersuchung der Milieufaktoren ist aber immer erwünscht und aufschlussreich, wofür chemische und physikalische Methoden beizuziehen sind. Die Milieuuntersuchung erstreckt sich in erster Linie auf das Wasser, darf aber auch die Beschaffenheit des Untergrundes nicht ausser Acht lassen. Dass für eine hygienische Beurteilung des Gewässers im allgemeinen bakteriologische Untersuchungen notwendig sind, braucht nicht weiter erwähnt zu werden.

Methodologische Unterschiede ergeben sich für die biologische Untersuchung dadurch, dass fliessendes Wasser viel ärmer an Schwebeorganismen ist als stehendes Wasser. In fliessenden Gewässern kommt deshalb den Organismen des Gewässerbettes erhöhte Bedeutung zu. Ferner wechseln in stehenden Gewässern die Milieufaktoren mit zunehmender Tiefe weit mehr als bei den untiefen fliessenden Gewässern. Aber wichtiger als diese Unterschiede in der Methodik sind die Unterschiede in der Beurteilung der Untersuchungsergebnisse bei fliessenden und stehenden Gewässern, weil die Selbstreinigungskraft in den beiden Gewässertypen sehr verschieden ist.

Die *Selbstreinigungskraft* besteht aus einer biologischen und einer chemischen Komponente, die allerdings nicht streng voneinander zu trennen sind. Bei der biologischen Selbstreinigung entziehen die Wasserorganismen — es sind vorwiegend die Wasserpflanzen — einen Teil der mit dem Abwasser ins Gewässer gebrachten organischen und anorganischen Verbindungen und benützen diese Stoffe für ihre Ernährung und ihren Aufbau. Die grünen Pflanzen geben dabei dank der Assimilationstätigkeit gleichzeitig Sauerstoff an das Wasser ab und erleichtern dadurch die chemischen Selbstreinigungsvorgänge. Diese bestehen hauptsächlich in der oxydativen Zersetzung organischer Verbindungen und in der völligen Oxydation der anorganischen Verbindungen.

Eine in ein fliessendes Gewässer eingebrachte Abwassermenge kommt intensiv mit Wasserpflanzen in Berührung. Die verhältnismässig grosse Wasseroberfläche ermöglicht eine gute Durchlüftung des Wassers. Auf diese Weise geht die Selbstreinigung — wenn nicht die Abwassermenge im Verhältnis zur Wasserführung des Vorfluters zu gross ist — rasch vonstatten. Da überschüssige Nährstoffe immer wieder durch frisches Wasser talabwärts geschwemmt werden, geht das fliessende Gewässer wieder zum früheren Zustand zurück, wenn die Abwassereinleitung aufgehört hat.

Empfindlicher sind stehende Gewässer, weil die einmal vorhandenen Nährstoffe sich in ihnen grossenteils in einem Kreislauf bewegen, der kurz geschildert folgendermassen verläuft: die Nährstoffe des Abwassers bewirken eine vermehrte Planktonentwicklung. Nach Verbrauch der Nährstoffe und während der Abnahme der Belichtungsintensität und der Temperatur gegen Sommerende stirbt ein grosser Teil des Planktons ab und sinkt auf den Seegrund. Dort zersetzen sich die Planktonkörper, wodurch das ob Grund befindliche Wasser mit Nährstoffen angereichert wird. Die frühjährliche und herbstliche Vollzirkulation bringen die Nährstoffe wieder in die oberen Wasserschichten, wo sie erneut kräftige Planktonentwicklung verursachen. In diesem Kreislauf entstehen Verluste dadurch, dass ein Teil des Planktons mit dem aus dem See fliessenden Wasser verschwindet. Ferner gibt das auf dem Seegrund verfaulende Plankton die aufgenommenen Nährstoffe nicht restlos an das Wasser ab; ein Teil davon bleibt im Sediment. Und schliesslich zieht der Mensch einen Teil der Planktonnährstoffe in Form von Fischfleisch aus den Seen. Je grösser aber die Abwassermenge im Vergleich zum Seevolumen ist, umso schneller werden diese Verluste wieder aufgefüllt und überboten, sodass eine teilweise Summierung der in den See gebrachten Düngstoffe erfolgt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Eutrophierung.

Im ursprünglichen, nährstoffarmen oder oligotrophen See findet man während des ganzen Jahres wenig Plankton; seine gesamte Wassermasse enthält zu allen Jahreszeiten reichlich Sauerstoff. Der Seegrund und der Uferschlamm sind in allen Tiefen gut besiedelt.

Der Übergang eines Sees vom oligotrophen zum eutrophen Zustand bringt gewaltige limnologische Veränderungen mit sich. Das Oberflächenplankton ändert seine qualitative und quantitative Beschaffenheit. Im Frühjahr treten mit

zunehmender Wassertemperatur und Insolation gewisse Plankter in ungeheuren Mengen auf. Ihr Absterben bewirkt, dass im extrem eutrophen See im Spätsommer das unter der sog. Sprungschicht liegende Wasser sozusagen allen Sauerstoff verliert. Die *Sprungschicht* grenzt im Sommer die oberste, warme Wasserschicht, in der sich die Hauptmasse der Planktonorganismen befindet und in der die täglichen Temperaturschwankungen und andere äussere Faktoren noch zur Auswirkung kommen, gegen das kühle Tiefenwasser mit seinen stabileren Eigenschaften ab. Für sämtliche aerophilen Organismen verkleinert sich somit der Lebensraum des Sees auf die oberhalb der Sprungschicht liegende Wassermasse, also von rund 10 m Tiefe bis zur Oberfläche; dies gilt auch für die Schlammbewohner, die einen wesentlichen Teil der Fischnahrung ausmachen. Diejenigen Lebewesen, die in oligotrophen Seen im kühlen Tiefenwasser unterhalb der Sprungschicht leben, sind bei der Eutrophierung des Sees zum Aussterben verurteilt, weil das im Sommer warme Wasser oberhalb der Sprungschicht nicht ihren Lebensbedingungen entspricht. Solche Organismen sind die Felchen, die zu unseren wertvollsten Speisefischen zählen.

Wir erkennen somit, dass die Düngung eines Sees zu seiner Verarmung führt, weil der Sauerstoff des Tiefenwassers viel zu rasch und zu weitgehend aufgezehrt wird; eine Erneuerung ist nur zweimal im Jahr möglich, nämlich im Frühjahr, wenn das unter 4^0 abgekühlte Oberflächenwasser sich auf die Temperatur der grössten Schwere erwärmt, und im Herbst, wenn das Oberflächenwasser durch Abkühlen schwerer wird.

In unseren Ausführungen versuchten wir darzulegen, wie die Biologie eines Gewässers eng verknüpft ist mit den allgemeinen Lebensbedingungen des Gewässers. Ein Gewässer ist eine Einheit. Seine hydrobiologische Erforschung ist nur möglich durch das Studium seiner Organismenarten und Organismengesellschaften und seiner chemischen und physikalischen, hydrographischen und hydrogeographischen Eigenschaften. Aus solchen Teiluntersuchungen ergibt sich die Möglichkeit einer Synthese zur Beurteilung des Gesamtzustandes eines Gewässers.

Schliesslich sei erwähnt, dass als Begründer der modernen Hydrobiologie ein Schweizer anerkannt wird, der verstorbene Genfer Professor *F. A. Forel.* Heute sind als führende Länder in der hydrobiologischen Forschung Deutschland, Schweden und Russland zu nennen. In diesen, sowie in zahlreichen anderen Ländern sind hydrobiologische Institute eingerichtet worden, die einer Hochschule unterstehen. In der Schweiz lässt leider der Zusammenhang zwischen den Hydrobiologen noch zu wünschen übrig. Es ist zu hoffen, dass auch bei uns die Hydrobiologie in absehbarer Zeit ein bleibendes Heim finde.

Mit dem besten Dank an die Referenten schliesst der Vorsitzende um 18.20 Uhr diesen ersten Teil der Verhandlungen und lädt die Teilnehmer ein, sich zum nächsten Traktandum um 19.30 Uhr im »Hôtel Suisse« einzufinden.

Am Bankett begrüsste der Präsident die Gäste, insbesondere Herrn Regierungsrat *Bovet* und Herrn Gemeinderat Dr. *Michel*, dankte für den freundlichen Empfang und die durch Herrn Kantonschemiker Dr. *Burdel* vorzüglich durchgeführte Organisation und gab der Hoffnung Ausdruck, dass auch in Zukunft keine Schwierigkeiten irgendwelcher Art unsere Gesellschaft davon abhalten werde, getreu dem Motto »Arbeit in Freundschaft und Forschung in Freiheit«, ihre dem allgemeinen Wohl dienende Tätigkeit fortzusetzen. Au nom des autorités cantonales et municipales de Fribourg M. le Conseiller d'Etat *Bovet* adresse d'aimables paroles de bienvenue à la Société de chimie analytique et appliquée et déclara que la réunion de notre société à Fribourg lui avait permis de constater que le chimiste est somme tout un homme fort utile et point du tout si mystérieux et séparé du reste du monde que ne se le réprésentent fréquemment les simples mortels. — Puisse cette réjouissante constatation se faire jour auprès de nombre d'autorités de notre pays et permettre ainsi à notre société de déployer une activité toujours plus utile. — Der durch die schönen Lieder des »Chœur qui chante« bereicherte Abend verfloss wie gewohnt in bester freundschaftlicher Stimmung und gipfelte in dem von den Damen des Chors und zahlreichen Anwesenden ausgeführten Genfer Nationaltanz, dem »picoulet«.

---

2. SITZUNG

Samstag, den 18. September 1943, im Hörsaal der landwirtschaftlichen Schule Grangeneuve

Programmgemäss versammeln sich die Teilnehmer um 8 Uhr auf dem Bahnhofplatz zur Abfahrt nach Grangeneuve in den von den Freiburger Behörden freundlichst zur Verfügung gestellten Autocars. Nach einer kurzen Begrüssung durch Herrn Direktor *Chardonnens*, in Grangeneuve, eröffnet der Vizepräsident, Herr Dr. *Högl*, die Sitzung und erteilt Herrn Prof. Dr. *Flatt*, Bern, das Wort zu seinem Vortrag über

Die elektrometrische Massanalyse

In der analytischen Chemie sind in den letzten Jahrzehnten Bestimmungsmethoden eingeführt worden, die sich aus den Erkenntnissen und Beobachtungen der physikalischen Chemie entwickelt haben. Zu ihnen gehören die Methoden der Potentiometrie und der Konduktometrie, die zusammen unter der Bezeichnung Elektrometrie heute einen bedeutsamen Platz in der Massanalyse einnehmen.

Es ist bekannt, dass ein Metall, das in eine wässerige Lösung eines Salzes dieses Metalls eintaucht, ein elektrisches Potential annimmt. Wesentlich ist nun, dass das Potential von der Ionenkonzentration des Kations abhängt. Das lässt sich durch einen sehr einfachen Vorlesungsversuch zeigen (Fig. 1).

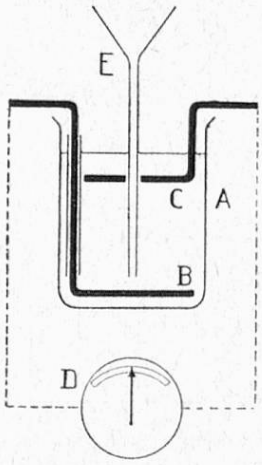


Fig. 1

Das Gefäss A enthält zwei Kupferspiralen, von denen die eine (B) direkt über dem Boden liegt, die andere (C) in den obern Teil eingehängt ist. Das Gefäss enthält eine verdünnte Kupfersulfatlösung. D ist ein Galvanometer; es zeigt keinen Ausschlag. Lässt man nun sehr sorgfältig konzentrierte Kupfersulfatlösung durch den Trichter E zufliessen, sodass sich die untere Spirale in der konzentrierten, die obere Spirale in der verdünnten Lösung befindet, so zeigt das mit den Spiralen verbundene Galvanometer einen Strom an, und zwar fliesst er so, dass die Spirale B in der konzentrierten Lösung positiv ist gegenüber der Spirale C in der verdünnten Lösung.

Die Stromlieferung beruht darauf, dass von der obern Spirale C Kupferatome als Ionen in Lösung gehen, wodurch Elektronen frei werden, die durch die äussere Stromleitung auf die Spirale B gelangen. Sie neutralisieren Kupfer-Ionen der konzentrierten Lösung und schlagen sie als Kupfermetall auf der Elektrode nieder.

Rührt man gut durch, bis die Kupfersalzkonzentration überall gleich ist, so kehrt die Galvanometernadel in die Null-Lage zurück.

Ein derartiges galvanisches Element, dessen Stromlieferung auf Konzentrationsunterschieden beruht, nennt man eine Konzentrationskette.

Es ist von Wichtigkeit, dass die Höhe der Potentialdifferenz aus den Ionenkonzentrationen berechnet werden kann. Nernst hat mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik eine mathematische Beziehung abgeleitet, die heute unter der Bezeichnung »Nernst'sche Formel« jedem Chemiker vertraut ist. Sie lautet:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass nur das Verhältnis der Konzentrationen einen Einfluss auf ΔE hat, nicht aber ihre absoluten Werte.

Bekanntlich ist es nicht möglich, die Einzelpotentiale der Elektroden mit Sicherheit zu messen. Daher bezieht man die Elektrodenpotentiale auf ein bestimmtes Vergleichspotential, nämlich auf dasjenige der Normal-Wasserstoffelektrode, das willkürlich gleich null gesetzt wird.

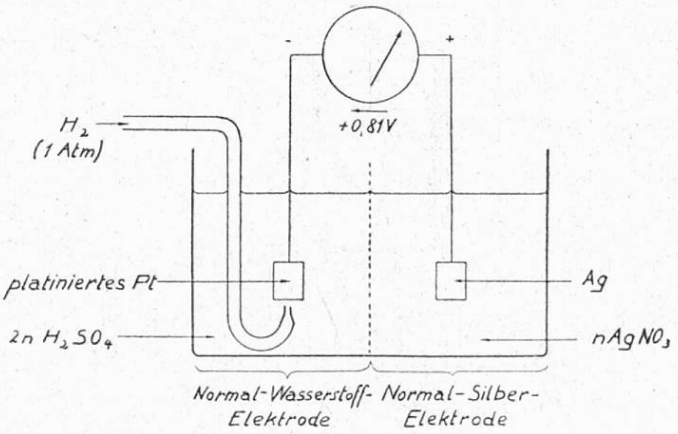


Fig. 2

In Fig. 2 ist links die Normal-Wasserstoffelektrode gezeichnet; sie besteht aus einem platinierten Platinblech, das in eine doppeltnormale Schwefelsäure taucht und dauernd mit Wasserstoffgas von 1 Atm. Druck bespült wird. Rechts ist eine Silbernormal-Elektrode gezeichnet; es ist dies ein Silberblech, das in eine Silbersalzlösung mit der Silberionkonzentration 1 eintaucht.

Bei gewöhnlicher Temperatur misst man für diese Stromquelle eine Potentialdifferenz von + 0,81 Volt. Dieser Wert wird, weil die Silber-Ionenkonzentration 1 beträgt, als Normalpotential des Silbers bezeichnet.

Ersetzt man das Silberblech durch ein Kupferblech und die Silberlösung durch eine molare Kupfersulfatlösung, so erhält man das Normalpotential des Kupfers. Es beträgt + 0,34 Volt.

In analoger Weise kann man die Normalpotentiale aller Metalle angeben. Eine Tabelle der Normalpotentiale (Fig. 3) entspricht der bekannten Spannungsreihe, in der nun nicht nur die Reihenfolge der Metalle bezüglich des elektrochemischen Verhaltens festgelegt ist, sondern in der auch ein quantitativer Wert hiefür, nämlich das Normalpotential der Metalle in Volt, abgelesen werden kann.

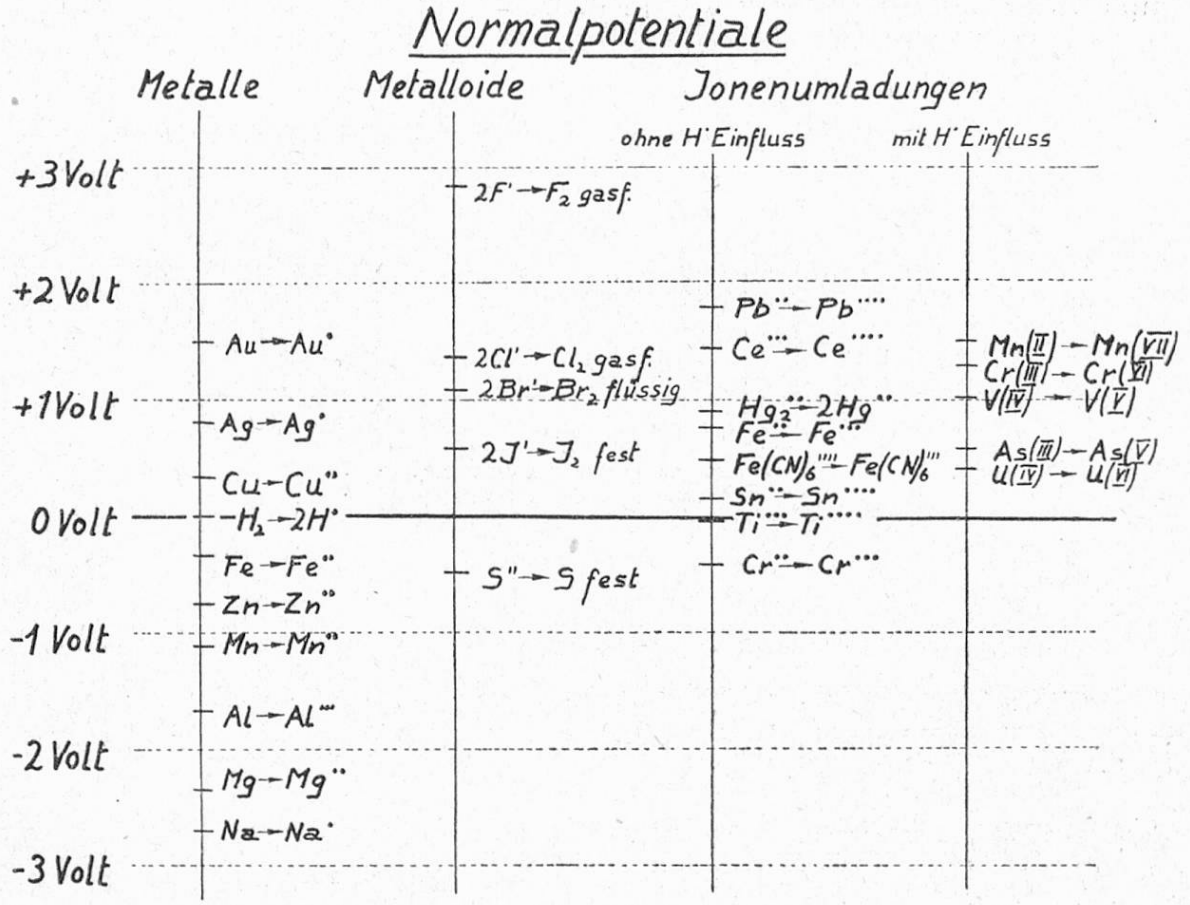


Fig. 3

Beispiele: Das Kupfer ist 0,47 Volt elektropositiver als das Silber; das Zink ist 0,32 Volt elektropositiver als das Eisen.

Auch für die Nichtmetalle lassen sich Normalpotentiale angeben. Man erhält das Normalpotential des Jods, wenn man eine Platinelektrode in eine an Jod gesättigte n-Jodidlösung eintaucht und dieses Halbelement der Normal-Wasserstoffelektrode gegenüberstellt. Es beträgt + 0,58 Volt.

Der stromliefernde Vorgang ist der folgende. Die Wasserstoffmoleküle werden zu Wasserstoffionen umgewandelt, wodurch Elektronen frei werden. Diese gehen durch den Verbindungsdraht und laden auf der andern Seite das neutrale Jod zu negativen Jodionen auf. Aus den Elementen H_2 und J_2 entsteht also eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff, und die Spannungsdifferenz misst direkt in Volt die freie Bildungsenergie von gelöstem Jodwasserstoff aus den Elementen.

Die entsprechenden Werte für die Normalpotentiale der übrigen Halogene sind:

Fluor	(+ 2,85 Volt)
Chlor	+ 1,36 Volt
Brom	+ 1,07 Volt

Es gibt aber noch eine dritte Art der Potentialbildung, die für die Belange der analytischen Chemie von grösster Bedeutung ist, nämlich die Potentiale, die mit einer Ionenumladung verknüpft sind. Fig. 4 illustriert ein Beispiel.

