

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 37 (1946)

Heft: 1-2

Rubrik: Bericht über die 57. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 14. und 15. September 1945 in Lugano = Compte-rendu de la 57e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 14 et 15 septembre 1945 à Lugano

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: 27.01.2026

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 XXXVII

1946

HEFT 1/2

Bericht über die 57. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 14. und 15. September 1945 in Lugano

Compte-rendu de la 57^e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 14 et 15 septembre 1945 à Lugano

Teilnehmer — Participants

A. Gäste — Invités

Regierungsrat G. Canevascini, Bellinzona	Prof. R. Casares, Madrid
Stadtpräsident G. Lonati, Lugano	Fürsprecher A. Hodler, Bern
Kantonsarzt Dr. F. Fraschina, Lugano	H. Wytenbach, Oberdorf/Zch.
Hyg. Dep. Sekretär C. Panzera, Bellinzona	R. Markus, Zürich
Prof. Dr. S. Sganzini, Lugano	H. Jucker, Zürich
	G. Zimmermann, Zürich

B. Einzelmitglieder — Membres individuels

F. Achermann, Neuchâtel	G. Meyer, Lenzburg
F. Adam, Luzern	H. Mohler, Zürich
F. Bachmann, Zürich-Oerlikon	M. Morgenthaler, Vevey
P. Balavoine, Genève	G. Mosimann, Bern
K. Bernhard, Zürich	E. Müller, Schaffhausen
M. Betschart, Brunnen	M. Obrecht, Neukirch
W. Bissegger, Solothurn	H. Pallmann, Zürich
G. Bonifazi, Lausanne	H. Perrenoud, Zürich
M. Bornand, Lausanne	U. Pfenniger, Zürich-Oerlikon
E. Briner, Genève	E. Philipp, Frauenfeld
A. Burdel, Fribourg	M. Potterat, Bern
R. Burkard, Zürich	J. Pritzker, Basel
E. Crasemann, Zürich	H. Rauch, Bern
H. Deuel, Zürich	P. Regazzoni, Lugano
O. Dönz, Chur	E. Rieter, Zürich
K. Escher, Kempttal	W. Ritter, Liebefeld
A. Farine, Biel	J. Ruffy, Bern
H. Forster, Langnau i. E.	H. Schellenberg, Steinebrunn
J. Geering, Zürich-Oerlikon	A. Schmal, Zürich
L. Geret, Rorschach	A. Schmuziger, Bern
E. Gerhard, Liestal	W. Schoch, Liebefeld
F. Gisiger, Basel	E. Schüpbach, Steffisburg
L. Gisiger, Liebefeld	A. Schürch, Zürich
O. Goetz, Zürich	Ch. Schweizer, Gersau
P. Haller, Bern	R. Senglet, Zofingen
W. Hämmerle, Chur	H. Siegrist, Wädenswil
A. Hasler, Bern	H. Sollberger, Neuchâtel
W. Hauschild, Solothurn	M. Staub, Zürich
E. Helberg, Zürich	A. Stettbacher, Zürich-Oerlikon
O. Högl, Bern	M. Streuli, Neuhausen
H. Hostettler, Liebefeld	H. Sturm, Zürich
K. Hüni, Liebefeld	J. Terrier, Genève
E. Jaag, Biel	W. Thomann, Zollikofen
R. Jahn, Bern	A. Torricelli, Bern
S. Janett, Zürich	E. Truninger, Bern
E. Junker, Zürich	L. Tschumi, Lausanne
F. Kunz, Zürich	P. Urech, Neuhausen
R. de Landerset, Fribourg	G. Vegezzi, Bern
F. Leutwyler, Zürich	J. Venetz, Sion
G. Lüscher, Gümligen	A. Verda, Lugano
E. Märki, Zürich	R. Viollier, Basel

H. Vogel, Glarus
H. Walder, Hochdorf
F. Werner, Zürich-Oerlikon
A. Wick, Gümligen
A. Widmer, Wädenswil

E. Wieser, St.Gallen
K. Wiss, Aarau
H. Wuhrmann, Neuveville
O. Wyler, Sion
C. Zäch, Wädenswil
M. Zürcher, Zürich

C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs

Bernalpen Milchgesellschaft, A. Jatton, Stalden i. E.
Chocolat Suchard S. A., O. Schetty, Serrières/Nch.
Ciba AG., H. Egli, Basel
J. R. Geigy AG., R. Meyer, Basel
Hefefabriken AG., T. Buntzen, Hindelbank
F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG., M. Kofler, Basel