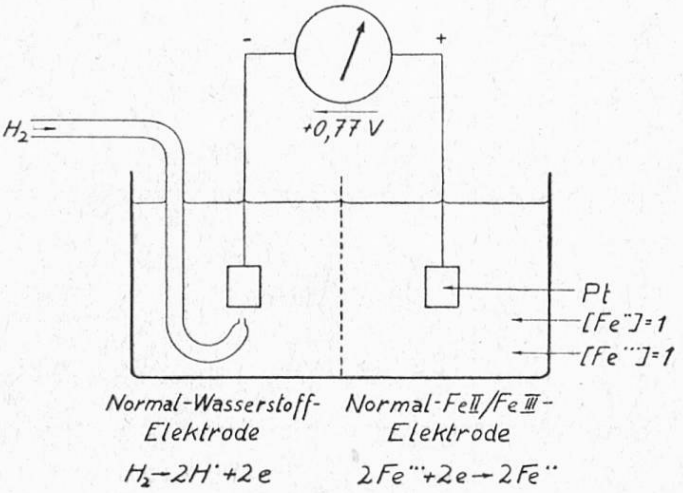


Fig. 4

Das Halbelement links ist die bekannte Wasserstoffelektrode; rechts ist ein Halbelement, bestehend aus einem Platinblech, das in eine Lösung eintaucht, die an Fe (II)-Ionen und Fe (III)-Ionen molar ist.

Die Spannung beträgt + 0,77 Volt; sie kommt dadurch zustande, dass Elektronen von der Wasserstoffelektrode durch das Messinstrument zum Platinblech rechts strömen. Sie reduzieren die Fe (III)-Ionen zu Fe (II)-Ionen.

Es ist einleuchtend, dass die Potentialdifferenz ändert, wenn die Konzentrationen der Fe (II)- und der Fe (III)-Ionen geändert werden. Auch hiefür gibt es eine Nernst'sche Formel. Die Spannung der Zelle beträgt:

$$E = 0{,}77 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt}$$

Wesentlich ist hier wiederum, dass nur das Verhältnis der Konzentrationen potentialbestimmend ist und dass ihre absoluten Werte ohne Einfluss sind. Zu beachten ist ferner, dass die Azidität des Milieus nicht hineinspielt.

Der Wert von 0,77 Volt ist das Normalpotential von Eisen (II) / Eisen (III) (Ferroferrinormalpotential). Alle Metalle, die mehrere Salzreihen bilden, sind zu solcher Potentialbildung befähigt; hier einige dieser sog. Normal-Redoxpotentiale:

Cr (II)	/ Cr (III)	—0,41 Volt
Ti (III)	/ Ti (IV)	—0,04 Volt
Sn (II)	/ Sn (IV)	+0,15 Volt
Cu (I)	/ Cu (II)	+0,17 Volt
Fe (II)	/ Fe (III)	+0,77 Volt
Hg (I)	/ Hg (II)	+0,91 Volt
Ce (III)	/ Ce (IV)	+1,44 Volt

In entsprechender Weise gibt die Anionenumladung

$$Fe(CN)_6'''' \;/\; Fe(CN)_6''' \qquad +0{,}47 \text{ Volt}$$

Für alle diese Fälle gilt sinngemäss die Nernst'sche Formel:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxyd. Form}]}{[\text{red. Form}]}$$

Im Gegensatz zu den vorerwähnten Systemen gibt es nun noch Redoxsysteme, deren Potentiale säureabhängig sind. Das bekannteste Beispiel ist das System Mn (II)-Salz / Permanganat.

Eine Platinelektrode, die in eine Lösung eintaucht, die an Mn (II)-Ionen, MnO_4'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen molar ist, nimmt gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode ein Potential von + 1,52 Volt an. Dieser Wert ist das Normalpotential von Mn (II) / Mn (VII). Es liegt sehr hoch, was bedeutet, dass das Permanganat ein sehr kräftiges Oxydationsmittel ist.

Variiert man die Konzentrationen, so ergibt sich aus der Nernst'schen Formel folgendes Redoxpotential:

$$E = 1{,}52 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4'] \,.\, [H^{\cdot}]^8}{[Mn^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt}$$

Hier ist nun bemerkenswert, dass nicht nur das Verhältnis $\frac{[MnO_4']}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$ potentialbestimmend auftritt, sondern auch die Azidität, und zwar letztere in erheblichem Ausmass, nämlich in der 8. Potenz. Es rührt dies daher, dass bei der elektrochemischen Überführung des MnO_4'-Ions in das $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion die $H^{\cdot}$-Ionen mitbeteiligt sind gemäss der Gleichung

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5\,e \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

Analoge Fälle liegen vor bei den Redoxsystemen

Cr(III) / Cr(VI)	$E_0 = +\,1{,}3$ Volt
As(III) / As(V)	$E_0 = +\,0{,}58$ Volt

Diese elektrochemischen Erscheinungen und Gesetzmässigkeiten, die wir kurz skizziert haben, bilden das Fundament, auf dem sich die Potentiometrie aufbaut.

Die Apparatur zur potentiometrischen Analyse besteht prinzipiell aus folgenden Teilen (Fig. 5):

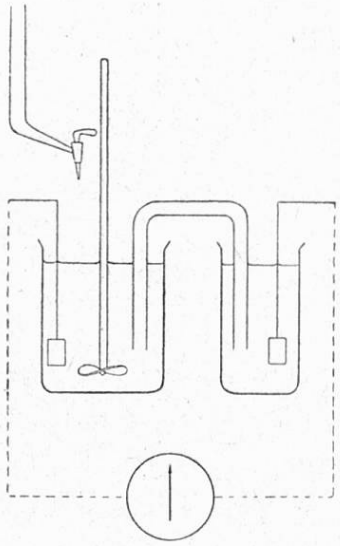


Fig. 5

Titriergefäss mit Rührer,
Indikatorelektrode,
Burette mit Titrierlösung,
Stromschlüssel (U-Rohr, mit Elektrolytlösung gefüllt),
Vergleichselektrode mit beliebigem, aber bei der Titration konstant bleibendem Potential,
Messinstrument (Potentiometer).

Wir können in der Potentiometrie im wesentlichen 3 grosse Abteilungen unterscheiden:

1. die Fällungstitration,
2. die Säurebasentitration,
3. die Oxydations- und Reduktionstitration.

Fällungstitrationen.

Will man Silber potentiometrisch titrieren, so kann man als Vergleichselektrode ein Silberblech verwenden, das in eine an Silberchlorid gesättigte Lösung taucht. In die zu titrierende Silberlösung wird ein Silberblech als Indikatorelektrode eingesetzt.

Zu Beginn der Titration wird eine Potentialdifferenz festzustellen sein, da eine Silberkonzentrationskette vorliegt. Nun titriert man mit einer eingestellten Natriumchloridlösung und ermittelt den Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Reagenszusatz (Titrationskurve). Im Titrationsdiagramm wird die Reagensmenge als Abszisse, das Potential als Ordinate aufgetragen.

Im Äquivalenzpunkt ist die Silberionenkonzentration auf beiden Seiten dieselbe. Die Potentialkurve geht hier durch den Wert null. Bei weiterem Reagenszusatz wird durch den Chloridüberschuss zufolge Massenwirkung die Silberkonzentration in der Titrierzelle zurückgedrängt. Das Potential nimmt daher negative Werte an.

Charakteristisch für den Äquivalenzpunkt ist folgendes:

1. die Kurve zeigt hier die steilste Stelle,
2. die Kurve weist hier einen Wendepunkt auf.

Das gilt für alle potentiometrischen Titrationen. Man bestimmt den Äquivalenzpunkt, indem man ermittelt, bei welcher Reagensmenge der Wendepunkt (zugleich die steilste Stelle) auftritt. Die Stelle, bei der das Potential null wird, als Titrationsendpunkt anzusprechen, ist nicht ratsam, da durch zusätzliche Diffusionspotentiale Verschiebungen der Kurve in vertikalem Sinn auftreten können.

Es ist einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren nicht nur Silber-Ionen mit Chlorid titrieren kann, sondern ebensogut Chlorid mit Silbernitrat. In analoger Weise lassen sich natürlich auch Bromid und Jodid, sowie Cyanid und Rhodanid potentiometrisch titrieren.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass Behrend. der als Erster potentiometrische Titrationen ausgeführt hat, im Jahre 1893 derartige Halogenidtitrationen beschrieb. Die Potentiometrie begeht also dieses Jahr das 50 jährige Jubiläum.

Behrend hat damals bereits versucht, Gemische von Jodid, Bromid und Chlorid zu titrieren. Auf Grund der Löslichkeiten der Silberhalogenide war zu erwarten, dass die Titrationskurve aus mehreren Stufen besteht, die der Fällung der einzelnen Halogenide in der Reihenfolge Jodid, Bromid, Chlorid entsprechen.

Die potentiometrische Halogenidbestimmung als Fällungstitration ist von vielen Autoren bearbeitet worden und wird heute oft und gern angewandt. Die Ausführung ist einfach, und die Präzision lässt nichts zu wünschen übrig.

Azidimetrische Titrationen.

Auch hier haben die potentiometrischen Analysenmethoden Eingang gefunden. Sie leisten in vielen Fällen wesentlich mehr als die Titrationen mit Farbindikatoren und haben daher weitgehende Verbreitung erlangt.

Das Potential der Wasserstoffelektrode hängt von der Azidität des Milieus ab. Die Nernst'sche Formel liefert

$$E = \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}] = 0{,}058 \log [H^{\cdot}] = -0{,}058 \,.\, pH \text{ Volt}$$

Da die Spannungsänderungen bei der potentiometrischen Titration von Basen und Säuren proportional den pH-Änderungen sind, liefert die Titrationskurve direkt den pH-Verlauf während der Analyse. Das ist naturgemäss oft sehr wertvoll, denn man ist in diesem Fall weit besser über die Vorgänge bei der Neutralisation orientiert als beim Titrieren mit Farbindikatoren, da mit diesen lediglich die Äquivalenzpunkte mehr oder weniger scharf erfasst werden. Man kann auf diesem Weg sofort ersehen, ob eine starke oder eine schwache Säure vorliegt, ob sie ein- oder mehrbasisch ist oder schliesslich ob irgendeine Pufferung mitspielt (Fig. 6).

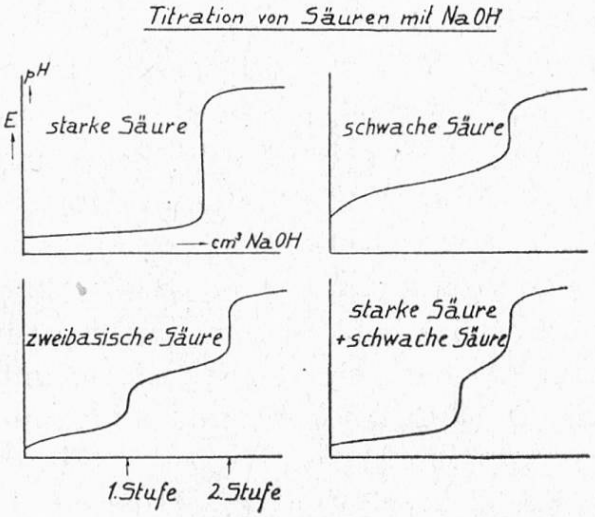


Fig. 6

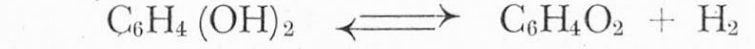
Das Titrieren mit Hilfe der Wasserstoffelektrode zeigt immerhin einige Unannehmlichkeiten:

1. Man muss ständig reinen Wasserstoff durchperlen lassen, der unter Umständen flüchtige Säuren oder Basen mitreisst.
2. Die Potentialeinstellung an der Indikatorelektrode erfolgt langsam.

Diese Mängel können auf verschiedene Art behoben werden:

1. durch die Chinhydronelektrode.

Man ersetzt den Wasserstoffgasstrom durch eine kleine Menge Chinhydron, das in der Lösung in Chinon und Hydrochinon zerfällt. Letzteres liefert gemäss der Gleichung



$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + H_2$$

Wasserstoff, der eine analoge Funktion ausübt wie der gasförmige Wasserstoff in der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode.

Die potentiometrische Analyse einer Säure besteht also darin, dass man in der oben angegebenen Apparatur die zu titrierende Lösung mit Chinhydron versetzt und dann potentiometrisch mit einer Base titriert. Der Äquivalenzpunkt fällt mit der steilsten Stelle der Titrationskurve zusammen.

Leider ist diese elegante Methode nur anwendbar, wenn der Äquivalenzpunkt in saurem, neutralem oder höchstens nur ganz schwach basischem Milieu (bis max. pH = 8) liegt; sie eignet sich daher nicht zur Titration schwacher Säuren. Ferner dürfen oxydierende oder reduzierende Stoffe nicht zugegen sein.

2. durch die Antimonelektrode.

Sonderbarerweise nimmt ein Antimonstab, der in eine Lösung mit gegebener Azidität eintaucht, ein Potential an, das durch das pH der Lösung definiert ist. Man kann daher die Wasserstoffelektrode, bestehend aus platiniertem Platin und dem Gaseinleitungsrohr für den Wasserstoff, ersetzen durch einen Antimonstab. Die Potentialkurve zeigt dann die selbe Gestalt wie bei der Verwendung der Wasserstoffelektrode, und zwar kann man sowohl in saurem, wie in alkalischem Milieu arbeiten, ohne dass Störungen auftreten.

3. durch die Glaselektrode.

Schliesslich sei die für die potentiometrische Säurebasebestimmung heute vielfach benützte Glaselektrode erwähnt, die an Stelle der Wasserstoffelektrode eingesetzt werden kann. Ihre Verwendung beruht darauf, dass an Glaswänden Potentiale auftreten, deren Höhe von der Azidität des Milieus bestimmt wird.

Für das Gelingen einer Potentialmessung mit der Glaselektrode ist Voraussetzung, dass das verwendete Glas eine genügend hohe Leitfähigkeit besitzt. Die Industrie liefert heute Spezialglassorten, die sich hiefür besonders gut eignen. Zu erwähnen ist das stark alkalihaltige Glas Corning 016. Die Glaswände müssen äusserst dünn sein, damit der Widerstand genügend klein gehalten wird, und zudem muss man über sehr empfindliche Messinstrumente verfügen.

Die Glaselektrode bietet den enormen Vorteil, dass die Messungen auch bei Gegenwart oxydierender oder reduzierender Substanzen störungsfrei durchführbar sind.

Oxydations- und Reduktionstitrationen.

Die dritte, sehr umfangreiche Klasse der potentiometrischen Analysenmethoden umfasst die Titrationen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Als Beispiel sei die Titration von Eisen (II) mit Permanganat herausgegriffen.

Zu Beginn der Titration enthält die Lösung das Eisen fast ausschliesslich in der zweiwertigen Form, und nur ganz kleine Mengen dreiwertigen Eisens sind vorhanden. Das Potential der Platin-Indikatorelektrode ist deshalb gemäss der Nernst'schen Formel

$$E = 0{,}77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt}$$

relativ niedrig. Im Masse, wie Permanganat zugesetzt wird, wächst die Eisen(III)-Konzentration auf Kosten des zweiwertigen Eisens. Das Potential steigt zuerst rasch, dann langsamer, dann wieder rascher, und schliesslich beobachtet man einen äusserst steilen Potentialanstieg, der nach einem Wendepunkt zu dem Potentialniveau führt, das dem überschüssigen Permanganat entspricht.

Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes lässt sich in diesem Fall mit grösster Schärfe vollziehen .Bekanntlich können bei der üblichen permanganometrischen Eisenbestimmung, in der man bis zur ersten leichten Rosafärbung titriert, durch Chlorid Störungen auftreten, die man durch Kunstgriffe, wie etwa durch Zusatz der Zimmermann-Reinhard-Lösung, zu beheben versucht. Bei der potentiometrischen Analyse ist dies nicht erforderlich, da die erwähnten Störungen erst nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes auftreten können.

Es besteht die Möglichkeit, mit Permanganat auch in gefärbten Lösungen zu titrieren. Sodann kann man, da man beim potentiometrischen Titrieren nicht auf eine Farbreaktion angewiesen ist, statt mit Permanganat mit andern Oxydationsmitteln titrieren. Gerne verwendet man heute für die Oxydimetrie Kaliumbichromat, Kaliumbromat und Cer (IV)-sulfat.

Nach der Besprechung des Prinzipiellen muss nun noch einiges über die Apparatur der potentiometrischen Analyse mitgeteilt werden.

Was die Titriervorrichtung anbetrifft, so ist dem bereits Gesagten nur wenig beizufügen.

Eine gute Rührung, am besten mit Elektromotor, ist unerlässlich.

Für Redoxtitrationen verwendet man als Indikatorelektrode fast durchwegs glattes Platin als Blech oder Draht.

Die Vergleichselektrode kann ganz beliebig gewählt werden; von ihr wird ja nur verlangt, dass ihr Potential während der Titration unverändert bleibt. Die für physikalisch-chemische Messungen so oft benützte Kalomelelektrode wird auch hier weitgehend verwendet.

Es gibt aber Fälle, in denen man gerne eine Vergleichselektrode benützt, deren Potential in der Nähe des Umschlagspotentials liegt, z. B. für die Chloridbestimmung eine Vergleichselektrode aus Silber in einer an Silberchlorid gesättigten Kaliumnitratlösung. Beim Äquivalenzpunkt geht dann die Titrationskurve durch den Wert null. Bei Titrationen mit starken Oxydationsmitteln kann als Vergleichselektrode ein Platindraht in einer Lösung von Kaliumbromid und freiem Brom gute Dienste leisten.

Zur Verbindung von Titriergefäss und Vergleichselektrode ist ein »Stromschlüssel« erforderlich. Schott liefert hiefür U-Rohre mit eingesetzten Fritten, die die Vermischung der verschiedenen Lösungen weitgehend hintanhalten. Verwendet man sehr empfindliche Messinstrumente, so kann man sogar Stromschlüssel mit eingesetztem Hahn verwenden. Während der Titration bleibt dieser geschlossen; die geringe Menge Flüssigkeit, die im Hahnschliff eingeschlossen ist, genügt für die Stromleitung.

Zur Potentialmessung sind verschiedene Verfahren üblich. Man kann mit sehr primitiven Hilfsmitteln recht gute Ergebnisse erzielen. Es liegt durchaus kein Grund vor, bei Nichtvorhandensein von Mitteln zur Beschaffung von teuren Messinstrumenten, auf die Vorteile der Potentiometrie zu verzichten.

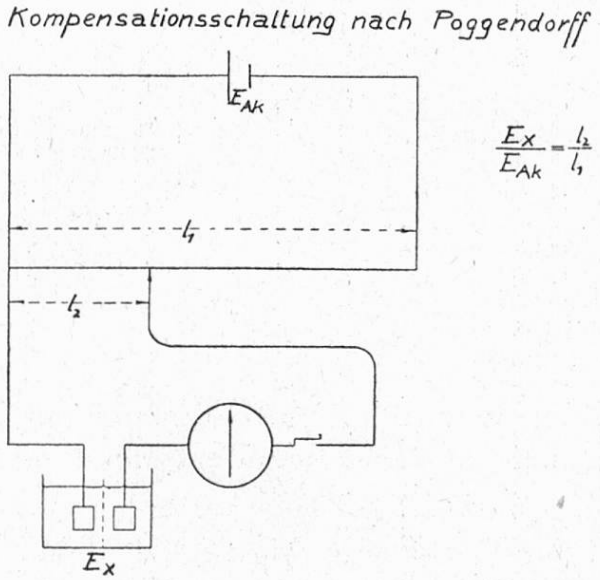


Fig. 7

Weit verbreitet ist die Potentialmessung nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode (Fig. 7). Man braucht dazu eine Stromquelle (Akkumulator), eine Messbrücke, ein Nullinstrument und einen Taster. Man kompensiert durch Verschieben des Schleifkontaktes so lange, bis im Sekundärkreis Stromlosigkeit festgestellt wird; dann besteht die Beziehung

$$\frac{E_x}{E_{Ak}} = \frac{l_2}{l_1}$$

Es würde zu weit führen, all die schönen, raffiniert ausgestatteten Potentiometer, die nach diesem Prinzip arbeiten, hier zu beschreiben. Viele Instrumente sind speziell zur pH-Messung konstruiert. Sie gestatten, nach erfolgter Kompensation den pH-Wert einer Lösung direkt abzulesen. Diese Geräte sind aber auch für jede andere potentiometrische Aufgabe verwendbar.

Die Kompensationsmethode hat immerhin den Nachteil, dass nach jeder Reagenszugabe manuell im Sekundärkreis kompensiert werden muss, bevor das Potential abgelesen werden kann. Es gibt nun auch Apparaturen, in denen man an einem Zeigerausschlag direkt das Potential ablesen kann.

In Fig. 8 ist eine Schaltung nach *Treadwell* angegeben, die in vielen Fällen anwendbar ist.

Schaltung nach Treadwell

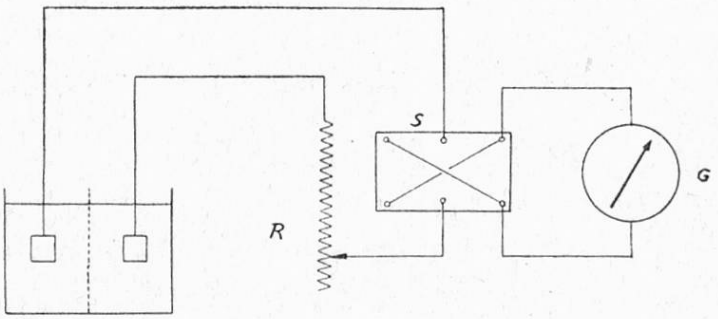


Fig. 8

G ist ein Galvanometer oder Millivoltmeter mit hohem innern Widerstand; S ist ein Stromwender und R ein Regulierwiderstand.

In dieser Anordnung ist der Zeigerausschlag von G proportional der elektromotorischen Kraft der Titrierzelle. Man erhält daher die Titrationskurve, indem man den Zeigerausschlag in Funktion der Reagensmenge aufträgt.

Die Ergebnisse, die mit dieser einfachen Vorrichtung erzielt werden, sind nur dann richtig, wenn keine merklichen Mengen Elektrolyt in der Zelle durch Elektrolyse umgesetzt werden. Es ist daher notwendig, rasch zu titrieren und durch einen hohen Vorschaltwiderstand dafür zu sorgen, dass nur ganz geringe Ströme fliessen. Aus diesem Grund muss das Messinstrument recht empfindlich sein. Es soll einen innern Widerstand von mindetens 500 Ohm aufweisen.

In modernen Röhrenpotentiometern sind die beiden Vorteile der soeben beschriebenen Schaltungen vereinigt. Man misst das Potential an einem Zeigerausschlag und hat gleichwohl den Vorteil der Stromlosigkeit im Titriergefäss.

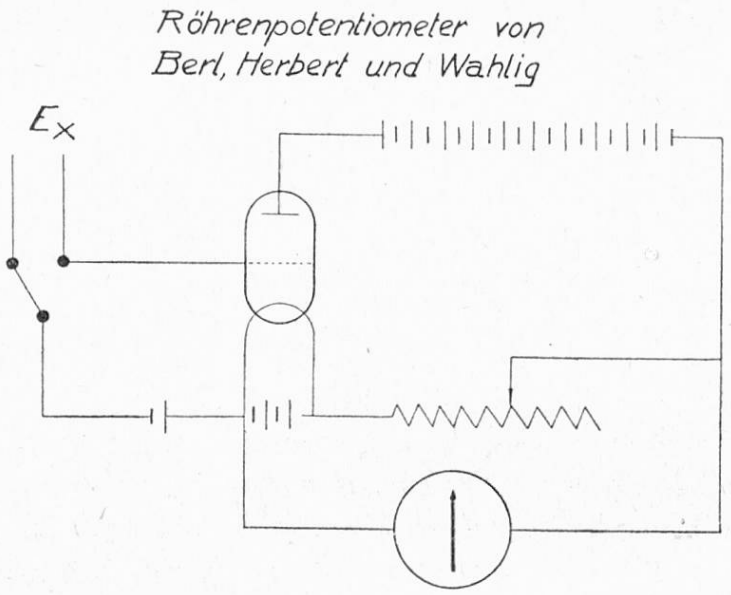


Fig. 9

Fig. 9 zeigt schematisch die Schaltung eines einfachen Röhrenpotentiometers, wie sie vor längerer Zeit von *Berl, Herbert* und *Wahlig* angegeben worden ist. Jeder Radiobastler wird in der Lage sein, ein solches Instrument mit wenig Mitteln zusammenzustellen.

Auf diesem Gebiet haben die Apparatebauer Hervorragendes geleistet. Man findet heute im Handel Röhrenpotentiometer zum Anschluss an das Wechselstromnetz, die mit allen erdenklichen Schikanen ausgerüstet sind. Sie dienen nicht nur der Potentiometrie; sie leisten auch für andere Messungen im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste.

Diese schönen Instrumente haben nur den einen Nachteil: sie sind recht teuer! Es soll aber nochmals betont werden, dass man auch Potentiometrie mit Erfolg betreiben kann, ohne diese kostspieligen Apparate anschaffen zu müssen.

Wenn man die gegenwärtigen Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der potentiometrischen Massanalyse überblickt, so kann man folgendes feststellen.

In diesem Arbeitszweig ist zur Zeit eine Entwicklung in die Breite zu erkennen. Immer mehr versucht man, analytische Aufgaben mit der Potentiometrie zu lösen. Es handelt sich naturgemäss weniger darum, bestehende gute Verfahren der klassischen analytischen Chemie mit potentiometrischen Methoden zu konkurrenzieren, als vielmehr darum, diejenigen Probleme mit der Potentiometrie zu bearbeiten, die mit andern Analysenmethoden bisher nicht zur vollen Zufriedenheit gelöst worden sind, sei es, dass diese zu ungenau oder aber dass sie zu umständlich und zu zeitraubend sind.

So sucht man beispielsweise seit langem eine einfache potentiometrische Sulfatbestimmung, um die immer noch dominierende gravimetrische Bestimmung

endlich einmal zu ersetzen. Wohl sind diesbezüglich recht interessante Vorschläge gemacht worden, ein durchschlagender Erfolg ist jedoch diesen Bemühungen bis jetzt versagt geblieben.

Dasselbe gilt für die Phosphatbestimmung, insbesondere in Düngemitteln. Hier ist die gravimetrische Bestimmung immer noch die sicherste. Eine potentiometrische Phosphatbestimmung wäre dringend erwünscht. Sie stösst besonders deshalb auf grosse Schwierigkeiten, weil es sich ja meist darum handelt, Phosphat neben Calcium, Aluminium, Eisen und Fluor zu ermitteln. Diese Fremdsubstanzen erschweren diese Aufgabe ganz bedeutend.

Die grössten Erfolge hat die Potentiometrie in denjenigen Fällen zu verzeichnen, in denen es darum geht, mehrere Komponenten einer Analysensubstanz neben einander zu bestimmen. Die klassische Analyse verlangt hier oft vorerst die Zerlegung der Substanz in die einzelnen Bestandteile, und erst dann können die Komponenten quantitativ ermittelt werden. Die Potentiometrie führt in manchen Fällen zu einer Vereinfachung, indem es möglich wird, mehrere Bestandteile in einer einzigen Operation quantitativ zu erfassen.

Ein typisches Beispiel dieser Art ist die Analyse eines Gemisches der drei Halogenide Chlorid, Bromid und Jodid.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass Behrend vor 50 Jahren den Versuch unternommen hat, mit Silbernitrat diese drei Ionen nebeneinander zu titrieren. Die vielen Versuche, die seither in dieser Richtung ausgeführt worden sind, haben zu folgenden Feststellungen geführt.

Wenn die drei Halogenide in annähernd gleichen Mengen vorliegen, erhält man eine Titrationskurve, die deutlich 3 Stufen zeigt; die erste entspricht der Ausfällung des Silberjodids, dann folgt das Silberbromid und schliesslich das Silberchlorid. Das Resultat für das Jodid ist hinreichend genau, dagegen erhält man stets etwas zuviel Bromid und dafür entsprechend zu wenig Chlorid, weil während der Silberbromidfällung stets etwas Silberchlorid mitgefällt wird.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Resultate für das Bromid besser werden, wenn man sehr langsam titriert, da in diesem Fall der Einbau des Chlorids in das ausfallende Silberbromid weniger stark in Erscheinung tritt.

Diese argentometrische Halogenidtitration versagt aber völlig, wenn die drei Komponenten in sehr ungleichen Mengen zugegen sind.

Da der Bestimmung kleinster Mengen Jodid neben viel Bromid und Chlorid grosse Bedeutung zukommt, wurde versucht, diese Aufgabe auf andere Art zu lösen. Ein Blick auf die Normalpotentiale der drei Halogene zeigt, dass die fraktionierte Oxydation weit mehr Erfolgschancen in sich birgt als die fraktionierte Fällung der Silbersalze. Tatsächlich gelingt es, Jodid in stark salzsaurer Lösung mit Permanganat oder Bromat potentiometrisch sehr genau zu titrieren. Es war nach diesem Verfahren noch möglich, einen Teil Jodid neben 200 000 Teilen Bromid und 10 000 000 Teilen Chlorid mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Das Verfahren wurde auch als Mikromethode ausgebaut; man kann noch Jodidmengen von der Grössenordnung von ca. 1 γ quantitativ erfassen.

Die Bromidbestimmung neben viel Chlorid ist schwieriger. Man kommt zum Ziel, wenn man in schwefelsaurer Lösung mit wenig Permanganat oxydiert und ein Gemisch von freiem Brom und freiem Chlor mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Das Extrakt wird mit arseniger Säure potentiometrisch titriert. Man kann auf diese Weise einen Teil Bromid neben 1000 Teilen Chlorid noch genau bestimmen.

Zur Analyse von Legierungen leistet die Potentiometrie ganz hervorragende Dienste. Da viele Legierungsmetalle in mehreren Oxydationsstufen auftreten können, besteht die Möglichkeit der oxydimetrischen Titration z. B. mit Permanganat. Liegen mehrere derartige Metalle in einer Lösung vor, so kann man sie zur untern Oxydationsstufe reduzieren und dann potentiometrisch durch Oxydation titrieren. Es treten dann wie bei der fraktionierten Fällung der Halogenide mit Silbernitrat in der Titrationskurve mehrere Stufen auf, aus deren Länge man die Menge der einzelnen Legierungsbestandteile ablesen kann.

Ein Beispiel soll dies illustrieren.

Titriert man eine Lösung, die Titan (III)- und Eisen (II)-Ionen enthält, mit Permanganat, so wird zuerst das Oxydationsmittel zur Oxydation des Titans zur vierwertigen Stufe verwendet; dann erscheint ein sehr deutlicher Potentialsprung, und beim Weitertitrieren wird jetzt auch das Eisen (II) in die dreiwertige Stufe oxydiert. Das Ende dieser Reaktion zeigt sich wiederum durch einen schön ausgeprägten Potentialsprung.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus drängt sich die Potentiometrie zur Analyse der Edelstähle geradezu auf. Es handelt sich um Analysen, in denen folgende Metalle auftreten können: Eisen, Mangan, Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium und Titan.

Über die Analyse von Lösungen mit derartigen Komponenten liegt eine umfangreiche Literatur vor. Der übliche Weg ist der, dass man vorerst reduziert und dann die Analyse durch Oxydation durchführt.

In einer vor kurzem abgeschlossenen Untersuchung war die Aufgabe gestellt, den umgekehrten Weg zu beschreiten und die Titration der oxydierten Lösung durch ein geeignetes Reduktionsmittel potentiometrisch durchzuführen.

Da die Normalpotentiale der in Frage kommenden Ionenumladungen zum Teil sehr tief liegen, musste als reduzierendes Reagens ein sehr kräftiges Reduktionsmittel gewählt werden. Hiezu eignen sich nun ganz ausgezeichnet die Chrom (II)-Salze, da das Normalpotential Chrom (II) / Chrom (III) bei — 0,41 Volt liegt, also noch 0,4 Volt tiefer als das schon recht niedrige Redoxpotential Titan (III) / Titan (IV).

Es ist bekannt, dass Chrom (II)-Salze sich durch Luftsauerstoff sehr rasch oxydieren. Die Aufgabe bestand daher vorerst darin, eine Apparatur aufzubauen, die die Titration unter völligem Luftabschluss gewährleistet.

Man titriert in einer Kohlensäure- oder Stickstoffatmosphäre, die mit grösster Sorgfalt von jeglichen Spuren Sauerstoff befreit werden muss. Hiefür hat sich eine Leuko-Indigocarminlösung als sehr energisches Sauerstoffabsorbens aus-

gezeichnet bewährt. Es ist selbstverständlich, dass auch die Vorratslösungen der Chrom (II)-Salze vom Sauerstoff ferngehalten werden müssen. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so sind Chrom (II)-Salzlösungen ebenso titerstabil wie Permanganat. Die in der Literatur hin und wieder erwähnte Selbstzersetzung der Chrom (II)-Lösungen zu Chrom (III) und Wasserstoff tritt in reinen, gut geschützten Lösungen nicht auf. Kontrollversuche, die sich über Jahre erstreckten, zeigten keine Wasserstoffentwicklung.

Im folgenden sollen nun ein paar Titrationskurven beschrieben werden, die mit dieser Apparatur erhalten worden sind.

Kupfertitration.

Titriert man Kupfer(II)-Lösungen in schwefelsaurem Milieu mit Chrom(II)-sulfat, so wird das Kupfer direkt zu Metall reduziert. Wenn man aber in stark salzsaurer Lösung arbeitet, so tritt auf halber Strecke ein sehr scharfer Potentialsprung auf, der der Reduktion zu Kupfer (I)-chlorid entspricht.

Man erkennt daraus, dass man je nach Wahl des Milieus bestimmte Oxydationsstufen scharf hervortreten lassen kann. Aus dieser Erkenntnis kann man auch in andern Fällen Nutzen ziehen.

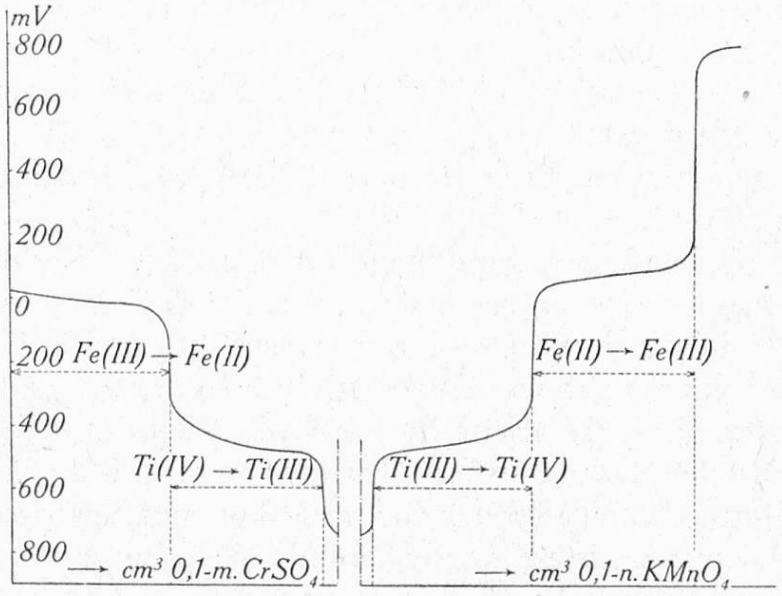


Fig. 10

Eisen und Titan.

Fig. 10 zeigt die Titration von Eisen neben Titan. Nachdem die chromometrische Titration durchgeführt war, wurde mit Permanganat zurücktitriert. Die zuerst beobachteten Stufen treten nun in umgekehrter Reihenfolge nochmals auf.

In dieser Möglichkeit des »Hin- und Hertitrierens« liegt ein grosser Vorteil des Verfahrens, indem so eine sehr erwünschte Kontrolloperation zur Verfügung steht.

Eisen und Vanadium.

Recht interessant sind die Verhältnisse bei der Titration von Eisen und Vanadium. Zuerst wird Vanadium (V) zu Vanadium (IV) reduziert, dann Eisen (III) zu Eisen (II) und schliesslich Vanadium (IV) zu Vanadium (III). Der zweite Potentialsprung ist nicht sehr scharf. Man wird daher zur Auswertung nur die Äquivalenzpunkte des ersten und des dritten Sprunges verwenden und die Eisenmenge aus der Differenz Reagensverbrauch bis zum dritten Sprung minus zweimal Reagensverbrauch bis zum ersten Sprung errechnen. Der zweite Potentialsprung ist immerhin zu Kontrollzwecken sehr erwünscht.

Eisen und Molybdän.

Ähnlichen Verhältnissen begegnet man bei der Bestimmung von Eisen und Molybdän in salzsaurem Milieu. In der ersten Stufe werden Molybdän (VI) zu Molybdän (V) und Eisen (III) zu Eisen (II) gemeinsam reduziert. Die zweite Stufe entspricht der Reduktion von Molybdän (V) zu Molybdän (III). Aus der Lage der beiden Potentialsprünge ist der Gehalt an Molybdän und Eisen leicht zu berechnen.

Titriert man aber unter Ausschluss von Chlorid in schwefelsaurem Milieu, so wird in der ersten Stufe nur das Eisen reduziert; dann folgt, sauber getrennt, die Reduktion von Molybdän (VI) zu Molybdän (V).

Eisen, Molybdän und Wolfram.

Schliesslich sei noch auf die Möglichkeit der gemeinsamen Bestimmung von Eisen, Molybdän und Wolfram hingewiesen.

In salzsaurer Lösung sind folgende Stufen scharf erfassbar:

1. Stufe: Reduktion von Eisen (III) zu Eisen (II) und von Molybdän (VI) zu Molybdän (V).
2. Stufe: Reduktion von Molybdän (V) zu Molybdän (III) und von Wolfram (VI) zu Wolfram (V).

In schwefelsaurem Milieu zeigen sich folgende Stufen:

1. Stufe: Eisen (III) zu Eisen (II) allein.
2. Stufe: Molybdän (VI) zu Molybdän (V) allein.

Das Wolfram bleibt auf der Wertigkeitsstufe VI stehen.

Beide Titrationen geben zusammen die Möglichkeit, alle drei Komponenten zu berechnen.

Überblickt man zusammenfassend nochmals die analytischen Möglichkeiten, die für die Metalluntersuchung durch die Potentiometrie gegeben sind, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Redoxpotentiale der in Frage kommenden Ionenumlagerungen liegen meist auf verschiedenen Niveaus, sodass sich beim potentiometrischen Titrieren die einzelnen Komponenten durch Stufen der Titrationskurve erkennen lassen.

Liegen die Stufen zu nahe beieinander, sodass die Wendepunkte nicht scharf erfasst werden können, so besteht die Möglichkeit, sie von einander zu trennen

a) durch Änderung der Azidität, da viele Redoxpotentiale säureabhängig sind;
b) durch Zusatz gewisser Anionen, die mit einzelnen Oxydationsstufen stabile Komplexe oder Fällungen geben, was wiederum auf die Höhe der Redoxpotentiale von Einfluss ist.

Die *Konduktometrie* oder *Leitfähigkeitstitration* hat bei weitem nicht die Bedeutung erlangt wie die Potentiometrie. Sie wird praktisch eigentlich nur in vereinzelten Fällen angewandt. Es handelt sich um folgendes.

In wässeriger Lösung zeigen die Ionen sehr verschiedene Ionenbeweglichkeiten. Einige Zahlen mögen dies belegen.

$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}$	OH'	SO_4''	Cl'	NO_3'
315	65	51	44	174	68	66	62

Daraus ist zu ersehen, dass beispielsweise eine verdünnte HCl-Lösung eine viel grössere Leitfähigkeit aufweist als eine gleich konzentrierte NaCl-Lösung. Ferner leitet auch eine NaOH-Lösung besser als NaCl-Lösung gleicher Konzentration.

Die konduktometrische Titration der Salzsäure mit Natronlauge besteht darin, dass man über den ganzen Analysenverlauf die Leitfähigkeit misst und diese in einem Titrationsdiagramm als Funktion der Reagensmenge aufträgt.

Im ersten Teil der Titration wird durch den Natronlaugezusatz die Salzsäure durch Natriumchlorid ersetzt, und, da dieses schlechter leitet als HCl, sinkt die Leitfähigkeit. Nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit wieder an, da jetzt zum schon vorhandenen NaCl laufend NaOH hinzukommt. Der Neutralpunkt liegt im Minimum der Kurve. Die beiden Kurvenäste sind praktisch geradlinig. Immerhin besteht an der tiefsten Stelle eine Abrundung, sodass es nicht leicht ist, den Äquivalenzpunkt mit Sicherheit zu erfassen. Meist geht man so vor, dass man die geradlinigen Teile des Diagramms mit dem Lineal verlängert und den Schnittpunkt der beiden Geraden als Äquivalenzpunkt anspricht.

Somit besteht immer eine gewisse Unsicherheit, und in der Tat erreicht man mit der Konduktometrie nie die hohe Präzision, die man von andern analytischen Methoden, insbesondere auch von der Potentiometrie zu verlangen gewohnt ist. Nur in den günstigsten Fällen kann man mit einer Genauigkeit von etwa 1 % rechnen. Das ist auch der Grund, weshalb man die Konduktometrie meist nur dann zu Hilfe zieht, wenn andere, bessere Verfahren nicht in Betracht fallen.

Liegt zur Analyse ein Gemisch einer starken und einer schwachen Säure vor, so liefert die konduktometrische Titration ein Kurvenbild mit 3 geradlinigen Teilstücken; das erste entspricht der Neutralisation der starken Säure, das zweite derjenigen der schwachen Säure und das letzte dem Reagensüberschuss.

Die Titration einer Lösung von NaOH und Na_2CO_3 mit Salzsäure gibt ein steil abfallendes Kurvenstück für die Neutralisation des NaOH, dann folgt eine annähernd horizontale Linie für den Umsatz des Na_2CO_3 zu NaCl, und nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Titrationskurve wieder an.

Neben der Verwendung in der Azidimetrie kann die Leitfähigkeitstitration zur Fällungsanalyse herangezogen werden. Als Beispiele seien erwähnt:

Titration von NaCl mit $AgNO_3$,
Titration von $Ca^{\cdot\cdot}$ mit $Na_2C_2O_4$.

Dagegen besteht keine Möglichkeit, Oxydations- und Reduktionstitrationen konduktometrisch zu verfolgen.