1. Sitzung

Freitag, den 14. September 1945, 15.15 Uhr
in der Aula magna des Liceo Cantonale

Die Jahresversammlung weist eine erfreulich grosse Zahl von Teilnehmern auf. Der Präsident, Dr. *R. Uiollier*, kann gegen 100 Mitglieder und Gäste willkommen heissen. Er begrüsst sie mit folgenden Worten:

Messieurs les représentants des autorités cantonales et municipales,
Mesdames et Messieurs nos invités,
Messieurs et chers Collègues!

Au début de cette 57^e assemblée annuelle, qui nous réunit à la frontière sud du pays, dans la ville hospitalière de Lugano, je vous souhaite à tous la plus cordiale bienvenue et vous remercie d'avoir répondu si nombreux à notre appel.

L'an dernier, à pareille époque, notre excellent président sortant de charge, Monsieur le Professeur *Pallmann*, avait exprimé nos sentiments de gratitude de pouvoir continuer tranquillement nos travaux dans notre oasis de paix, alors que tout autour de nous grondait toujours le canon et que s'accumulaient les ruines fumantes de la civilisation européenne. Maintenant que la guerre est finie, que les canons se sont tus et que les incendies sont éteints, nous réalisons qu'à notre dette de reconnaissance s'ajoute l'obligation morale d'apporter notre contribution à la remise en état d'une Europe si gravement atteinte. Et cette œuvre de reconstruction est aussi nécessaire dans le domaine spirituel et scientifique que sur le plan économique et matériel.

C'est pourquoi, en venant à Lugano, nous ne pensons pas seulement à y jouir des beautés d'une nature souriante, ou à y vivre quelques heures de détente dans une atmosphère de collégialité amicale et de cordialité tessinoise; nous voulons aussi y accomplir un travail sérieux et fécond qui puisse nous aider à remplir toujours mieux la tâche qui nous incombe et qui se résume pour nous dans la formule: servir la science et le pays.

Immédiatement après ces paroles de bienvenue, le président ouvre la partie scientifique en donnant la parole à notre membre d'honneur, M. le Professeur Dr. E. Briner, Genève, pour sa conférence sur

Les spectres Raman et leurs applications à la chimie, notamment à la chimie analytique

Bien que la découverte des spectres Raman soit relativement récente — les premiers résultats expérimentaux trouvés par le physicien hindou *Raman* ont été publiés en février 1928 — le sujet a pris rapidement une très grande ampleur en raison de ses multiples applications. Les services rendus à la chimie en particulier par cette découverte ont été tels que le physicien *Cabannes*, auquel on doit beaucoup dans l'étude de ce phénomène, a pu dire que c'était là un des plus beaux cadeaux faits par la physique à la chimie.

En nous renseignant sur la structure des molécules de différents corps, les spectres Raman fournissent le moyen de les identifier et même de les doser. C'est dire que la chimie analytique tire aussi, à côté de la chimie physique, de grands bénéfices de cette découverte. C'est là un des motifs qui ont engagé l'auteur à traiter ce sujet devant la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée. Un autre motif est que, sans être des spécialistes des spectres Raman comme il en existe dans d'autres pays, — où des physiciens et des chimistes physiciens se consacrent entièrement à cette étude, — nous avons, dans les laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève, souvent fait emploi de cette méthode pour la résolution de problèmes de constitution de molécules, en sorte que nous avons acquis une certaine expérience pratique dans la détermination de ces spectres¹⁾.

L'effet Raman est un des nombreux effets optiques qui se produisent lorsque la lumière traverse un milieu. Lors de cette traversée, la lumière va subir certaines modifications puisque, selon la conception de *Maxwell*, elle résulte de l'oscillation de deux champs, l'un électrique l'autre magnétique, vibrant perpendiculairement l'un à l'autre et que les atomes formant les molécules de la matière renferment des charges positives et négatives. Il n'est donc pas étonnant que, d'une façon générale, ces modifications nous éclairent sur la structure de la matière. Ainsi en sera-t-il de l'effet Raman.