Die Titrierapparatur für die Konduktometrie ist äusserst einfach: Titriergefäss mit Rührer, Burette für die Titrierflüssigkeit, 2 Elektroden aus platiniertem Platin (Blech oder dicke Drähte).

Als Messvorrichtungen sind verschiedene Konstruktionen üblich.

Das primitivste Messgerät ist die bekannte *Wheatstone*'sche Brücke. Man arbeitet mit Wechselstrom (Induktorium) und ermittelt die Lage des Schleifkontakts, für die Ton-Minimum im Telephon festgestellt wird.

Die in vielen Laboratorien vorhandene Kohlrausch-Brücke arbeitet nach diesem Prinzip.

Diese Instrumente haben aber den grossen Nachteil, dass nach jeder Reagenszugabe das Ton-Minimum abgetastet werden muss, eine mühsame, unerfreuliche Arbeit!

Man hat daher versucht, Apparate zu konstruieren, die gestatten, ohne Manipulation die Leitfähigkeit als Zeigerausschlag abzulesen. Diese Vorrichtungen zur sog. »visuellen« Leitfähigkeitstitration sind jetzt allgemein üblich.

Apparatur zur visuellen Leitfähigkeitstitration

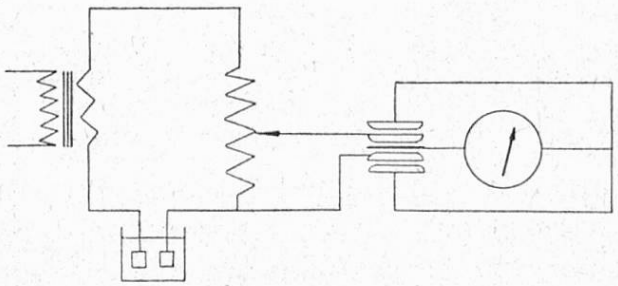


Fig. 11

Recht gut brauchbar ist die in Fig. 11 wiedergegebene Messvorrichtung. Sie besteht aus

Klingeltransformator 220 / 12 Volt
Titrierzelle
Widerstand, ca. 50 Ohm
Selengleichrichter
Millivoltmeter für Gleichstrom

Durch die Zelle fliesst Wechselstrom, der zur Messung mittelst eines Trokkengleichrichters gleichgerichtet wird. Man kann auf diese Art die wohl in jedem Laboratorium vorhandenen Millivoltmeter für Gleichstrom (z. B. Pyrometerinstrumente) benützen.

Wenn in der Titrierzelle die Leitfähigkeit ansteigt, so wird der Zeigerausschlag vergrössert. Man hat also lediglich den Zeigerausschlag als Funktion der Reagensmenge im Diagramm aufzutragen.

Die bereits erwähnten Röhrenpotentiometer können zur visuellen Leitfähigkeitstitration verwendet werden. Man benützt hier die Gleichrichterwirkung der Elektronenröhren und hat dem Messinstrument nur noch ein kleines Zusatzgerät beizufügen.

Der sehr klare, lebendige, allseitiges Interesse erweckende Vortrag wurde mit grossem Beifall verdankt. Hierauf nahm der Vorsitzende eine kleine Programmumstellung vor und erteilte Herrn *Heinzl*, Zürich, der wegen militärischen Pflichten die Sitzung vorzeitig verlassen musste, das Wort zu seinem Referat

Über die Methodik des Gesamtstoffwechselversuches

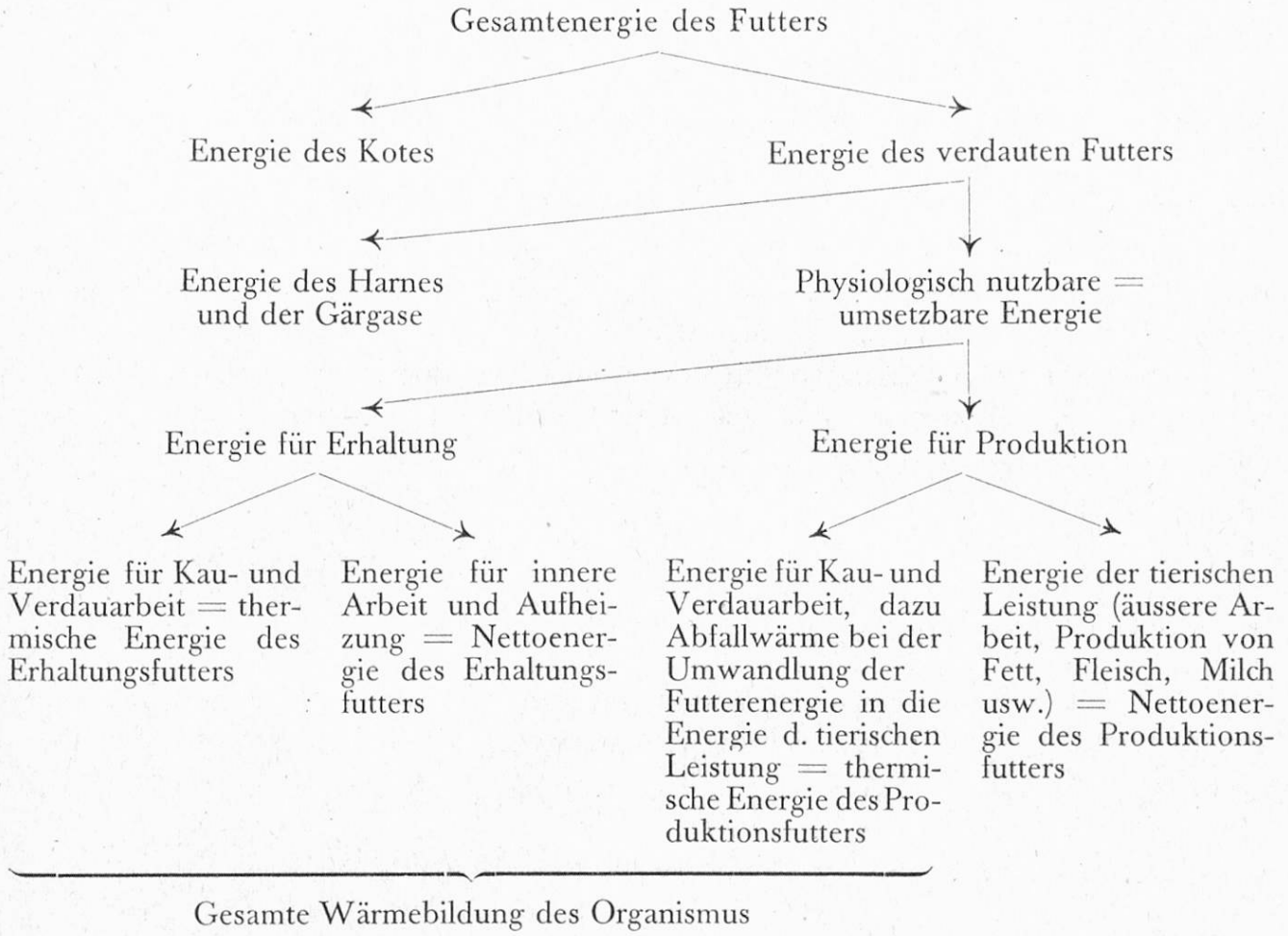
Einige Grundlagen und Erfahrungen

1. Einleitung

Den Ernährungsphysiologen, die sich mit der Fütterung landwirtschaftlicher Nutztiere abgeben, dient der Gesamtstoffwechselversuch zur quantitativen Erfassung des im tierischen Organismus sich abspielenden Stoff- und *Energieumsatzes*. Für die Fütterungspraxis sind exakte Messungen und vergleichende Untersuchungen des tierischen Stoff- und Energiehaushaltes von grösster Bedeutung, da sie die Grundlage jeder rationellen Fütterung darstellen.

Nachfolgend sollen einige Probleme, die mit der Messung des Energieumsatzes in Zusammenhang stehen, behandelt werden. Zu diesem Zwecke führen wir zunächst eine schematische Darstellung an, die erkennen lässt, wie die im Futter enthaltene Energie im tierischen Organismus umgesetzt wird.

Darstellung der Energieumsetzung im tierischen Organismus
(nach E. Crasemann)



Aus dieser Darstellung geht hervor, dass die Grösse der *Produktionswirkung* eines Futtermittels ausser von den durch die Ausscheidung von Faeces, Harn und Gärgasen entstehenden Verluste von einer Reihe von Vorgängen abhängig ist, deren Endergebnis einheitlich als Wärme erscheint. Je grösser die teilweise von der Beschaffenheit des Futters, von der Natur des Tieres und von der Art der Leistungsrichtung abhängige Wärmebildung ist, desto kleiner ist die Produktionswirkung und umgekehrt. Handelt es sich darum, die uns letztendlich am meisten interessierende Produktionswirkung eines Futters bei einem beliebigen Tier und irgend einer Leistungsrichtung zu erfassen, so wird man die Wirkung entweder auf Grund einer Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz bestimmen, oder man wird die gebildete Wärme messen und diese nebst den übrigen Energieverlusten (feste, flüssige, gasförmige Exkremente) von der Gesamtenergie des Futters in Abzug bringen. Die eine wie die andere Bestimmungsart verlangt die Durchführung des eingangs erwähnten Gesamtstoffwechselversuches. Nachfolgend soll im besonderen gezeigt werden, wie die *Wärmebildung* eines Tieres gemessen werden kann.

2. Die direkte Bestimmung der vom Tier gebildeten Wärme

Am einfachsten erscheint es uns, die vom Tier abgestrahlte Wärme direkt mit Hilfe eines Kalorimeters zu messen. Die hiefür notwendigen Tierkalorimeter sind jedoch bis jetzt verhältnismässig selten verwendet worden, da ihr Bau sehr teuer zu stehen kommt, und da es sich namentlich für grössere Tiere als schwierig erwies, die frei werdende Wärme mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

3. Die indirekte Bestimmung der Wärmebildung

a) *Die Berechnung der Wärmebildung auf Grund der Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz.* Diese Methode wird angewendet, wenn uns in erster Linie die Produktionswirkung eines Futtermittels interessiert, wobei gleichzeitig die Wärmebildung auf Grund der Ansatzwirkung (Fett- und Fleischansatz) und der vom Tier aufgenommenen und ausgeschiedenen Energiemengen nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

Abgegebene Wärme = Energie des Futters —
(Energie der festen, flüssigen und gasförmigen Ausscheidungen + Energieinhalt von Fett- und Fleischansatz)

Was unter der für die Berechnung des Fett- und Fleischansatzes notwendigen Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz zu verstehen ist, geht aus folgendem Beispiel hervor:

Schema einer Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz

	g C	g N
Aufgenommen im Futter	281,80	12,83
Ausgeschieden in festen + flüssigen Exkrementen	120,63	11,87
Kohlensäureproduktion	145,63	—
Methanausscheidung	10,39	—
Summe aller Ausgaben	276,65	11,87
Bilanz	+ 5,15	+ 0,96

Der aus der Bilanz hervorgehende Kohlenstoff- und Stickstoffansatz dient zur Berechnung des Fett- und Fleischansatzes. Wegen Raummangel müssen wir auf Einzelheiten der Auswertung der Bilanzen verzichten.

Die hier angeführte Methode hat den Nachteil, dass sie keine Auskunft darüber gibt, welche Stoffe sich an der Wärmebildung beteiligen. Zudem berührt die Tatsache unangenehm, dass die Wärmebildung auf Grund einer Differenz berechnet wird, wobei nie völlig vermeidbare Versuchsfehler infolge einer möglichen Summation das Endergebnis nicht unbedenklich verfälschen können.

b) *Die Bestimmung der Wärmebildung auf Grund der Stoffzersetzung.* Hiebei geht man aus von dem im Harn ausgeschiedenen Stickstoff (Harn-N), von der Kohlensäureproduktion und vom Sauerstoffverbrauch des Tieres. Die entsprechenden, im Gesamtstoffwechselversuch festgestellten Grössen werden, wie folgt, ausgewertet:

Gramm Harn-N . 6,25	=	Gramm zersetztes Eiweiss
Gramm zersetztes Eiweiss . 4,5	=	Wärme aus Eiweissverbrennung ($Kal._N$)
Gramm Harn-N . 0,97	=	O_2-Verbrauch für die Verbrennung N-haltiger Substanz in Litern
Gramm Harn-N . 0,78	=	CO_2-Produktion der Verbrennung N-haltiger Substanz in Litern

Die beiden letzten Grössen, subtrahiert von der gesamten, im Gesamtstoffwechselversuch bestimmten Menge CO_2 und O_2 ergeben die CO_2-Produktion und den O_2-Verbrauch, die von der Oxydation N-*freier* Substanz, also von der Fett- und Kohlehydratverbrennung herrühren. Die auf die Oxydation N-freier Stoffe entfallende Wärmebildung berechnet sich nach folgender Formel:

$$Kal._{NF} = O_{2\,NF} \left[4{,}686 + 0{,}123 \left(\frac{CO_{2\,NF}}{O_{2\,NF}} - 0{,}707\right)\right]$$

Hierin bedeuten:

$Kal._{NF}$	=	Kal. Wärmebildung aus Fett- und Kohlehydratverbrennung
$O_{2\,NF}$	=	Liter Sauerstoffverbrauch für die Verbrennung von Fett und Kohlehydraten
$CO_{2\,NF}$	=	Liter Kohlensäure, die hiebei erzeugt werden.

Für die Berechnung der Wärmebildung des Wiederkäuers, in dessen Pansen durch Gärungsvorgänge N-freie Stoffe unvollständig verbrennen, erfährt die erwähnte Formel eine gewisse Abänderung, auf die hier lediglich hingewiesen sei[1]).

Die *gesamte* Wärmeabgabe des Tieres ergibt sich durch Addition der aus der Verbrennung N-haltiger Stoffe einerseits und aus der Verbrennung N-freier Substanz anderseits berechneten Wärme.

Gegenüber der vorerwähnten Methode der Wärmebestimmung hat das hier kurz skizzierte Vorgehen vor allem den Vorteil, dass es Auskunft über die Natur der an der Wärmebildung beteiligten Stoffe gibt. Dabei ist zu erwähnen, dass nicht nur über die Menge des zersetzten Eiweisses und der verbrannten N-freien Stoffe als solche Aussagen gemacht werden können; auf Grund einfacher Bezie-

hungen kann auch berechnet werden, in welchem Umfange sich Kohlehydrate einerseits und Fett anderseits am Verbrennungsprozess der N-freien Substanz beteiligten.

4. Apparative Einrichtungen

Nachfolgend werden zwei Einrichtungen des Instituts für Haustierernährung an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich gezeigt, mit denen die Produktionswirkung eines Futters und die nach indirekter Methode feststellbare Wärmebildung des Tieres bestimmt werden können.

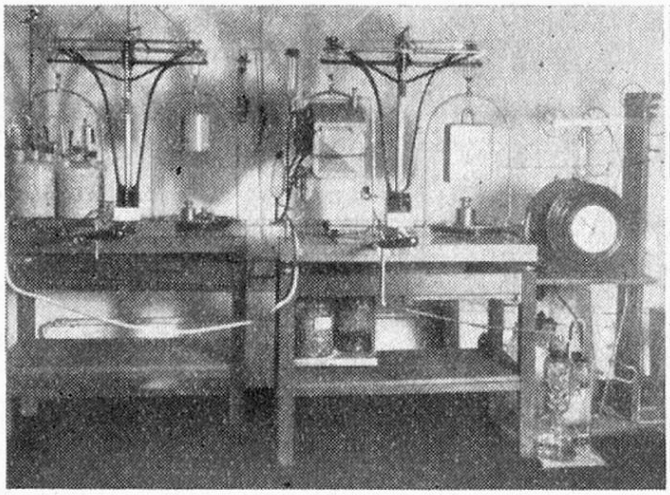


Photo I

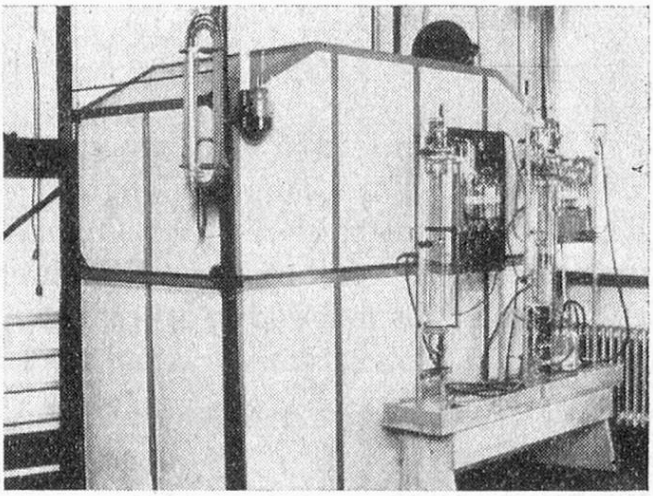


Photo II

Gesamtstoffwechselapparat für Kaninchen
(Photo I)

Das Prinzip dieses Apparates beruht auf der quantitativen Absorption und Wägung der gesamten, vom Versuchstier ausgeschiedenen Kohlensäure. Der Sauerstoffverbrauch ergibt sich durch Wägung des gesamten Respirationssystems[2]).

Pettenkofer-Apparat für Schafe und Schweine
(Photo II)

Der Apparat besteht zur Hauptsache aus einer luftdichten Kammer, die mit einem ständig arbeitenden Ventilationssystem in Verbindung steht. Von der gemessenen, austretenden Luft werden kontinuierlich aliquote Teilproben entnommen, die anhand volumetrischer Absorptionsanalysen sowohl die CO_2- und CH_4-Produktion, als auch den O_2-Verbrauch bestimmen lassen.

Vorrichtung zur kontinuierlichen, aliquoten Teilprobenahme der Respirationsluft[1])

(Photo III)

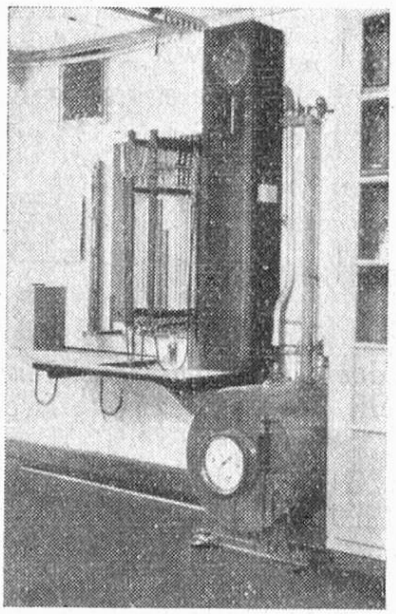


Photo III

5. *Die energetische Wirkung von Trockengras*

(Beispiel einer mit Gesamtstoffwechselversuchen verbundenen Untersuchung)

Nach *O. Kellner*[3]) erleiden *Rauhfuttermittel*, verglichen mit konzentrierten Futterstoffen, einen sog. *Wertigkeitsverlust*. Der Unterschied der beiden Futtermittelgruppen bezieht sich vor allem auf den Gehalt an Rohfaser, welche die physikalische Beschaffenheit der Futtermittel stark beeinflusst. Rohfaserreiche Futtermittel zwingen das Tier zu vermehrter Arbeit für das Kauen und Verdauen und damit zu grösserer Wärmebildung. Dieser Befund Kellners blieb lange Zeit unangefochten. Unsicher wurde die Lage erst, als man begann, *junges Grünfutter* mit einem relativ niedrigen Rohfasergehalt künstlich zu trocknen, indem man diesem lediglich das Wasser entzog, ohne es im übrigen zu verändern.

Durch das Trocknen erfahren alle Stoffgruppen des Grases, verglichen mit dem Frischgut, eine Konzentrationszunahme. Es fragt sich nun, ob insbesondere die Konzentrationszunahme der Rohfaser zu einer Vermehrung der Kau- und Verdauungsarbeit und damit zu einer vermehrten Wärmebildung führt, die wiederum einen Wertigkeitsverlust bedingen würde. Die Abklärung dieser Frage war Gegenstand unserer ersten Versuche mit dem oben abgebildeten Respirationsapparat für Schafe. Wir konnten damit zeigen, dass Junggras durch den Wasserentzug beim Trocknen tatsächlich einen Wertigkeitsverlust erleidet, auch dann, wenn seine Verdaulichkeit in keiner Weise verändert wird. Diese Wertigkeits-

verminderung ist gekennzeichnet durch eine, offenbar durch stärkere Belastung des Kauapparates verursachte vermehrte Wärmebildung des mit Trockengras gefütterten Tieres, der anderseits eine herabgesetzte Produktionswirkung gegenübersteht. Gemessen an der Produktionswirkung von jungem Frischgras, betrug die Wirkungseinbusse des daraus gewonnenen Trockengrases in unsern Versuchen 16 — 17 %, wobei zu betonen ist, dass wir das Trockengras in *unzerkleinertem* Zustande verfütterten. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass das Mahlen des Trockengutes die von uns nachgewiesene Wertigkeitsverminderung wieder aufhebt.

Literatur

[1]) O. Heinzl, Der Einfluss der künstlichen Trocknung auf die energetische Wirkung von Junggras, festgestellt durch Gesamtstoffwechselversuche am Schaf, Diss. ETH. 1943.