L'effet Raman relève de la diffusion de la lumière. Lorsqu'un rayon lumineux parcourt un milieu hétérogène, par exemple des poussières dans l'air, des suspensions ou des substances à l'état colloïdal dans un liquide, on sait que les particules dispersées, autrement imperceptibles, deviennent visibles parce qu'elles réfléchissent et par conséquent diffusent la lumière en tous sens. C'est l'effet *Tyndall*. Qu'en est-il d'un milieu matériel transparent complètement débarrassé de particules créant l'hétérogénéité? La lumière qui le traverse subit aussi une diffusion, mais beaucoup plus faible; elle a pu néanmoins être étudiée et mesurée grâce à des méthodes suffisamment sensibles. Ce sont alors les molécules du gaz ou du liquide qui constituent les agents de diffusion; en sorte que, seul, un espace ne renfermant pas de matière est optiquement vide.

Quelle est la relation entre la lumière éclairant une molécule et celle que cette molécule diffuse? Selon la théorie classique, ces deux lumières doivent avoir les mêmes fréquences γ , c'est-à-dire les mêmes longueurs d'onde λ^2). En effet les particules chargées électriquement constituant l'atome sont obligées de vibrer à la même fréquence, par suite des mouvements vibratoires dans lesquels seront entraînées ces particules (surtout les électrons) par l'action du champ électromagnétique oscillant constituant la lumière; c'est ce qu'on appelle une oscillation forcée.

Ainsi, si l'on envoie dans un milieu transparent un flux de lumière monochromatique, la lumière jaune du sodium par exemple, on retrouve cette même teinte dans la lumière diffusée, telle qu'on l'observe généralement en braquant le spectroscope ou le spectrographe perpendiculairement à la direction du flux. Si la lumière incidente est complexe, par exemple la lumière blanche, toutes les radiations qui la constituent apparaîtront dans le spectre de diffusion. Il y a lieu cependant de constater que l'intensité de la lumière diffusée varie en raison inverse de la 4^e puissance de la longueur d'onde (formule de *Rayleigh*). Les radiations de plus courte longueur d'onde, c'est-à-dire de fréquence plus élevée, seront donc marquées par une intensité beaucoup plus forte dans la lumière diffusée. Dans la lumière blanche, les radiations bleues et violettes seront ainsi notablement favorisées par la diffusion en sorte que la lumière diffusée aura une teinte bleutée; c'est là d'ailleurs la raison de la couleur bleue du ciel. Cette conséquence a, comme nous le verrons, une portée pratique dans la détermination des spectres Raman.

Mais dans la lumière diffusée par les molécules, n'y a-t-il pas d'autres radiations que celles présentes dans la lumière éclairante?

Une première exception à la règle se manifeste dans un phénomène déjà anciennement connu, la fluorescence, dont il convient de rappeler le caractère en quelques mots pour en marquer la différence avec l'effet Raman et pour préciser aussi certaines dénominations en usage dans l'étude des spectres Raman. On sait que certains corps recevant un faisceau de radiations lumineuses émettent une lumière qui leur est propre et qui est différente de la lumière incidente. Ainsi

on connaît bien l'intense fluorescence verte qui est propre à une solution de fluorescéine. Elle apparaît quelle que soit la teinte de la lumière excitatrice, pourvu que cette dernière soit de longueur d'onde plus faible, c'est-à-dire de fréquence plus élevée que celle du vert³⁾. D'une façon à peu près générale⁴⁾, les radiations de la lumière émise par fluorescence seront caractérisées par des longueurs d'onde plus grandes que celles de la lumière excitant la fluorescence; c'est là l'ancienne règle de *Stokes*, savant dont le nom figure, comme on le verra, dans la qualification de certaines des raies Raman.

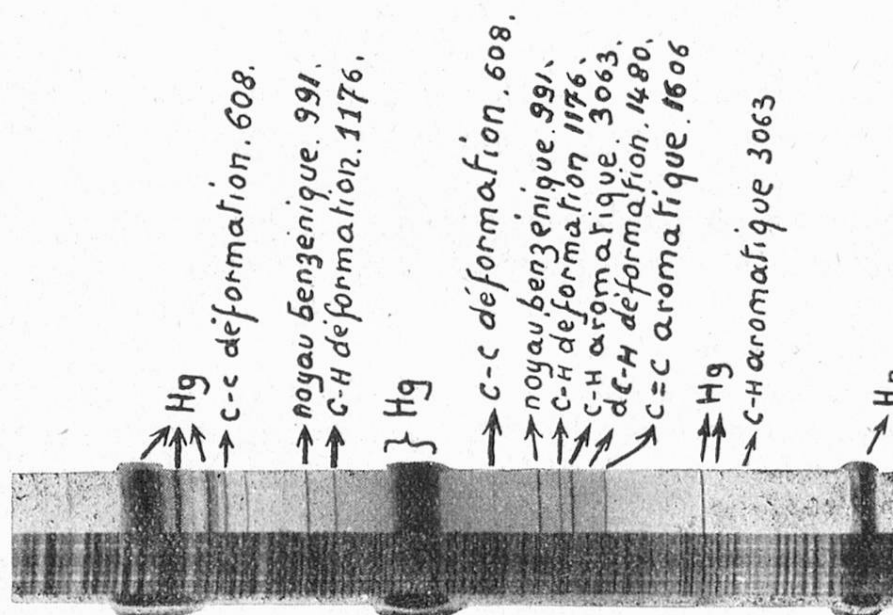
Mais l'effet Raman est un effet de diffusion de nature beaucoup plus générale, et plus intime si l'on peut dire, que la fluorescence; en effet, il n'est pas spécifique d'un corps particulier mais d'une constitution, et il se manifeste avec une intensité plus ou moins grandes, réglée par la formule de *Rayleigh*, pour n'importe quelle lumière incidente. Le phénomène a été prévu théoriquement par le physicien *Smekal*; ce savant envisagea déjà en 1923 des possibilités de combinaisons — addition ou soustraction — entre la fréquence des radiations formant la lumière éclairant les molécules et les différentes fréquences des mouvements (vibration et rotation) qui affectent cette molécule et sont en rapport avec sa constitution⁵⁾. Les fréquences de ces mouvements sont dites fréquences propres de la molécule; ainsi, par exemple, dans une molécule biatomique, les deux atomes unis par leur liaison vont vibrer de part et d'autre de leur position d'équilibre, tel un diapason vibrant à sa fréquence propre. Une molécule polyatomique, comme celle du benzène, dont nous nous occuperons par la suite, constitue avec les multiples mouvements dont elle est le siège, une sorte de diapason complexe. On peut rapprocher les combinaisons considérées par *Smekal* avec les phénomènes de battement ou de modulation qui interviennent en T. S. F. entre l'onde porteuse et les oscillations de fréquence audible que cette onde est chargée de transmettre. En remontant à l'origine générale des effets d'optique, telle qu'elle a été envisagée plus haut, on a donc le droit de dire que l'effet Raman est une des façons qu'ont les molécules de marquer de leur empreinte la lumière traversant le milieu qui les renferme.

Selon les prévisions de *Smekal*, il fallait donc s'attendre à la présence, dans le spectre des lumières diffusées par les molécules, encore à d'autres raies que celle de la lumière incidente. Ces raies n'ont été découvertes que 5 ans plus tard par *Raman* sur des plaques photographiques obtenues après des poses prolongées, souvent pendant de nombreux jours, ceci en raison de leur très faible intensité. Faisons simplement remarquer ici que, si ces raies avaient été plus intenses, elles eussent été reconnues depuis longtemps. Elles ont reçu le nom de *raies Raman*, terme qu'il faut bien différencier de celui *fréquences Raman*, dont il va être question.

Pour analyser de plus près le phénomène et reconnaître ses relations avec la constitution des molécules, nous examinerons un cas particulier, celui du spectre Raman du benzène, qui est un des plus faciles à obtenir, même après des poses relativement réduites.

Selon la technique généralement utilisée, le liquide à étudier, ici le benzène, est placé dans un tube éclairé latéralement par une lampe à vapeur de mercure, qui est la source généralement utilisée pour l'obtention de spectres Raman. Le tube est disposé dans l'axe optique du collimateur du spectrographe de façon que la fente de celui-ci reçoive la lumière diffusée⁶⁾.

La figure ci-dessous montre le spectrogramme Raman du benzène, obtenu dans notre laboratoire⁷⁾ après quelques heures de pose seulement, cela grâce à l'excellent spectrographe *Steinheil*⁸⁾ à la fois lumineux et suffisamment dispersif, dont dispose notre laboratoire. Avec cet appareil et une lampe à mercure suffisamment intense, on peut distinguer, par observation directe, quelques-unes des raies Raman les plus fortes du benzène; c'est dire que les durées de pose peuvent être réduites à quelques dizaines de minutes, conditions qui rendent possible la prise d'un spectre Raman et son dépouillement durant un exercice pratique de 2 à 3 heures.