[2]) A. Ghoneim, Über den Gesamtstoffwechsel bei Unterernährung und Produktionsfutter, Diss. ETH. 1929.

[3]) O. Kellner, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, 9. Aufl., Berlin 1920.

Als nächster Referent spricht Herr Dr. *L. Gisiger,* Zürich-Oerlikon. Sein Referat ist betitelt:

Der Einfluss des Vitamins B_1 auf das Wachstum und den Ertrag verschiedener Kulturpflanzen

Klinisch experimentelle Beobachtungen legten die grosse Bedeutung der Vitamine und Hormone für die Gesundheit des menschlichen und tierischen Organismus dar. Dabei zeigte sich, dass Hauptträger der vorerst noch unbekannten, in der Nahrung zuzuführenden Gesundheitsstoffe die pflanzliche Kost ist.

Im Hinblick auf die Zweckmässigkeit ist die Frage naheliegend, ob die Pflanzen diese Stoffe auch wirklich notwendig brauchen.

Umfassende Versuche zeigen, dass die Auxine besonders jene Vorgänge regeln, die der Botaniker unter den Begriffen Geotropismus und Phototropismus kennt. Auch wurden durch Eintauchen von Saatgut in verdünnte Heteroauxinlösungen ganz beachtliche Mehrerträge erzielt.

Versuche mit Pilzen ergaben den eindeutigen Nachweis, dass diese zum Teil auf das Vorhandensein von Vitamin B_1 im Nährmedium angewiesen sind. Einige von ihnen zeigen sogar zum Vitamin B_1-Gehalt proportionales Wachstum; gestützt auf diese Feststellung hat Prof. Schopfer den sogenannten Phycomycetentest aufgebaut, eine Methode, um das Vitamin B_1 quantitativ zu bestimmen. Eine grosse Zahl von Pilzen ist im Stande, das Vitamin B_1 zu synthetisieren oder brauchen nur eines seiner beiden Derivate.

Interessant ist die Feststellung, wonach Keimlinge *ohne* die Kotyledonen in Vitamin B_1-haltigen Lösungen beliebig lang im Wachstum erhalten werden können, während sie in Vitamin B_1-freien Nährlösungen bald eingehen. Trotz dieser eindeutigen Feststellung sind nur wenig Versuche bekannt geworden, die dartun, dass Vitamin B_1-Zugabe zu grünen Pflanzen eine Wachstumsbegünstigung bringt. Es ist aber zu erwarten, dass von interessierter Seite verlangt werden

könnte, dass die Dünger auch nach ihrem Gehalt an Vitamin B_1 zu bewerten seien, dies namentlich von jenen Firmen, die aus Abfällen pflanzlicher und tierischer Herkunft Dünger herstellen.

Diese Überlegung einerseits und andererseits, um auf Grund eigener Versuche ein Urteil über diese Frage zu erhalten, wurden während 2 Jahren Kulturversuche unter Zugabe steigender Mengen Vitamin B_1 mit höheren Pflanzen durchgeführt. Die Versuche des ersten Jahres konnten nur mit je 2 Wiederholungen durchgeführt werden und ergaben wenig zuverlässige Ergebnisse. Im zweiten Jahre wurden die Versuche mit vierfacher Wiederholung angelegt, sodass von den einzelnen Verfahren der mittlere Ertrag mit dem dazu gehörenden mittleren Fehler berechnet werden konnte. Über die Vitaminzugabe und die erhaltenen Resultate orientiert die beiliegende Zusammenstellung.

Die Zahlen zeigen, dass von einer wachstumsbegünstigenden Wirkung nichts zu merken ist, dagegen kann beim Lein mit Sicherheit eine Schädigung und Ertragseinbusse festgestellt werden. Die durch Wachstumsbilder ergänzten Ausführungen zusammenfassend wurde erwähnt:

1. Die durchgeführten Vegetationsversuche zeigen, dass durch Zufuhr von Vitamin B_1, dem Aneurin, zu Sonnenblumen, Mais, Weizen, Lein und Buschbohnen keine wachstumsfördernde Wirkung erreicht wird und die Erträge mit und ohne zusätzliche Vitamingabe gleich hoch sind.
2. Da andererseits die Kulturpflanzen Vitamin B_1 als *lebensnotwendigen Wuchsstoff brauchen,* müssen wir aus diesen Versuchen schliessen, dass die Pflanzen Vitamin B_1 in ausreichender Menge aufbauen können.
3. In den Düngern braucht ein eventueller Gehalt an Vitamin B_1 nicht berücksichtigt zu werden, dieser Stoff kommt als *wertgebender Bestandteil nicht in Frage, er braucht in den Düngern* auch nicht mengenmässig ermittelt zu werden.

Einfluss steigender Mengen Vitamin B_1 auf das Wachstum und den Ertrag verschiedener Kulturpflanzen

Wöchentlich zweimal mit 200 cc begossen, enthaltend Vitamin B_1	Mittlere Erträge für jedes Verfahren und mittlerer Fehler						
	Sonnenblumen Trockensubstanz M ± m*)	Mais Trockensubstanz M ± m	Lein Trockensubstanz M ± m	Weizen Stroh Trockensubstanz M ± m	Weizen Körner Trockensubstanz M ± m	Bohnen Stroh Trockensubstanz M ± m	Bohnen frisch Samen M ± m
0	193 ± 2,85	140 ± 4,95	60,0 ± 0,08	47,1 ± 0,63	25,1 ± 0,62	13,75 ± 0,58	39,6 ± 1,28
0,8 γ	191 ± 3,87	130,5 ± 9,1	57,6 ± 1,24	46,7 ± 1,87	25,4 ± 0,74	13,4 ± 1,65	34,3 ± 0,83
Differenz (Verf. 2–1) ± m_d **)	–2 ± 4,8	–9,5 ± 10,35	–2,4 ± 1,24	–0,4 ± 1,97	+0,3 ± 0,97	–0,4 ± 1,7	–5,3 ± 1,5
4,0 γ	190 ± 3,55	137,8 ± 3,25	58,4 ± 0,55	45,4 ± 0,68	25,4 ± 0,43	12,9 ± 1,22	38,1 ± 0,72
Differenz (Verf. 3–1) ± m_d	–3 ± 4,6	–2,2 ± 5,9	–1,6 ± 0,55	–1,7 ± 0,92	+0,3 ± 0,75	–0,9 ± 1,3	–1,5 ± 1,5
20,0 γ	191,5 ± 3,57	138,1 ± 4,98	55,3 ± 0,79	48,0 ± 1,92	23,1 ± 0,82	14,3 ± 0,75	39,6 ± 0,90
Differenz (Verf. 4–1) ± m_d	–2 ± 4,6	–1,9 ± 7,0	–4,7 ± 0,79	+0,9 ± 2,1	–2,0 ± 1,03	+0,5 ± 0,9	+0 ± 1,6

*) Berechnung des mittleren Fehlers des Mittels $m = \pm \sqrt{\frac{(V^2)}{n(n-1)}}$ (V^2) = Summe der Quadrate der Einzel-Abweichungen, n = Zahl der Wiederholungen (4)

**) Berechnung des mittleren Fehlers der Ertragsdifferenz $m_d = \pm \sqrt{m_1^2 + m_2^2}$ m_1 und m_2 sind die mittleren Fehler der für die Differenzbildung verwendeten Mittelerträge

Im Anschluss an das Referat bemerkt Herr *Haag*, Dyna S. A., Freiburg, dass die Versuche nicht in sterilen Böden angesetzt wurden. Bakterien, Algen oder andere Organismen könnten folglich darin Vitamin B_1 synthetisieren, sodass die Schlussfolgerungen des Referenten nicht ganz sicher scheinen. Letzterer erwidert, dass die Versuche nur dartun sollen, dass in der *Düngung* auf den Vitamin-B_1-Gehalt nicht Rücksicht genommen zu werden braucht, trotzdem unbestritten ist, dass die Pflanze Vitamine benötigt.

Nach kurzer Pause wird vom Vorsitzenden Herrn Dr. *Viollier*, Kantonschemiker, Basel, das Wort erteilt für sein Referat

Zur Frage des Fettverderbs

Als die Lebensmittelchemiker sich mit dem Problem des Fettverderbs auseinandersetzten, haben sie sich zuerst mit dem Ausarbeiten von Verfahren zum Nachweis der Fettverderbnis befasst; dann versuchten sie den Mechanismus des Verderbens der Fette zu erforschen. Wie weit dies gelungen ist, ergibt sich aus folgender Feststellung eines der bedeutendsten deutschen Fettchemiker:

»Mit dem Problem des Verderbens beschäftigt man sich seit rund 150 Jahren; trotzdem ist man über die Vorgänge des Fettverderbens noch recht unvollkommen unterrichtet.«

Wenn die Untersuchungen auf dem Fettgebiet, die das Basler Kantonale Laboratorium, seiner Tradition gemäss, in den letzten Jahren durchführte, uns mit dieser Frage etwas vertraut machten und für gewisse Zwecke einige Bedeutung haben konnten, so sind wir noch weit davon entfernt, das Problem »Fettverderb« zu beherrschen. Ich werde mich deshalb darauf beschränken, über das Verderben der Fette einige orientierende Betrachtungen in zwangloser Reihenfolge darzulegen und anknüpfend über die Arbeiten kurz zu berichten, die wir hauptsächlich auf Veranlassung der Sektion für Speisefette und Speiseöle des Eidg. Kriegsernährungsamtes unternommen haben.

Was verstehen wir unter Fettverderb? Unter diesem Begriff fasst man alle chemischen Veränderungen zusammen, bei welchen das Fett eine mehr oder weniger nachteilige Veränderung im Aussehen, Geruch und Geschmack, im Vergleich zum normalen Produkt, erleidet. Es ist also ein sinnesphysiologischer Begriff, und man unterscheidet, den verschiedenen Merkmalen gemäss,

das Sauerwerden,
das Seifigwerden,
das Talgigwerden,
das Ketonranzigwerden und
das Aldehydranzigwerden.

Dazu kommt das Fischigwerden oder Vertranen, das bis jetzt weniger bekannt und weniger erforscht ist.

Das Verderben kann bedingt sein durch Einwirkung von Zeit, Wärme, Wasser, Sauerstoff und Licht, oder durch einen biochemischen Prozess (Wirkung von Fermenten), oder auch durch die Wirkung von Mikroorganismen.

Die Produkte des Fettverderbens, deren Nachweis und Bestimmung die Lebensmittelchemiker immer beschäftigten, entsprechen den verschiedenen sinnesphysiologischen Merkmalen:

Beim *Sauerwerden* sind es höhere Fettsäuren, die durch chemische oder biologische Hydrolyse (sog. Lipolyse), oder durch Abbau der ungesättigten Säuren zu andern Säuren, entstehen.

Die Freilegung von Buttersäure hingegen ist kennzeichnend für die spezielle Ranzigkeit der Butter.

Die *Seifigkeit* besteht in einer Freilegung von Säuren mittlerer Molekulargrösse wie Capron-, Capryl- und Caprinsäure, meistens durch Wirkung von Mikroorganismen.

Das *Talgigwerden* äussert sich durch das Auftreten von Oxysäuren oder durch Polymerisation ungesättigter Anteile, stets unter Erhöhung des Schmelzpunktes.

Bei dem hauptsächlich durch Schimmelpilze bewirkten *Ketonigwerden* erleiden die freien Fettsäuren eine β-Oxydation in β-Ketosäuren und durch Einwirkung von Carboxylase werden diese zu einem Methylalkylketon (von Methylamyl- bis Methylundecylketon) abgebaut. Wegen des mehr oder weniger angenehmen Geruchs dieser Ketone spricht man von Parfümranzigkeit.

Die *Aldehydranzigkeit* ist eine Folge des autoxydativen Fettabbaus und ist durch die Entstehung von Heptylaldehyd und Nonylaldehyd sowie von Epihydrinaldehyd gekennzeichnet. Der Epihydrinaldehyd ist der Träger der nach meinem verehrten Vorgänger genannten Verdorbenheitsreaktion, die er vor 44 Jahren entdeckte. Dieser überall als *Kreis-Reaktion* bekannte Nachweis des Epihydrinaldehyds hat seine endgültige Deutung durch die Arbeiten von Powick erhalten, während seine Ausführung durch Täufel wesentlich verfeinert wurde.

Betrachten wir jetzt das Fettverderben nicht mehr nach den entstandenen Produkten, sondern nach der Art der Vorgänge, nach dem Mechanismus der Umsetzungen, so lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden:

die Prozesse des Fettumsatzes durch Mikroorganismen und
diejenigen des rein chemisch verursachten Fettumsatzes.

Entsprechend diesen beiden Arten des Verderbens ist die Frischhaltung der Fette, ihre Vorratspflege, zu gestalten:

z. B. wird der Schutz vor biologischem Verderben durch Fernhaltung von Keimen unter Abtötung der Mikroorganismen oder Anwendung von Konservierungsmitteln, durch starke Abkühlung oder Lagerung in Kohlensäure oder anderen inerten Gasen erreicht, während der Schutz vor chemischem Verderben

durch Ausschluss der Luft und des Lichtes sowie durch starke Abkühlung oder durch Anwendung von Antioxygenen geschieht. — Selbstverständlich ist eine erste Bedingung der gänzliche Ausschluss jeder Spur von Wasser, da schon 0,3 % Wasser genügen, um z. B. die Fettspaltung des Schweinefetts durch lipophile Bazillen, lipasebildende Mikrokokken oder Schimmelpilze wie Aspergillus niger einzuleiten, und erst unter 0,01 % Wasser jedes Wachstum dieser Mikroorganismen ausbleibt.

Zu den Prozessen des rein chemisch bedingten Fettumsatzes gehören:
der autoxydative Fettabbau,
die Methylketonbildung (also hier ohne Mikroorganismen) und
der fermentative Fettabbau.

Es ist nicht meine Absicht, hier erschöpfend über alle Vorgänge des chemisch bedingten Fettverderbens zu berichten; hingegen möchte ich noch einige Augenblicke bei dem autoxydativen Fettumsatz verbleiben, welcher im ganzen Fettverderben eine zentrale Stellung einnimmt. Die erste Phase dieses Umsatzes, über dessen Reaktionsmechanismus erstmals von *Tschirch* und *Barben* eine zusammenfassende Vorstellung entwickelt wurde, welche in der »Schweiz. Apotheker-Zeitung« 1924 erschien, ist eine Anlagerung von Luftsauerstoff an die Lückenbindung der olefinischen Glyceride mit Bildung von peroxydischen Verbindungen, die destruktiv wirken und sehr verschiedene Zersetzungsprodukte erzeugen. Prof. *Täufel,* der sich seit einigen Jahren dem Studium dieses Problems widmet, unterscheidet noch neben dem Molekülabbau einen Molekülaufbau, d. h. eine Autoxy-Polymerisation bzw. Autoxy-Kondensation, deren Produkte uns durch die Verdickung von alten Ölen, durch die Haut- oder Filmbildung auf altem Olivenöl, durch die Oxynbildung, z. B. bei Leinöl, sowie durch die Viskositätserhöhung bei altem Schweineschmalz offenbart werden, ohne dass der Genusswert dieser Öle oder Fette praktisch beeinträchtigt wird. — Unter den Produkten des Molekülabbaus erwähnt *Täufel* neben Wasser und Kohlensäure oder Kohlenmonoxyd alle diejenigen, die wir eingangs angegeben haben, d. s. Säuren, Ketone und Aldehyde, vor allem Heptyl- und Nonylaldehyd und, bei Autoxydation unter Lichteinfluss, Epihydrinaldehyd, welcher demnach das spezifische Merkmal dieses besonderen Verderbens ist.

Zur Erkennung der ersten Phase der Autoxydation dient die Bestimmung des Peroxydsauerstoffs, auch aktiven Sauerstoff genannt (Peroxydzahl nach *Lea,* Verdorbenheitszahl nach *Gangl* und *Rumpel*), während andere Methoden die schon gebildeten, wasserlöslichen oder mit Wasserdampf flüchtigen oxydierbaren Produkte ermitteln (Oxydationszahl nach *Issoglio,* nach *Strohecker* oder nach *Högl*).

Wir sind in Basel auf die Bestimmung der Peroxydzahl gekommen, als wir gegen Ende des Jahres 1940 eine Frage betreffend den Frischezustand bzw. die Lagerfestigkeit von Speckseiten, die in einem Kühlhaus eingelagert waren, zu

beantworten hatten. Von dem aus drei Proben Speck extrahierten Fett bestimmte damals mein Mitarbeiter, Dr. *Iselin*, zum ersten Male die Peroxydzahl nach der Methode von *Lea*, wie sie in verschiedenen Publikationen in der Zeitschrift »Fette und Seifen« angegeben war. In den folgenden Jahren hatten wir Gelegenheit, die *Lea*-Zahl von vielen verschiedenen Proben Speck, Fett oder Öl zu bestimmen, sodass wir heute auf Erfahrungen zurückblicken können, die auf mehr als 340 Bestimmungen beruhen. Wir untersuchten nämlich folgende Proben:

	Speck	Speisefette	Speiseöle	Öle aus Eikonserven u. Mahlprodukten	Total
1940	3	—	—	—	3
1941	13	75	10	—	98
1942	30	18	98	7	153
bis 10. IX. 43	—	70	17	1	88
Total	46	163	125	8	342

Nicht inbegriffen sind einige Kontrollbestimmungen, die mit älteren Mustern ausgeführt wurden, um die Auswirkung des Alterns zu kontrollieren. Wenn wir berücksichtigen, dass wir jeden Monat einige Fette und Öle fortlaufend untersuchen und wir vor acht Tagen noch einen Auftrag zur Untersuchung von 81 Ölproben erhielten, so werden wir am Ende dieses Jahres auf ein Total von ca. 200 Untersuchungen ankommen, was für die drei Jahre 1941—1943 ein Gesamttotal von ca. 450 ergibt. Wir glauben demnach behaupten zu dürfen, und dies in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Laboratorien, dass die Peroxydzahl als zuverlässiger Wertmesser für die Qualität eines Speisefetts oder eines Speiseöls angesehen werden kann.

Die Peroxydzahl stellt tatsächlich ein bequemes, schnell feststellbares und ausreichendes Kriterium dar, um Fette nach dem Grade ihrer Frische zu beurteilen und um ihre Lagerfestigkeit zu kontrollieren. Sie erlaubt die erste Phase des Verderbens, die Autoxydation, zu erkennen und in ihrem Fortschreiten zu verfolgen. Mit Hilfe der Peroxydzahl können Oxydationsvorgänge früher als mit irgendwelchen anderen zur Zeit bekannten Mitteln festgestellt werden. Bei kleineren Peroxydzahlen erhält man z. B. noch keine Verdorbenheitsreaktion nach *Kreis* und kann man auch mit der Sinnenprüfung keine nachteiligen Veränderungen feststellen. — In Anlehnung an verschiedene Publikationen, nehmen wir für unsere Beurteilung als Grenze für frische genussfähige Fette die Peroxydzahl 5 an, die auch als »Ranziditätsgrenze« bezeichnet wird.

Da die wenigsten schweizerischen Laboratorien über unsere *Lea*-Zahl-Bestimmungen orientiert sind, erlaube ich mir, einige Worte über die Methode zu sagen:

Die Peroxydzahl nach *Lea* ist die Zahl der cm^3 einer 1/500 N Natriumthiosulfatlösung, die erforderlich sind, um das Jod zu titrieren, das durch den aktiven Sauerstoff aus 1 g Fett von der Verbindung Kaliumjodid abgeschieden wurde.

Da 1 Mol Thiosulfat 1 Atom Jod und $^1/_2$ Atom Sauerstoff entspricht (demnach 1 cm³ n/500 Thiosulfat 16 γ Sauerstoff entsprechen), ist die Erfassungsgrenze (bei $^1/_{10}$ cm³) 1,6 γ aktiven Sauerstoffs in 1 g Fett.

Unsere, im Laufe der Erfahrungen von Dr. *Iselin* ausgearbeitete Laboratoriumsvorschrift lautet:

In einem Reagensglase von 180×18 mm gibt man nacheinander zu 1 g Öl oder geschmolzenem Fett 20 cm³ eines Gemisches von 2 Vol. Eisessig + 1 Vol. Chloroform sowie 1 g Jodkalium pulverisiert. Alsdann leitet man Kohlensäure ein und verschliesst das Reagensglas mit einem Gummistopfen. Der Inhalt wird gut durchgemischt und das Reagensglas in einem Kupferbecher mit siedendem Wasser eingetaucht. Sobald das Chloroform zu sieden beginnt, lüftet man den Stopfen und wartet kurz, bis das Reaktionsgemisch kocht und in die Nähe der Rohröffnung steigt. Dann kühlt man rasch unter dem Wasserhahnen ab, giesst in einen 100 cm³ Erlenmeyer mit 25 cm³ einer 1%igen Lösung Jodkalium und spült das Reagensglas mit weiteren 25 cm³ dieser Jodidlösung nach. Nach Zusatz von frischer Stärkelösung wird mit n/100 Thiosulfatlösung bei diffusem Licht titriert.

Durch einen Blindversuch kontrolliert man die Jodabscheidung der Reagenzien und zieht den Betrag (cm³ n/100 Thiosulfat) ab. Die Differenz, mit 5 multipliziert, ergibt die *Lea*-Zahl.