Spectre Raman du benzène

Le spectre de diffusion comporte naturellement les raies de la lumière incidente, c'est-à-dire de l'arc au mercure. Ces raies sont marquées du symbole Hg; ce sont, en allant de gauche à droite, les raies du violet (dont les longueurs d'onde sont 4047 Å, 4078 Å), du bleu (4339 Å, 4347 Å, 4358 Å), du bleu-vert (4916 Å, 4960 Å), du vert (5461 Å) et du jaune (5769 Å, 5790 Å). Les plus intenses de ces raies apparaissent surexposées (longueurs d'onde soulignées).

Mais, en outre, on voit toute une série de raies, marquées de désignations caractérisant leur origine et sur lesquelles nous reviendrons plus loin; ce sont les raies Raman. Celles qui figurent sur le spectrogramme sont excitées par la plus intense des radiations violettes ($\lambda = 4047$ Å) et la plus intense des radiations du bleu ($\lambda = 4358$ Å). Généralement, c'est cette dernière radiation que l'on utilise

pour l'excitation des raies Raman; car, en raison de sa très forte intensité et de sa fréquence relativement élevée (selon la loi de *Rayleigh*), elle provoque des effets de diffusion particulièrement marqués. En ayant recours à des radiations de fréquence plus forte, notamment à des radiations de l'ultra-violet, l'intensité de la lumière diffusée serait encore fortement accrue; mais il y aurait lieu de redouter alors une décomposition photochimique de la substance étudiée.

Chacune de ces raies Raman correspond à un mouvement de vibration particulier dans la molécule de benzène et en rapport avec la constitution de cette molécule. C'est ainsi que la raie marquée «C=C aromatique» se rapporte au mouvement d'oscillation des atomes C s'effectuant de part et d'autre de leur position d'équilibre et dans le sens de la droite reliant ces positions; cela comme si les deux atomes étaient attachés l'un à l'autre par un ressort (la mention aromatique indique qu'il s'agit d'une liaison impliquée dans un noyau aromatique). Nous dirons plus loin quelques mots de la manière dont on peut calculer, à partir de la longueur d'onde d'une raie Raman, la valeur de ces «forces de rappel», qui ramènent les atomes à leurs positions d'équilibre.

De même la raie marquée «C—H aromatique» se rapporte à l'oscillation des deux atomes C et H sur la droite reliant les deux atomes dans le groupe CH du benzène ou de ses dérivés.

La raie marquée «noyau benzénique» est la plus caractéristique du noyau benzénique dans ce sens que sa présence dans un spectre Raman atteste que la combinaison étudiée renferme un ou plusieurs noyaux benzéniques. D'après les études faites, elle correspond à une vibration radiale, dans laquelle les atomes de carbone 1, 3, 5 du noyau benzénique s'écartent du centre lorsque les atomes 2, 4, 6 s'en rapprochent, les mouvements s'effectuant en sens inverse dans l'alternance suivante. C'est donc une sorte de pulsation propre au noyau benzénique.

Enfin, la désignation «C—H déformation» se rapporte aux mouvements de déplacement latéral des atomes de part et d'autre de la position d'équilibre, soit non pas dans l'axe qui les unit mais dans la direction perpendiculaire.

Voyons maintenant comment s'obtiennent, à partir des longueurs d'onde des raies Raman, les fréquences propres aux mouvements vibratoires des atomes. Ces fréquences propres sont précisément les fréquences Raman; elles caractérisent ces mouvements et par conséquent aussi les divers modes de liaison des atomes dans une molécule. Or c'est dans ce fait précisément que réside la grande importance pour la chimie de la découverte du physicien hindou. Dans les tables, de plus en plus riches en données, mises à leur disposition pour la résolution de problèmes de constitution et d'analyse, les chimistes trouveront indiquées les fréquences Raman qui se rapportent aux différents modes de liaison, c'est-à-dire aux groupes fonctionnels représentés dans la molécule.