Die Verdorbenheitszahl nach *Gangl*, welche die mg Kaliumjodid, die vom aktiven Sauerstoff von 10 g Fett zersetzt werden, angibt, kann aus der *Lea*-Zahl berechnet werden, indem man diese mit 3,32 multipliziert.

Wie bereits erwähnt, nehmen wir als Grenze für frische genussfähige Fette die *Lea*-Zahl 5 an, während *Gangl* die Ranziditätsgrenze bei einer Verdorbenheitszahl von 15 (entsprechend einer *Lea*-Zahl von 4,5) festsetzen möchte. Sein Masstab wäre demnach ein wenig strenger als derjenige, den wir anwenden.

Am Anfang haben wir aber nur die Fette beanstandet, welche die Ranziditätsgrenze deutlich überschritten hatten und oft gleichzeitig wegen des hohen Säuregrads zu beanstanden waren. Aber bereits in meinen Jahresberichten von 1940 und 1941 wurde auf die Tatsache hingewiesen, dass der Säuregrad kein richtiger Anzeiger und kein zuverlässiger Masstab für die Verdorbenheit der Fette ist. Auch in unseren Publikationen mit Dr. *Iselin* in den Mitteilungen 1941 haben wir auf die Bestimmung und Bedeutung der *Lea*-Zahl und auf die Unzulänglichkeit des Säuregrads hingewiesen. Wir schrieben damals (S. 261): »Die übliche Bewertung des Säuregrades für den Frischezustand und die Qualität eines Fettes ist daher zu revidieren, und der Peroxydgehalt muss als Ausdruck für die Umsatzbereitschaft im Sinne des Verderbs oder für eine bereits eingetretene Verderbnis massgebend sein.«

Einige Beispiele werden unseren Standpunkt noch besser illustrieren (siehe Tabelle).

Beanstandete und verdächtige Fette und Öle

Art des Fettes	*Lea*-Zahl	Säuregrad	Bemerkungen
Schweinefett	19,2	8,9	
Schweinefett	1,7	10,3 ×	
Premier jus	12,5	1,1	
Premier jus	19,0	1,3	
Premier jus	112,1	2,6	
Premier jus	95,1	2,9	
Schweinefett	10,2	1,9	
Schweinefett	13,4	1,6	
Schweinefett	18,5	1,7	
Schweinefett	23,7	1,8	
Schweinefett	8,1	30,2 ×	(6 % Wasser)
Schweinefett	7,7	1,6	
Knochenfett	49,1	2,7	
Rohes Kokosfett	0,5	15,4 ×	
Ziegenbutter	1,2	123,6	(stark ketonranzig)
Speiseöl	7,0	0,2	
Speiseöl	40,0	0,1	
Speiseöl	8,6	0,6	
Speiseöl	8,7	0,6	
Speiseöl	13,1	0,4	
Olivenöl	8,5	3,1	
Olivenöl	6,5	3,6	
Mohnöl	1,2	44,6 ×	
Gänsefett	31,0	9,1	
Hühnerfett	14,5	5,4	
5 Öle aus Volleipulver	0	33 bis 57 ×	
Öl aus Haferflocken	0,2	12,8	4 Jahre Lagerung
Öl aus Haferflocken	40,0	24,4	havariert
Öl aus Hirsemehl	4,2	309,0 ×	(87 % freie Säure)

Wir sehen also, dass gar kein Verhältnis zwischen dem Säuregrad und der Peroxydzahl besteht. Der Säuregrad spielt bei der Autoxydation keine Rolle, da die freien Fettsäuren durch Lipolyse entstehen. Diese Lipolyse ist es gerade, welche bei den mit einem Kreuz bezeichneten Proben das Verderben bewirkt hat: die Glyceridhydrolyse ist hier massgebend für die Verderbnis der betreffenden Fette. Aber viel häufiger ist die Autoxydation dafür verantwortlich, welche mit der Lipolyse nicht parallel geht.

Noch frappanter ist diese Tatsache der Nichtparallelität, dargestellt in den Kurven, die wir anlässlich der periodischen Untersuchung von 3 Fettproben aus KEA-Lagern im Auftrag der Sektion für Speisefette und Speiseöle aufstellen konnten (Kurven 1 und 2).

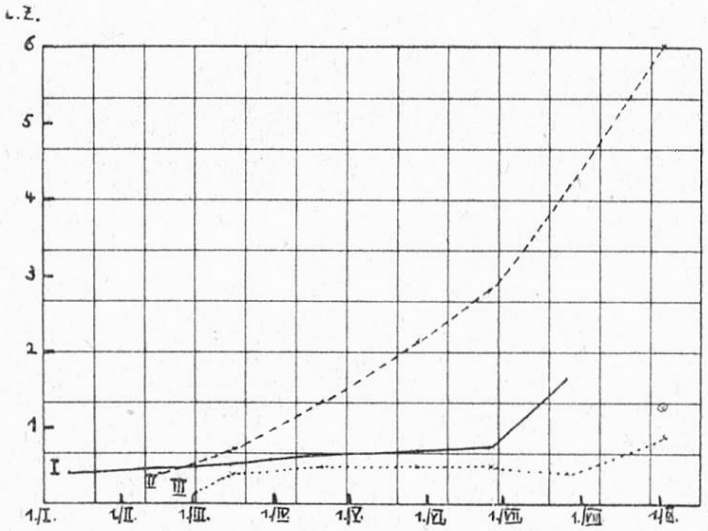


Fig. 1 Zunahme der Peroxyd-Zahl während 8 Monaten

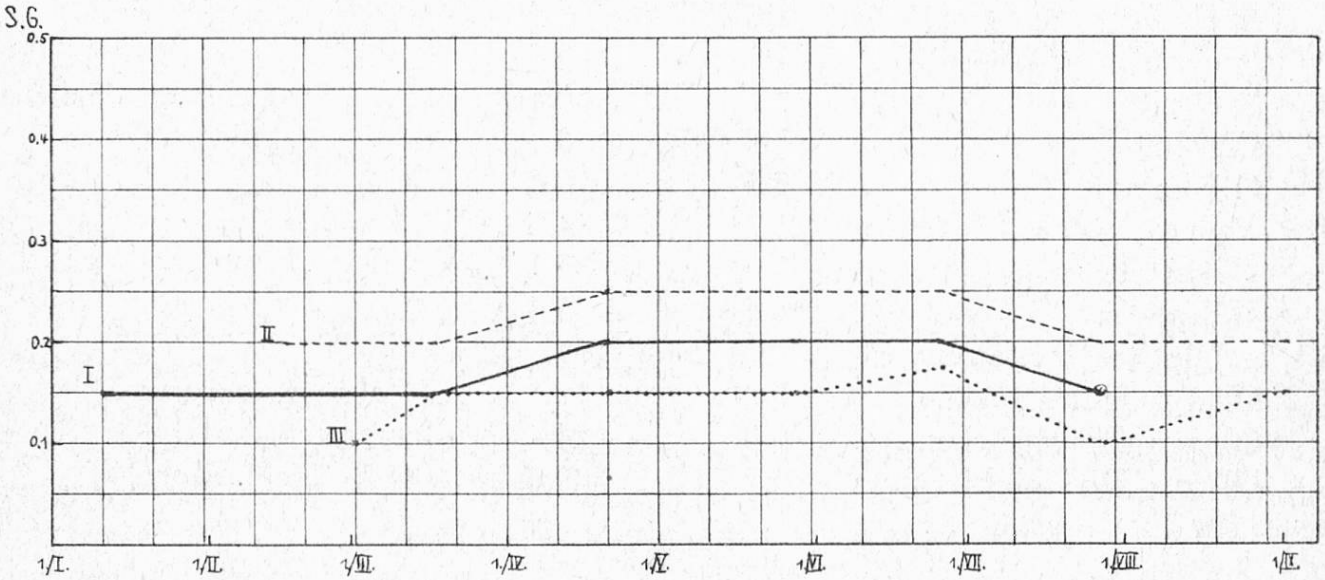


Fig. 2 Zunahme des Säuregrads

Die Unterschiede zwischen den Fetten II und III, welche ungefähr gleichzeitig hergestellt worden und zur Untersuchung gelangt waren, haben uns lange beschäftigt. Wir fragten uns wie diese Differenzen möglich waren und versuchten, sie mit kleinen Unterschieden in der Zusammensetzung oder mit der verschiedenen Herkunft der Rohmaterialien, oder durch den Umstand zu erklären,

dass Fett II gefärbt, während Fett III nicht gefärbt war. Bei dieser Gelegenheit dachten wir an die prooxygene Wirkung gewisser Farbstoffe wie Chlorophyll, das die Oxydation fördert, während hingegen Xantophyll als Antioxygen (Antioxydans, oder Inhibitor) gilt. Die Erklärung scheint viel einfacher zu sein: erst vor kurzem vernahmen wir, dass bei der Herstellung des Fettes II die Schmelze vor dem Eingiessen in die Formen stark geschlagen oder »hochgerührt« (sozusagen schaumig gerührt) wurde, sodass eine weitgehende Berührung mit Luft zustande kam. Diese Belüftung, die eventuell von einer höheren Erhitzung begleitet wurde, kann sehr gut für die stärkere Oxydationsbereitschaft von Fett II verantwortlich gemacht werden.

Um die Haltbarkeit der Fette besser zu beurteilen, haben wir ihre »Umsatzbereitschaft« bestimmt, indem wir die Schnelligkeit des Anwachsens der *Lea*-Zahl (und eventuell die Stärke der Aldehydbildung) innerhalb eines bestimmten Zeitraumes kontrollierten. Will man aber nicht zu lange warten, so kann man die Oxydation der Fette etwas forcieren, wie dies von *Ritter* und *Nussbaumer* für die Butter oder von Diemair und Fox für andere Fette vorgeschlagen wurde. *Ritter* erhitzt das Butterfett 8 Stunden lang auf 104° C in *Petri*-Schalen im Trockenschrank, während *Diemair* Sauerstoff durch das geschmolzene Fett bei 94° C während 30 oder 60 Minuten mittelst einer Glasfritterplatte einbläst. Da durch die übermässige Wärme künstliches Peroxyd entwickelt werden kann, verwenden wir eine Temperatur von 50° C während 48 Stunden. Um gleiche Verhältnisse zu haben, werden immer 10 g geschmolzenes Fett in die *Petri*-Schale eingewogen und in den Brutschrank gestellt. So bleiben die Fette nur in geschmolzenem Zustande und laufen keine Gefahr, in ihrer Beschaffenheit und Haltbarkeit beeinträchtigt zu werden, d. h. es bildet sich dabei kein zusätzliches, durch die Temperatur allein bedingtes Peroxyd. *Schweigart* hat nämlich gezeigt, dass schon bei 65° zusätzliche Peroxydigkeit eintreten kann. Wir erhielten in dieser Weise Werte, die uns erlauben, die Umsatzbereitschaft einigermassen anzugeben.

Bei der Kontrolle von amerikanischen Schweinefetten erhielten wir folgende *Lea*-Zahlen vor und nach Forcieren der Oxydation:

Probe 1	vor	1,8	nach	1,9
Probe 2	vor	3,1	nach	3,6
Probe 3	vor	7,7	nach	94,7 !

Mit den 3 Fettproben aus KEA-Lagern sieht die Sache so aus, wie in der Kurve Nr. 3 darstellt.

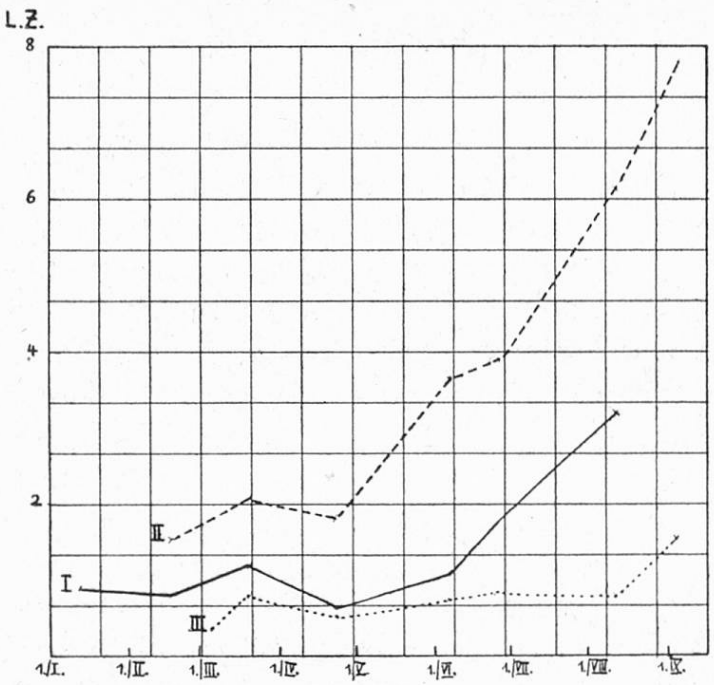


Fig. 3 Zunahme der Umsatzbereitschaft
(Peroxyd-Zahl nach 48-stünd. Erwärmen auf 50° C)

Zum Schlusse muss noch ausdrücklich betont werden, dass es sich bei unseren ungünstigen Beurteilungen nicht immer um eigentliche Beanstandungen handelt. Der grosse Vorteil der Peroxydzahl-Bestimmung liegt, wie gesagt, darin, eine beginnende Autoxydation frühzeitig zu erkennen und womöglich zu verfolgen, was heute bei Fett- oder Ölproben aus grösseren Lagern besonders wichtig ist. Wird dann eine ziemlich fortgeschrittene Autoxydation wahrgenommen, so können Massnahmen getroffen werden, um das Lager vor dem Verderben zu schützen oder zu retten, sei es durch rechtzeitige Verwertung oder durch passende Raffination. Handelt es sich um Lager, deren Bestand in die Hunderte von Tonnen gehen kann und deren Wert leicht 1 oder 2 Millionen Franken erreicht, so muss man, besonders in dieser Zeit der Verknappung unserer Fettvorräte, möglichst zuverlässige Methoden anwenden, um für die Landesversorgung empfindliche Verluste zu vermeiden. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, mit diesen Ausführungen Ihnen eine kleine Orientierung über eine dieser Methoden zu geben.

Auf eine Frage des *Vorsitzenden* antwortet der *Referent,* dass Sinnenprüfung und Verdorbenheitsreaktionen mit der *Lea*-Zahl meist parallel verlaufen. M. *Sjöstedt,* Neuchâtel, remercie M. *Viollier* d'avoir relevé que le degré d'acidité d'une graisse n'est pas un indice caractéristique de son altération. Aussi serait-il indiqué de modifier en conséquence la limite fixée par l'ODA à 5 et 8 dégrés d'acidité pour les beurres de cacao.

Le rapporteur suivant est M. *Perrenoud,* de l'Institut de chimie agricole de l'EPF, Zurich, qui parla des

Aspects colloidaux de la lignine

La lignine est un des problèmes de la chimie des plus discutés et des plus actuels. Comme composante du tissu ligneux, elle intéresse en premier lieu l'industrie chimique du bois ; elle pose également de nombreux problèmes aux analystes en tant que composante importante de la fibre végétale, où comme substance presque inerte, elle exerce une grande influence, par exemple sur la digestibilité des fourrages. Dans la formation du sol, la lignine joue un rôle de premier plan. Alors que les hydrates de carbone des débris végétaux sont rapidement détruits par les microorganismes du sol, la lignine semble assez résistante à ces agents, et, par oxydation lente et sorption sur les parties minérales du sol, elle forme le complexe humique dont elle influence profondément les propriétés. C'est dans ce domaine surtout qu'ont porté nos recherches.

On considère aujourd'hui la lignine comme un réseau de chaînes de valences principales, dont les chaînons sont principalement des dérivés du phénylpropane, contenant des groupes hydroxyles, carbonyles, carboxyles et méthoxyles, qui enrobe la cellulose et peut ici et là s'y combiner chimiquement.

Il ressort de cette définition que la lignine ne se trouve à l'état naturel et originel que dans le bois. Quelle que soit la méthode d'isolement, on sera toujours forcé de rompre les valences qui unissent le complexe de lignine à la cellulose et, par là, d'en modifier les propriétés chimiques.

L'isolement de la lignine peut se faire de deux manières : premièrement, en dissolvant la cellulose du bois par des méthodes appropriées, liqueur de *Schweizer* ou saccharification à l'aide d'acides. On obtient des lignines dites résiduelles, qui sont une masse poreuse où les lacunes représentent la place

occupée à l'origine par la cellulose. Ces méthodes, spécialement la saccharification du bois, sont assez violentes et il est probable qu'elles modifient plus profondément les lignines que les méthodes de la seconde manière, qui consistent à dissoudre la lignine à l'aide soit de solvants organiques, souvent des alcools ou du dioxane, soit dans l'industrie d'acide sulfureux. On obtient dans ce dernier cas des lignosulfites solubles, tandis que la cellulose peut être isolée comme résidu.

Si on songe à l'extension qu'a prise ces dernières années l'industrie chimique du bois et que le bois contient 30 % de lignine dont on n'a pas encore trouvé d'utilisation rationnelle et complète, il est facile de se rendre compte de l'importance et de l'acuité du problème de la lignine.

Les principales difficultés dans la recherche scientifique sur la lignine résident dans son manque de caractéristiques typiques. Comme polymérisat de corps analogues dont la constitution et le mode d'assemblage varient suivant la sorte, l'âge et la provenance du bois de départ, ainsi que de la méthode d'isolement, la lignine est un corps complètement amorphe. Toutes les méthodes de purification et d'identification basées sur la cristallisation sont donc exclues. La lignine est solide, elle ne fond qu'en se désagrégant ; il est donc impossible de la distiller. La seule méthode analytique qui permette de la caractériser est sa teneur en méthoxyle, voisine de 15 %, mais qui varie également suivant les lignines. Il existe bien des réactions colorées de la lignine, mais aucune ne lui est spécifique et permet sans contestation possible de l'identifier.

Aussi presque toutes ses caractéristiques sont-elles négatives :

C'est un corps amorphe, d'un brun plus ou moins foncé, insoluble dans l'eau, l'éther, l'acétone et les hydrocarbures, partiellement soluble à chaud dans les alcools, soluble dans la pyridine, l'acétylbromure, le phénol et le dioxane (ces derniers caractères ne sont valables que pour la lignine extraite au dioxane) et qui contient environ 15 % de groupes méthoxyles.

Ces caractéristiques sont extrêmement vagues et variables. Elles prêtent facilement à confusion. Il n'est pas rare qu'on prenne pour de la lignine des hydrates de carbone plus ou moins dégradés et caramélisés. La lignine se distingue cependant de ces derniers par sa plus forte teneur en carbone, ce qui prouverait son caractère aromatique.

Les organiciens s'efforcent de mettre au clair la constitution chimique des composants de la lignine. On en a déjà une idée fort nette. On en est arrivé à la conclusion que les corps de base sont nombreux et extrêmement semblables entre eux, donc difficiles à séparer, et qu'ils sont liés l'un à l'autre suivant toutes les manières possibles.

Ce qui fait la lignine et ses caractères propres, c'est d'une part la nature de ses composants, les dérivés plus ou moins oxydés du type du phénylpropane, mais surtout leur mode d'assemblage en complexe. Ce complexe est de grandeur indéterminée, aussi la notion de poids moléculaire et d'unité de la lignine perd toute signification.

Si vous me permettez une comparaison dans le domaine politique, la lignine serait un assemblage de composants aussi semblables et différents que les cantons suisses. Bien que tous les cantons aient des points communs, aucun ne peut être pris comme exemple d'une petite Suisse, c'est leur assemblage qui forme notre pays et ce dernier ne représente pas seulement la somme des cantons qui le composent, mais a ses caractères propres qui dépendent de sa structure interne. Il serait aussi arbitraire de vouloir définir la Suisse en analysant chacun des individus qui la composent que de croire définir la lignine par les molécules qui sont à sa base.

Le complexe de lignine est aussi compliqué que le complexe suisse, les lois de la chimie de la lignine sont aussi vagues et difficiles à définir que les lois d'économie et de politique nationales.

Le chimiste colloidal envisage donc ce complexe en tant que tel et cherche à en découvrir les propriétés sans descendre chaque fois jusqu'au niveau de l'individu, ce qui compliquerait le problème jusqu'à l'infini.

Nos essais qui avaient pour but de mettre en lumière l'influence de l'oxydation et de différents traitements chimiques sur la solubilité de la lignine et sa capacité d'être sorbée par les minéraux du sol pour former le complexe humique, ont porté sur de la lignine extraite du bois d'épicéa, à l'aide de dioxane contenant 0,2 % d'HCl, à 100° C. Cette méthode livre un complexe de lignine facilement soluble, de couleur claire et aussi peu détérioré que possible.

Cette lignine extraite se distingue des lignines résiduelles de la saccharification du bois très peu quant à ses propriétés chimiques : Elle a exactement la même constitution élémentaire, la même teneur en méthoxyle et la même couleur ; en revanche, elle se laisse beaucoup plus facilement disperser dans les alcalis dilués. Nous avons essayé de voir si un traitement à l'acide sulfurique chaud à 4 % sur la lignine au dioxane influencerait sa dispersion et les essais ont confirmé notre attente.

Une suspension microscopique de lignine dans l'eau a été additionnée de quantités croissantes de soude caustique diluée, puis filtrée à travers un ultrafiltre. Le pH de la suspension a été déterminé électrométriquement et la quantité de lignine dispersée a été titrée dans le filtrat avec du permanganate de potassium. (Fig. 1)

Il est probable que l'acide sulfurique, par un processus encore inconnu, augmente l'affinité de la lignine pour elle-même et produit un resserrement du réseau colloidal du complexe, ce qui le rend moins soluble.

On utilisait le traitement à l'acide sulfurique, qui semblait sans influence sur sa structure, pour purifier la lignine des hydrates de carbone inclus. On voit à la lueur de cet exemple qu'il faut être fort prudent lors de l'isolement de la lignine, si l'on veut obtenir des préparations comparables entre elles et aussi proches que possible de la lignine originelle.

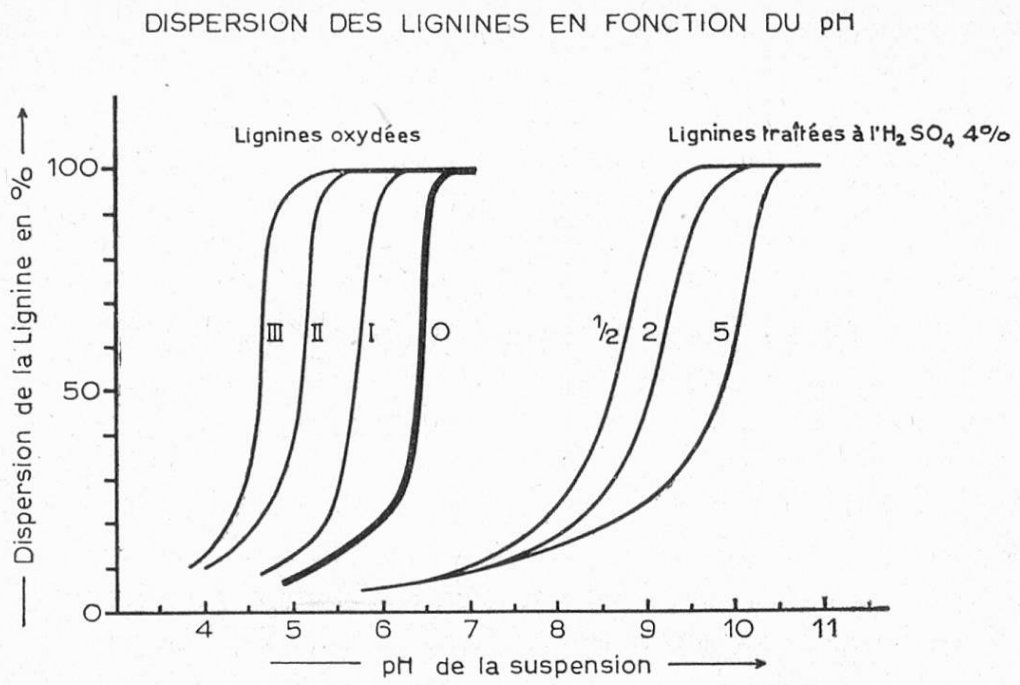


Fig. 1 (Les chiffres arabes signifient la durée en heures du traitement)

La lignine dispersée absorbe d'elle-même de fortes quantités d'oxygène. Cette oxydation qui se produit aussi dans le sol provoque une augmentation des groupes acides hydrophiles, la lignine disperse pour un pH plus bas (Fig. 1) et forme des complexes sorptifs plus stables avec les surfaces basiques des minéraux du sol que la lignine non oxydée. Les quantités d'oxygène absorbées par g de lignine sont :

pour I 2 Mäq/g
II 4 Mäq/g
III 7 Mäq/g

Cela explique la migration de la lignine oxydée dans le sol, par exemple dans les podsols humiques.

Nous n'entrerons pas ici dans tous les détails des essais d'oxydation et de sorption effectués. Cela sortirait des cadres de ce bref exposé. Pour terminer, nous allons décrire une méthode nouvelle que nous avons utilisée pour déterminer la grandeur des particules colloidales de la lignine dissoute et pour étudier l'influence des différents traitements sur cette grandeur.

Il s'est avéré que la lignine dissoute a des particules d'un poids moléculaire voisin de 2300, aussi bien en solution de dioxane qu'en dispersion alcaline. L'oxydation ainsi que le traitement à l'acide sulfurique provoquent une condensation de ces micelles ; on obtient alors des particules d'un poids voisin de 5000.

La méthode utilisée est due à H. Brintzinger. Elle permet de déterminer non seulement le poids de particules colloidales, mais encore des poids moléculaires allant de 0 à 15 000. Elle se base sur le principe de la dialyse (Fig. 2).

Appareil pour la mesure du coefficient de dialyse λ d'un corps en solution.

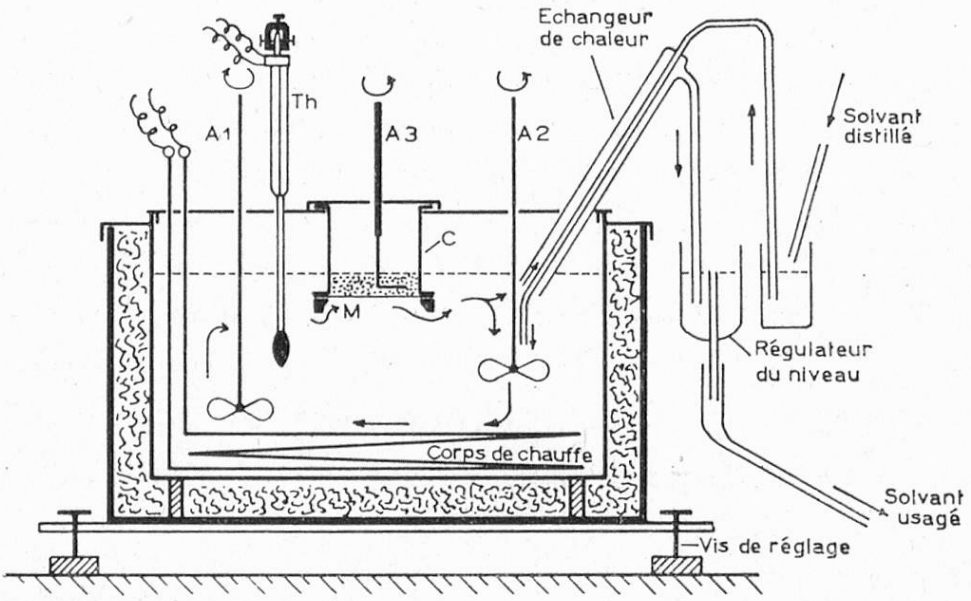


Fig. 2

Un corps dissout, représenté par un pointillé, placé dans la cellule de dialyse C est séparé du solvant pur contenu dans une cuve par la membrane M dont les pores sont choisis de façon à permettre un libre passage des particules dissoutes. Les particules dialysent à travers la membrane et la solution contenue dans la cellule se dilue de plus en plus. Cette dialyse suit les lois suivantes : la concentration c_t du corps dissout dépend après le temps t de la concentration initiale c_0 suivant la relation exponentielle :

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Cette expression logarithmée donne :

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{\log e \cdot t}$$

λ est une grandeur caractéristique appelée coefficient de dialyse. λ dépend de la membrane, de la température, de la viscosité du solvant, de la forme de l'appareil et enfin du poids moléculaire des particules qui dialysent. Tous les autres facteurs étant maintenus constants, λ donne une mesure du poids moléculaire M du corps dialysant. En effet, par analogie avec l'équation de Riecke pour la diffusion libre, nous avons aussi pour la dialyse la relation :

$$\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$$

On peut donc déterminer un poids moléculaire inconnu M_2 en étalonnant le dialyseur utilisé à l'aide d'un corps connu de poids moléculaire M_1 et en déterminant les deux coefficients de dialyse λ_1 et λ_2.

Il est indispensable d'agiter pendant l'opération le solvant pur aussi bien que la solution, afin d'éviter des changements de concentration au voisinage de la membrane, ce qui fausserait les mesures. Cette agitation doit être strictement constante, d'où la nécessité d'un moteur synchrone.

Cette méthode relativement simple donne des résultats bien reproductibles et dans une limite d'erreur de 5 % ; elle est susceptible de rendre de grands services là où les autres méthodes sont inapplicables.

Der nächste Referent, Herr Dr. *Deuel*, agrikulturchemisches Institut der ETH., spricht hierauf

Über den oxydativen Abbau des hochmolekularen Pektins

Hochmolekulare Verbindungen sind in der belebten Natur sehr weit verbreitet. Es gehören hierher z. B. Zellulose, Stärke, Pektin, Mucin, Chitin und Eiweiss. Der Vorgang der Makromolekülentstehung im Organismus ist wenig abgeklärt. Immerhin ist es in den letzten Jahren gelungen, Glykogen und Stärke mit Hilfe von Enzymen in vitro aus niedermolekularen Bausteinen zu synthetisieren. Aber wie allgemein gilt auch für die Makromoleküle, dass es bedeutend leichter ist zu zerstören als aufzubauen. So haben auch wir beim Studium des Pektins zunächst den Abbau, d. h. die Aufteilung der Fadenmoleküle des Pektins in einzelne Bruchstücke, in Angriff genommen.

1. ALLGEMEINES ÜBER DEN PEKTINABBAU

Aus der Konstitution des Pektins ergeben sich die Angriffsmöglichkeiten zur Makromolekülzerstörung. Pektin ist partiell mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure. Die Galakturonsäureringe sind, wie allgemein bei Polysacchariden, durch glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Das Molekulargewicht der wahrscheinlich wenig verzweigten Fadenmoleküle kann bis zu einigen Hunderttausend betragen. Da das Pektin wasserlöslich ist, kann hier der Abbau im homogenen System studiert werden. Dadurch ist die Abbaukinetik bedeutend klarer als z. B. die Zellulosedegradation bei der Hypochloritbleiche. Hochpolymeres Pektin liefert sehr viskose wässrige Lösungen, sog. hydrophile Sole. Während des Abbaus nehmen alle für den hochmolekularen Stoff charakteristischen Eigenschaften wie die hohe Viskosität der Lösungen, das Gelierungsvermögen, die Filmbildung und die Koagulierbarkeit durch verschiedene Fällungsmittel ab. Durch *kontinuierliche Messung der Viskosität der Reaktionslösung* lässt sich der Abbau leicht verfolgen, wenn auch die genaue Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht vorläufig noch unbekannt ist.

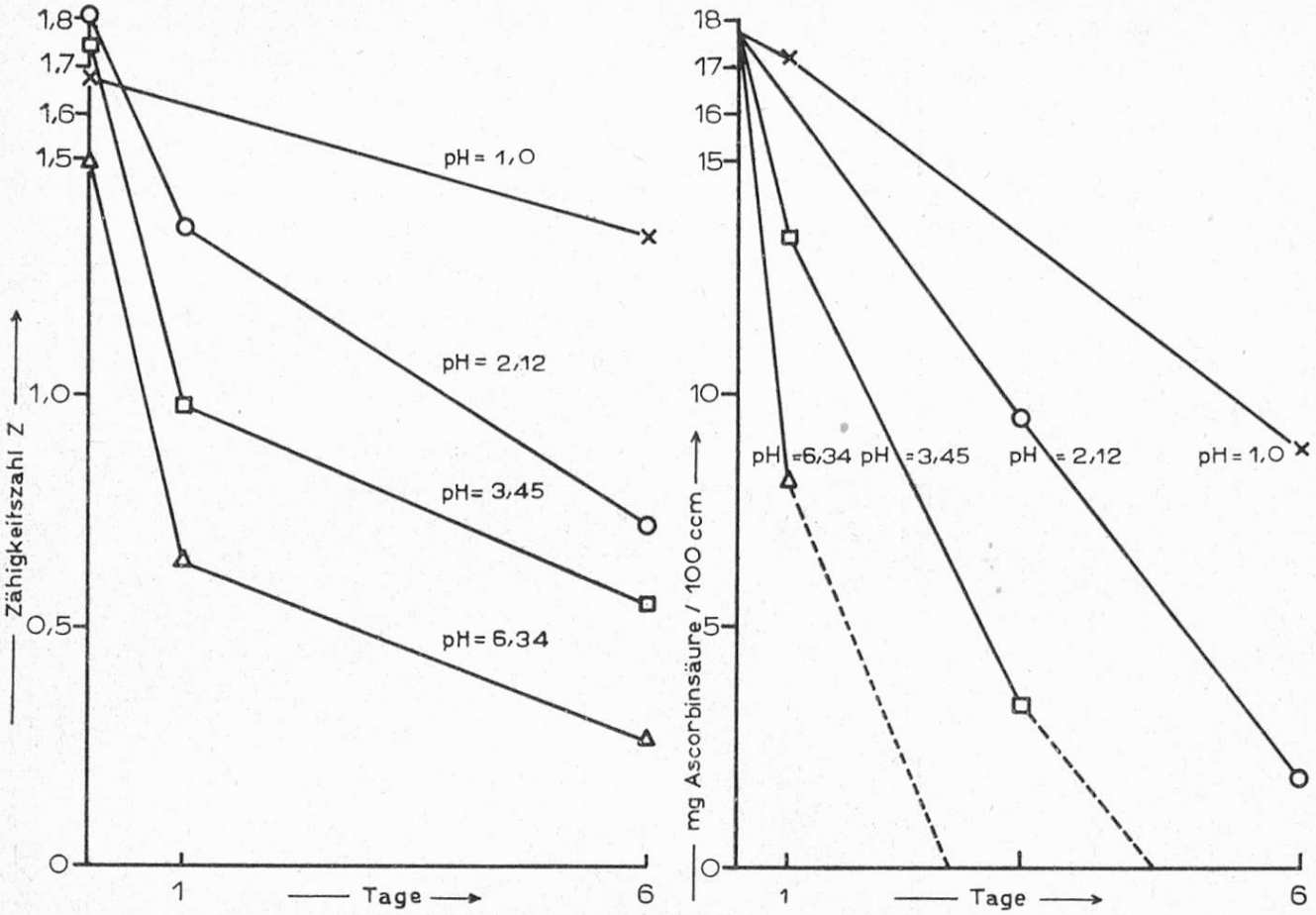
Ein Abbau des Pektins zu den einzelnen Kettengliedern kann zunächst einfach durch *Hydrolyse der glycosidischen Bindungen* erfolgen. Dabei werden laufend Aldehydgruppen frei. Diese Hydrolyse findet z. B. leicht *in kochendem Wasser* statt. *Zusatz von Säure* beschleunigt diesen Abbau noch. Auch *auf enzymatischem Wege,* durch die spezifisch wirkenden *Pektinasen,* können die glycosidischen Bindungen gesprengt werden. Diese Fermente sind bei vielen Mikroorganismen, besonders phytopathogenen Pilzen, anzutreffen.

Die Pektinmakromoleküle können z. B. auch durch *Bestrahlung (Radium, Röntgen* und *Ultraviolett)* oder durch *mechanische Beanspruchung (intensives Vermahlen, Ultraschall)* zerstört werden.

Wir haben uns vor allem mit dem *oxydativen Abbau* des Pektins in wässriger Lösung bei saurer bis neutraler Wasserstoffionenreaktion befasst. Die Abbauprodukte sind hier viel mannigfaltiger als beim hydrolytischen Zerfall. Durch Sauerstoff in stark alkalischer Lösung oder durch starke Oxydationsmittel wie Bichromat, Permanganat und Perjodsäure wird das Pektin, wie die meisten Kohlehydrate, leicht angegriffen. Bei viskosimetrischen Untersuchungen zeigte sich nun, dass schon bedeutend schwächere Oxydationsmittel in sehr geringer Konzentration das hochmolekulare Pektin zu niedermolekularen Verbindungen abzubauen vermögen.

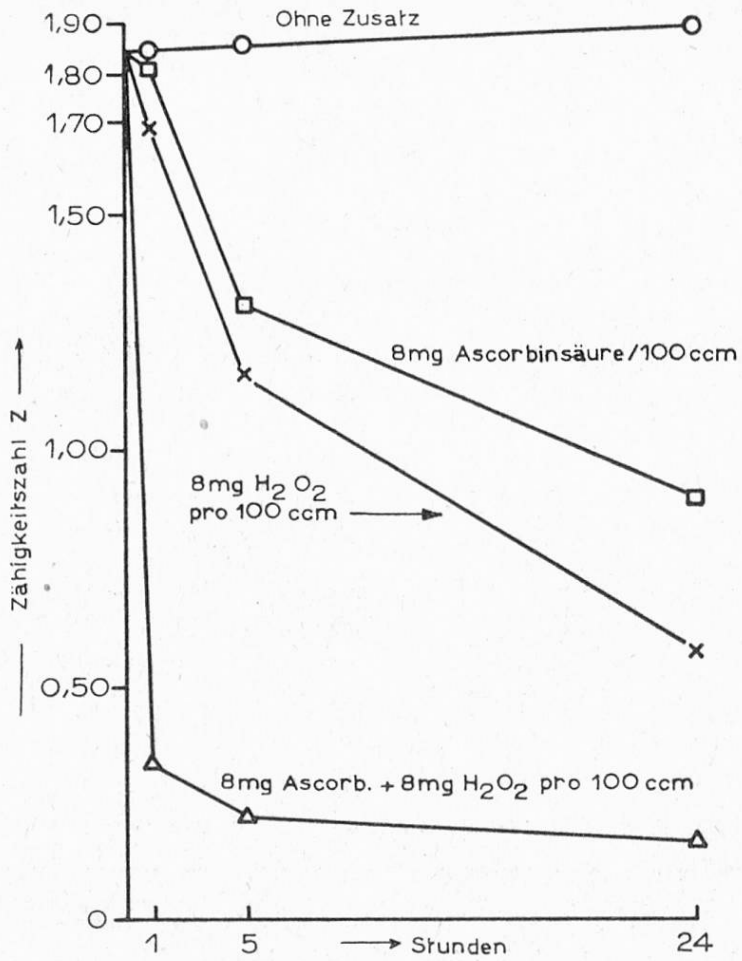
2. ABBAU DES PEKTINS DURCH ASCORBINSÄURE

Bei Zusatz von Ascorbinsäure zu Pektinlösungen nimmt die Viskosität mit der Zeit kontinuierlich ab. Dieser irreversible Abbau erfolgt nur, wenn Sauerstoff oder ein anderer Wasserstoffakzeptor vorhanden ist.



Figur 1. *Pektinabbau durch Ascorbinsäure bei verschiedenen pH-Werten*
Wässrige Pufferlösungen
0,20 % Pektin (Aeq.-gew. 810)
m/1000 Ascorbinsäure
20,0° C

Alle Lösungen zeigen bei Ascorbinsäurezusatz Abnahmen der Viskosität mit der Zeit. Ohne Ascorbinsäure nimmt die Zähigkeit der Pektinlösungen während der sechstägigen Versuchszeit nur ganz unbedeutend ab. Die Abbaugeschwindigkeit des Pektins durch Ascorbinsäure ist umso grösser, je geringer die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist. Die Ascorbinsäure verschwindet mit der Zeit aus der Lösung (bestimmt durch Titration mit Dichlorphenolindophenol) und zwar ebenfalls umso rascher, je höher der pH-Wert ist. *Ascorbinsäureoxydation und Pektinzerstörung weisen also ein paralleles Verhalten auf.* Die Ascorbinsäure muss sich dehydieren können. Durch Reaktionskoppelung wird dabei das Pektin abgebaut. Es scheint sich hier jedoch nicht um eine stöchiometrische Pektinoxydation durch dehydrierte Ascorbinsäure zu handeln. Der schwierig zu ermittelnde Reaktionsmechanismus steht enzymatischen Desmolysen nahe.



Figur 2. *Pektinabbau durch Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxyd*
Wässrige Lösungen
0,25 % Pektin (Aeq.-gew. 810)
18° C

Figur 2 zeigt, dass die *Wirkung der Ascorbinsäure durch einen geringen Zusatz von Wasserstoffperoxyd wesentlich gesteigert* werden kann. Aber auch schon *durch geringe Mengen an Wasserstoffperoxyd allein wird Pektin irreversibel zerstört.* Vielleicht sind Spuren von Schwermetallionen zur Aktivierung des Wasserstoffperoxyds nötig. Anstelle von Ascorbinsäure kann auch zweiwertiges Eisen die Wirkung des Wasserstoffperoxydes stark erhöhen.

Es ergibt sich also, dass das Pektin durch Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd und eventuell noch andere Oxydationsmittel leicht oxydiert werden kann, wenn ein Überträger (Redoxsubstanz) wie die Ascorbinsäure vorhanden ist. Noch viele andere elektroaktive Verbindungen können ähnlich wie Ascorbinsäure eine oxydative Pektindegradation beschleunigen.