Pour comprendre le mode de calcul des fréquences Raman, nous aurons à rappeler la définition de certains termes. Rappelons d'abord que le calcul lui-même est basé sur la théorie des quanta (*Planck*), selon laquelle l'énergie rayonnante (c'est-à-dire la lumière dans la plus large acception de ce terme) est émise

ou absorbée, non pas d'une manière continue, mais sous forme de grains d'énergie ou de quanta, la valeur d'un quantum w augmentant proportionnellement à la fréquence γ selon $W = h\gamma$, relation dans laquelle h est la constante de *Planck* ou quantum d'action = $6,5 \cdot 10^{-27}$ ergs. sec.

Pour les différents mouvements vibratoires intéressant une molécule — il en serait aussi de même pour les mouvements de rotation — tout se passe, dans un premier mode de combinaison (une soustraction) entre la fréquence de la radiation et la fréquence propre de la vibration comme si l'énergie alimentant cette vibration était prélevée sur le quantum d'énergie apporté par la radiation incidente. Ainsi la radiation réémise, celle qui donne la raie Raman, aura un quantum plus faible, dont la fréquence ν_e sera reliée à la fréquence de la radiation incidente ν_i et à la fréquence propre de la vibration ν_p par l'équation très simple:

$$\nu_e = \nu_i - \nu_p$$

Ainsi, dans ce mode de combinaison, la fréquence ν_e de la raie Raman sera plus petite que celle de la radiation incidente ν_i et sa longueur d'onde (désignons-la par λ_R) sera plus grande, puisque $\nu = \frac{c}{\lambda}$. Une augmentation de la longueur d'onde par rapport à celle de la radiation excitatrice est, comme on l'a vu, la caractéristique du phénomène de fluorescence; elle répond à la règle de *Stokes*. Aussi a-t-on donné aux raies Raman engendrées de cette manière le nom de raies *Raman-Stokes*; elles sont désignées aussi du nom de raies Raman négatives, car elles sont moins riches en énergie que les raies incidentes.

La remarque principale, d'ordre pratique, qu'il y a lieu de faire est que les fréquences propres ν_p s'obtiennent par la simple soustraction $\nu_p = \nu_i - \nu_e$. Mais il est d'usage en outre d'exprimer ces fréquences propres — ce sont, comme on l'a dit plus haut, les fréquences Raman — non pas en valeurs absolues, c'est-à-dire par des nombres énormes, mais en fréquences spectroscopiques ou nombres d'ondes $\nu' = \frac{1}{\lambda}$; comme $\nu = \frac{c}{\lambda}$ le nombre d'ondes est donc la fréquence absolue divisée par la vitesse de la lumière c ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. dans le vide). Ainsi la fréquence Raman ν'_R sera donnée par $\nu'_R = \frac{\nu_p}{c} = \nu'_i - \nu'_e$ et, si la raie Raman, de même que la raie excitatrice, sont représentées par leurs longueurs d'onde, respectivement λ_R et λ_i exprimées en Angström \AA $1 \text{\AA} = 10^{-8}$ cm., nous aurons:

$$\nu'_R = \frac{1}{\lambda_i \cdot 10^{-8} \text{ cm}} - \frac{1}{\lambda_R \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

Précisons encore que, de cette façon, la fréquence Raman ν'_R est exprimée en une grandeur qui est l'inverse d'une longueur exprimée en cm.; les tables la donnent donc en cm^{-1} .

On voit par quel calcul réellement simple il sera possible de déduire, de la mesure d'une raie Raman, une valeur, — celle de la fréquence Raman — qui est en rapport avec la constitution intime de la molécule.

Cette relation montre entre autres que les raies Raman seront sur le spectrogramme d'autant plus éloignées des raies excitatrices que les fréquences auxquelles elles se rapportent sont plus fortes.

Avant d'appliquer ce calcul à l'une des raies Raman dont il a été question pour le benzène, il y a lieu d'examiner l'origine des raies Raman dites anti-Stokes ou positives. Ces raies résultent d'un autre mode de combinaison (une addition) entre la fréquence de la raie excitatrice et la fréquence propre de vibration des atomes.

Pour cette interprétation, supposons que la radiation incidente de fréquence ν_i atteigne une molécule déjà activée, c'est-à-dire mise en vibration à l'une de ses fréquences propres ν_p . Dans la lumière réémise, il y aura, à côté des radiations dont il a été question plus haut, d'autres radiations qui comporteront le quantum de la radiation incidente $h\nu_i$ additionné de celui, $h\nu_p$ qui correspond à la fréquence propre de la molécule qui se désactive; ainsi, leur fréquence ν_e sera donnée par $\nu_e = \nu_i + \nu_p$.