Die Pektinmakromoleküle können also auf recht verschiedene Weise zu niedermolekularen Bruchstücken abgebaut werden. Je nachdem erhält man verschiedene Abbauprodukte. Der Abbauweg mit Hilfe von Ascorbinsäure kann

sicher auch in der Natur stattfinden, so z. B. in frischen *Säften von Zitrusfrüchten,* die sowohl Pektin als auch Ascorbinsäure enthalten. In der unverletzten Frucht wird wegen Sauerstoffmangel eine Oxydation noch nicht eintreten. In den frisch gepressten Säften kommt es jedoch an der Luft zur Ascorbinsäuredehydierung und damit zur Pektinzerstörung, wenn keine Inhibitoren vorhanden sind. Künstlich kann man jedoch eine solche Pektindegradation z. B. durch Zugabe von schwefliger Säure verunmöglichen. Dadurch wird die Oxydation verhindert. *Bei genauer Kenntnis des möglichen Pektinabbaus kann man durch geeignete Massnahmen Verlustquellen ausschalten.* Dies gilt bei der Pektinherstellung besonders dort, wo hochpolymeres Pektin für Gelierungszwecke gewonnen werden soll.

Es gibt jedoch auch Fälle in der Praxis, bei denen gerade der Abbau des Pektins angestrebt wird. Oft ist jedoch hier ein drastisches Vorgehen wie das Kochen mit Mineralsäuren nicht durchführbar. Hier kann der Abbau eventuell durch Zugabe von Ascorbinsäure oder durch Begünstigung dieser Reaktion erreicht werden. Dies gilt z. B. für die *Herstellung klarer Fruchtsäfte.* Diese sind oft durch das gelöste Pektin sehr viskos und schwer filtrierbar. Dadurch werden ausserdem die Trubstoffe am Sedimentieren verhindert. Durch künstliche Zerstörung der Pektinmakromoleküle wird die Saftgewinnung stark erleichtert. Dies kann durch Filtrationsenzyme (Pektinasen) oder durch vorsichtige Oxydation des Pektins geschehen. Ähnliches gilt auch für die *Röste von Pflanzenfasern,* durch die man die Zellulose von dem anhaftenden Pektin befreien will. Auch hier kann prinzipiell der Abbau enzymatisch oder durch Chemikalien hydrolytisch oder oxydativ durchgeführt werden.

Nur der durch Pektinasen bewirkte Pektinabbau ist ein spezifischer. Im übrigen können auch andere hochmolekularen Verbindungen auf ähnliche Weise wie Pektin degradiert werden; z. B. zerstört Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxyd auch wasserlösliche Methylzellulose sehr rasch.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist sehr wenig über *die Stabilität von Makromolekülen* bekannt. Sie scheinen nur bei relativ geringen Temperaturen existenzfähig zu sein. Trotz der häufig zu beobachtenden Tendenz zur Bildung von Makromolekülen machen sich überall jedoch auch in entgegengesetzter Richtung wirkende Kräfte, die den Abbau bedingen, bemerkbar. Wie im ganzen Geschehen an der Erdoberfläche, besonders bei biologischen Vorgängen, sind auch in diesem Fall die Verhältnisse sehr labil. Es kommt nur selten zur Einstellung von Gleichgewichten. Lokal eng beieinander kann Auf- und Abbau von Makromolekülen stattfinden. Es ist dafür gesorgt, dass die Bäume nicht in den Himmel wachsen, und es ist dafür gesorgt, dass unsere Erde nicht zu einem Ultramakromolekül erstarrt.

Die hier beschriebenen Abbauerscheinungen am Pektin wurden bereits unter anderem von Pallmann, Eichenberger und Deuel, Schweiz. Patentanmeldung 80 933 (1943), behandelt. Eine ausführlichere Mitteilung über diesen Gegenstand wird in der Helv. *26,* Fasc. VI (1943) erscheinen.

Zum Schluss wird trotz der schon etwas vorgerückten Zeit noch Herrn *Wuhrmann,* Eidg. Gesundheitsamt, Bern, das Wort erteilt zu seinem Referat

Über die Mehlverderbnis und die Wasserbestimmung in Mehl

Die Mehlverderbnis und die Wasserbestimmung in Mehl sind ein Teilgebiet der Mehlchemie und verhältnismässig jung. Abgesehen von einigen älteren französischen Arbeiten, sind die ersten systematischen Versuche auf diesem Gebiet in Amerika unternommen worden. Kurz darauf folgten grössere englische und russische Arbeiten, und vor etwa 15 Jahren begann man auch in Deutschland sich intensiver mit diesen Problemen zu beschäftigen. Seit Kriegsbeginn ist infolge der notwendigen Lagerung grosser Mengen gemahlenen Getreides das Interesse an diesem Problem stark gestiegen. Auch für unsere Landesversorgung ist es von grosser Wichtigkeit.

Bei der Betrachtung von Mehl muss man sich immer vergegenwärtigen, dass man es nicht mit einem »toten« Körper zu tun hat. Das Korn ist ein in sich abgeschlossenes organisiertes Gebilde, dessen natürliche Lebensvorgänge auch bei der Zertrümmerung durch den Mahlprozess nicht völlig unterbunden werden. Der normale Verlauf dieser Lebensvorgänge ist, wenn man von der Arteigenheit des Gewächses absieht, ausschlaggebend für die backtechnische Güte des Mehles.

Über diese Lebensvorgänge ist man bis heute nur ungenau orientiert. Man spricht von der Tätigkeit der Phytase, welches Ferment Phosphorsäure aus dem Phytin abspaltet und so eine Säuerung des Mehles bewirkt. In der gleichen Richtung liegt die Tätigkeit der Lipase. Ebenfalls enzymatischer Natur scheint der Kleber-Abbau zu sein. *Schulerud* ist der Ansicht, dass das Gluthation entweder den Kleber selbst abbaut, oder dass, nach der Meinung *Jörgensens,* das Gluthation auf die proteolytischen Enzyme aktivierend wirkt. *Kent-Jones* vermutet eine Spaltung der Kohlehydrate in Milchsäure und erklärt dadurch das Ansteigen des Säuregrades im Mehl und daraus folgend wieder die Hemmung des Bakterienwachstums. Mit der Lagerung steigt die Säurezahl des Mehlfettes kontinuierlich an, sodass man glaubt, aus ihr das Alter des Mehles ungefähr schätzen

zu können. Nach polnischen Angaben soll das Gliadin mit Phytinsäure unlösliche Verbindungen bilden, usf. Es ist also bis heute eine stattliche Anzahl von Einzeltatsachen bekannt geworden, sie reicht jedoch bei weitem nicht aus, um schon jetzt ein abgeschlossenes Bild von den in lagerndem Mehl sich abspielenden Vorgängen zu zeichnen. Bedenkt man weiter, dass diese Vorgänge je nach der Provenienz des betrachteten Mehles, seinem Ausmahlungsgrad, seinen Beimischungen von anderem Brotgetreide, seinem Wassergehalt, der Temperatur des Lagerraumes, dem Keimlingsgehalt usw. anders verlaufen können, so erhält man einen Eindruck von den Schwierigkeiten, denen man bei der Bearbeitung dieser Fragen gegenübersteht. Speziell der Wassergehalt spielt für die Mehllagerung eine sehr grosse Rolle, worauf ich im Folgenden noch zu sprechen kommen werde.

Die beste Lagerung von Mehl ist diejenige, bei welcher der Zustand des Klebers, der Kohlehydrate usw. auf längere Zeit hinaus nicht oder nur unwesentlich verändert wird. Man hat die Bedingungen für eine einwandfreie Lagerung einigermassen ermitteln können. So ist es z. B. gelungen, durch teilweisen Wasserentzug und Pressen des Mehles zu Tafeln die Haltbarkeit stark zu verbessern. Wie ich jedoch bereits betonte, ist die Frage nach den im Mehl bei der Lagerung unter normalen Feuchtigkeitsverhältnissen sich abspielenden Vorgängen noch nicht eindeutig beantwortet.

Im Auftrage und unter Leitung von Herrn Dr. *Högl* habe ich nach Anhaltspunkten gesucht, welche als Wegweiser für gründlichere Untersuchungen dienen könnten. Von den verschiedenen Arten der Mehlverderbnis machten wir die folgenden zwei zu Ausgangspunkten unserer Arbeit. 1. Das Muffigwerden und 2. die Säuerung des Mehles. Nach der heute wohl allgemein vertretenen Ansicht beruht das Muffigwerden vom Mehl auf einer abnormal starken Entwicklung von Schimmelpilzen, wie sie bei einem Wassergehalt von über 16 % leicht eintreten kann. Als die eigentlichen Träger des Dumpfgeruches sieht man die Abbauprodd. des Pilzstoffwechsels an. Unsere Bemühungen waren zunächst darauf gerichtet, den bis heute rein subjektiven Befund der Muffigkeit zahlenmässig auszudrücken. Zu diesem Zwecke wurde an gesunden und muffigen Mehlen der Gehalt an direkt reduzierendem Zucker in den wässerigen Auszügen, die Bakterienkeimzahl, die Pilzkeimzahl, die flüchtigen Säuren und Basen, das Mehlfett, der Säuregrad nach verschiedenen Methoden, die Oxydase und Katalase sowie das Wasserbindungsvermögen und die Triebkraft untersucht. Die Resultate können dahingehend zusammengefasst werden, dass eine genaue Unterscheidung von gutem und muffigem Mehl im Einzelfall noch nicht gelingt. Die Schwierigkeit ist vor allem darin zu suchen, dass verschiedene Konstanten und Eigenschaften des Mehles sich mit dem Alter wesentlich und vorläufig zum Teil noch unkontrollierbar verändern. Dadurch werden geringfügige Verschiebungen, wie sie durch das Muffigwerden bedingt sein können, verdeckt und der analytischen Bestimmung entzogen. Bei Vergleich von einem guten mit einem muffigen Mehl

können keine bestimmten Aussagen gemacht werden. Vergleicht man jedoch eine Serie von guten mit einer Serie von muffigen Mehlen, so zeigt sich das Folgende:

Der Gehalt an direkt reduzierenden Zuckerarten der wässerigen Auszüge ist bei muffigen Mehlen etwas erniedrigt und nimmt mit zunehmender Verschimmelung ab. Ferner weist gutes Mehl eine wesentlich höhere Bakterienkeimzahl auf als muffiges Mehl und, gerade umgekehrt, zeigt muffiges Mehl eine wesentlich höhere Pilzkeimzahl als gesundes Mehl. Gleich wie der Zuckergehalt verhält sich auch der Säuregrad: er ist bei muffigen Mehlen etwas erniedrigt. Diese Feststellung war für uns um so merkwürdiger, als sie im Widerspruch zu den meisten uns bekannten Literaturangaben steht. Interessant ist übrigens die Tatsache, dass bezüglich Wasserbindungsvermögen und Triebkraft muffige und gesunde Mehle nicht voneinander unterschieden werden können. Wir begegneten sogar einem muffigen Mehl, welches eine grössere Triebkraft entwickelte als die gesunden Mehle gleichen Ausmahlungsgrades. Wir haben auch versucht, den muffigen Geruch durch CO_2 auszutreiben und in Wasser, Bichromat-Schwefelsäure, Permanganatlösung. Jod-Jodkaliumlösung und *Nesslers* Reagenz aufzufangen. Alle diese Versuche verliefen ergebnislos, gleich wie durch Wasserdampf keine nennenswerten Mengen leicht flüchtiger Säure austreibbar waren, noch sich graduelle Unterschiede in der Menge der freiwerdenden leicht flüchtigen Basen zeigten.

Wie erwähnt, haben wir auch eine zweite Art der Mehlverderbnis, das Sauerwerden von Mehl, zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht. Hierbei stellten wir fest, wie übrigens bereits aus der Literatur bekannt, dass, im Gegensatz zur Verderbnis durch Muffigkeit, die Backfähigkeit bei der Mehlsäuerung geschädigt wird. Als interessantes Teilergebnis unserer Vorversuche kann ferner angeführt werden, dass ein saures Mehl, welches einen dreimal höheren Säuregrad aufwies als ein gesundes, einen niedrigeren Säuregrad im Alkohol-Äther-Auszug zeigte als das gesunde Mehl. Damit ist für den vorliegenden Extremfall die von einigen russischen Forschern lebhaft verfochtene Theorie, die Säuerung des Mehles beruhe auf einem Freiwerden der Fettsäure aus dem Mehlfett, widerlegt. Auch die zweite Theorie der Mehlsäuerung, wonach durch Freiwerden der Phosphorsäure aus dem Phytin das Sauerwerden des Mehles bedingt sein soll, konnte auch nur teilweise bestätigt werden. Wenn man nämlich einerseits die titrierbare Säure des wässrigen Mehlauszuges als primäres Kaliumorthophosphat berechnet in der ersten Annahme, dass es sich nur um dieses saure Salz handelt, und andererseits den Phosphorgehalt des wässrigen Auszuges durch Verbrennung bestimmt, so ergibt sich bei gesundem Mehl eine gute Übereinstimmung, bei saurem Mehl hingegen eine grosse Differenz. Aus dieser Differenz muss man schliessen, dass nur ein Teil der titrierbaren Säure saure Phosphate sind. Es sind Untersuchungen im Gange, um die Frage abzuklären, auf welches Konto der Restbetrag geschrieben werden muss. Interessant ist auch die Feststellung, dass der Milchsäuregehalt im 48 Stunden alten Dialysat bei gesundem Mehl auf etwa

die Hälfte absank, während er bei saurem Mehl auf den annähernd dreifachen Betrag anstieg. Zur Bestimmung des Phosphors benutzten wir die von *Fiske-Subbarow* für biologisches Material angegebene Methode der Verbrennung in Mischsäure, Fällung mit NH_4-Molybdat und Reduktion des entstandenen Phosphorammonmolybdates zu Molybdänblau mittelst einer Lösung von 1, 2, 4-Aminonaphtolsulfonsäure in Sulfit-Bisulfit-Lösung.

Aus der neueren Literatur geht hervor, dass der Wassergehalt bei längerer Lagerung von Mehl im Maximum 14 % betragen darf. Bei 16 und mehr % ist die Tätigkeit der Mikroorganismen und vor allem der Fermente so stark aktiviert, dass das Mehl schon innert kurzer Zeit der Verderbnis anheimfällt. Bringt man andererseits Mehl auf einen Wassergehalt von unter 10 %, so kann es, wie *Mohs* gezeigt hat, selbst bei Temperaturen von 90° ohne Schädigung der Backfähigkeit in luftdichten Behältern aufbewahrt werden.

Durch diese kurzen Hinweise sollte auf die Wichtigkeit der Wasserbestimmung bei der Lagerkontrolle von Mehl hingewiesen werden. Der Ausführung der Wasserbestimmung haben wir grössere Aufmerksamkeit geschenkt, da die Eidg. Getreideverwaltung uns ersuchte, die Methode den Vorschriften des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten anzugleichen, welche bei 130° arbeitet. Da in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Canada, Finnland, dem Baltikum und in Polen ebenfalls nach dieser Methode gearbeitet wird, lag es nahe, sie etwas genauer zu überprüfen.

Erfahrungsgemäss kann der grösste Teil des Wassergehaltes von Mehl leicht ausgetrieben werden, der Rest jedoch mit zunehmender Schwierigkeit, je wasserärmer das Mehl wird. *Kent-Jones* spricht deshalb von Feuchtigkeits- und von Konstitutionswasser und nimmt für letzteres eine mehr oder weniger enge Vergesellschaftung und sogar Bindung an die Proteine an. Da die Grenze zwischen leicht und schwer austreibbarem Wasser nur sehr verwischt ist, lässt sich keine genaue Unterscheidung treffen. Diese Erscheinung, in Verbindung mit der ausgeprägten Hygroskopizität des Mehles, erschwert die genaue Feuchtigkeitsbestimmung an Mehl stark und schafft die für solche biologischen Materialien typische Situation: man sieht sich gezwungen, zu einer sog. Konventionsmethode seine Zuflucht zu suchen, d. h. zu einer Methode, welche in allen, auch den scheinbar nebensächlichsten Einzelheiten genauestens umschrieben und festgelegt ist und welche schon bei kleinen Modifikationen zu anderen als den für richtig festgelegten Werten führt.

Für Mehl sind eine Reihe solcher Methoden ausgearbeitet worden, welche kurz wie folgt zusammengefasst werden können:

1. Die Destillationsmethoden mit Toluol, Xylol oder Öl.
2. Die Trocknungsmethoden unter normalem Druck in Wasser-, Luft- oder Dampföfen verschiedener Konstruktion, wobei die Luftöfen bei verschiedenen Temperaturen betrieben werden, zum Teil bis zu 160°.

3. Die Trocknung unter Vakuum in wasser-, luft- oder ölgeheizten Trockenschränken, und
4. Die elektrischen Schnellmethoden, aufgebaut auf der Widerstandsmessung, der Messung der dielektrischen Konstanten und der Messung mittels hochfrequenter Ströme.

Die Methode der Trocknung unter normalem Druck und bei erhöhter Temperatur ist in bezug auf die nötigen Einrichtungen die einfachste und in den allermeisten Laboratorien anwendbar.

Die Trocknung bei 130° besitzt gegenüber der bisher angewandten bei 100° wesentliche Vorteile. Die relative Feuchtigkeit des Trockenraumes ist bei 130° viel niedriger als bei 100° und dem entsprechend auch die Menge des im Mehl zurückgehaltenen Wassers. Ferner genügen 60 Minuten Trocknungszeit, um Gewichtskonstanz zu erreichen, was bei 100° erst nach 3 — 5 Stunden möglich ist. Wir haben die Trocknung bis auf 120 Minuten bei 130° ausgedehnt und festgestellt, dass auch das Doppelte der zur Trocknung nötigen Zeit das Resultat nicht über die Fehlergrenze hinaus verändert. Damit ist bereits dem möglichen Einwand begegnet, dass bei einer so hohen Trocknungstemperatur Veränderungen in einem so empfindlichen Material wie Mehl stattfinden können, welche sich auf das Resultat auswirken werden. *Morrison* hat bei Füllung des Ofens mit indifferenten Gasen und mit Luft keine unterschiedlichen Resultate erhalten, was für das Ausbleiben von Oxydationserscheinungen spricht. Da *Köster* während 240 Minuten Trocknungszeit im *Brabender*-Halbautomaten ebenfalls keine Gewichtsveränderung feststellte, darf die Temperatur von 130° als ungefährlich angesehen werden.

Das Resultat der Wasserbestimmung bei 130° wird ferner beeinflusst durch das Verhältnis der Mehleinwaage zur Grösse der verwendeten Schalen, von der Art des Schalenmaterials und damit von der Art des Temperaturanstieges im Mehl und von der Lage der Proben zueinander im Ofen. Wichtig ist ferner das Erkaltenlassen in gedecktem Zustande im Exsiccator. Ich erwähne diese Tatsache, da wir die unliebsame Feststellung machen mussten, dass scharf getrocknetes Mehl hygroskopischer ist als Calciumchlorid. Diese kurzen Hinweise sollten dazu dienen, den Charakter der Wasserbestimmung in Mehl als Konventionsmethode zu unterstreichen.

Die Genauigkeit der Trockensubstanzbestimmung bei 130° ist grösser als bei der 100°-Methode infolge des bereits erwähnten kleineren Einflusses der relativen Feuchtigkeit der Aussenluft und der Luft im Trockenraum. Wie wir an Mehrfachbestimmungen feststellen konnten, liegt die Fehlergrenze meist unter ± 0,15 %. Zum Vergleich der Resultate zweier Laboratorien wird sie jedoch mit ± 0,15 % angenommen werden müssen.

Wir haben die Resultate unserer Wasserbestimmungen in einer demnächst erscheinenden Arbeit in den »Mitteilungen« niedergelegt[1]). Wir haben daselbst

deutlich auf alle Fehlerquellen hingewiesen und eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben. Die Methode wird von uns zur Aufnahme in das schweizerische Lebensmittelbuch vorgeschlagen und als massgebliche Konventionsmethode empfohlen.

Literatur

[1]) Mitt. *34*, 149 (1943).

Mit diesem Referat war die Tagesordnung erschöpft, und der Vorsitzende schloss den wissenschaftlichen Teil der Tagung mit dem besten Dank an alle Referenten.

Die Teilnehmer begaben sich nun in den Speisesaal des Institutes, wo ihnen ein unter der Aufsicht von Frau Direktor *Chardonnens* in der Schule selbst zubereitetes, vorzügliches Mittagessen serviert wurde; dem entsprechend entfaltete sich denn auch die beste, freundschaftlichste Stimmung. Freundliche Worte von Herrn Direktor *Chardonnens* wurden vom *Präsidenten* mit dem herzlichsten Dank für die in heutiger Zeit besonders hoch einzuschätzende gastfreundliche Aufnahme in Grangeneuve erwidert. Und nur mit Mühe konnte der Entschluss zu dem durch die unaufhaltbar vorrückende Zeit aufgezwungenen Aufbruch gefasst werden.

Nach rascher Besichtigung der Einrichtungen der milchwirtschaftlichen Schule wurde zur Rückfahrt angetreten, und in Freiburg fand die wohlgelungene Tagung durch die grosses Interesse bietende Besichtigung der modernen, in jeder Beziehung grossartig ausstaffierten Universität ihren würdigen Abschluss.

Der Aktuar: *J. Ruffy*