Les raies Raman obtenues de cette façon sont plus riches en énergie que celles de la radiation incidente; ce sont des raies positives. Contrairement à ce qui se passe pour la fluorescence, et par conséquent à la règle de *Stokes*, les longueurs d'onde de ces raies seront plus faibles que celles des radiations excitatrices; pour cette raison, elles sont désignées aussi sous le nom de raies anti-Stokes. Mais, comme les rencontres des radiations incidentes avec des molécules déjà activées sont bien plus rares, l'intensité de ces raies sera beaucoup plus petite; c'est pourquoi, pour les applications des spectres Raman, on ne tient compte que des raies Raman négatives ou anti-Stokes.

D'une façon générale, on notera que chaque radiation excitatrice est susceptible d'avoir son cortège particulier de raies Raman. La fréquence Raman, c'est-à-dire la fréquence propre de chacune des différentes vibrations, restera la même quelle que soit la radiation excitatrice. C'est ce que montre la relation établie plus haut, selon laquelle les longueurs d'onde λ_R des raies Raman varieront avec celles, λ_i , des radiations excitatrices, de telle façon que ν'_R garde la même valeur. On a vu plus haut que c'était là une différence fondamentale avec le phénomène de fluorescence.

Sur la figure, on remarque en effet que des raies Raman correspondant à de mêmes mouvements vibratoires et par conséquent à de mêmes désignations; «C—C déformation», «noyau benzénique», «C—H déformation» se trouvent deux fois: une première fois excitée par la radiation violette ($\lambda = 4047 \text{ \AA}$), une seconde fois par la radiation bleue ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$).

En nous servant de la même formule, déduisons maintenant, à titre d'exemple, de la raie Raman la plus caractéristique du noyau benzénique — celle marquée de la désignation «noyau benzénique» dans la figure — la valeur de la

fréquence propre, c'est-à-dire la fréquence Raman, à la vibration à laquelle correspond cette raie.

Les longueurs d'onde des raies se mesurent avec précision en ayant recours, comme on le fait généralement, à un spectre de référence; celui du fer, dont les longueurs d'onde de toutes les nombreuses raies ont été établies avec une grande exactitude. Pour la commodité des mesures, le spectre de référence est, ainsi qu'on le voit sur la figure, photographié en-dessous du spectre Raman. En introduisant dans la formule démontrée plus haut pour la raie bleue excitatrice la valeur $\lambda_i = 4358 \text{ \AA}$ et pour la raie Raman la valeur mesurée $\lambda_e = 4555 \text{ \AA}$ on obtient, pour la fréquence Raman cherchée, la valeur $\nu'_R = 991 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre Raman du benzène et de ses dérivés, on trouvera donc toujours cette raie à la longueur d'onde 4555 \AA , ou à une longueur d'onde voisine, car la présence de groupes substitués peut déplacer légèrement la raie, comme on peut le prévoir, en raison de la solidarité — sur laquelle nous reviendrons — qui doit se manifester entre les divers mouvements s'accomplissant dans une même molécule.

Avant d'envisager la grande portée pratique de telles déterminations, considérons la fréquence absolue de cette vibration, qui représente, ainsi qu'on l'a dit plus haut, la pulsation du noyau benzénique. Cette fréquence absolue s'obtient — cela résulte des relations rappelées plus haut — en multipliant la fréquence Raman par la vitesse de la lumière c : $991 \times 3 \cdot 10^{10} = 3 \cdot 10^{13}$ (en chiffres ronds) pulsations par seconde. C'est là un nombre énorme; mais, dans l'échelle des longueurs d'onde, cette fréquence, d'après la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$, correspond à une longueur d'onde de l'ordre de $100\,000 \text{ \AA}$. Ainsi, le phénomène a son origine dans l'infrarouge assez lointain; c'est grâce précisément au principe de combinaison prévu par *Smekal* que les raies Raman apparaissent dans le visible, avec toutes les facilités d'examen et d'étude que cette circonstance comporte.

Il découle des considérations qui viennent d'être exposées que chaque mode de liaison entre les atomes — et par conséquent chaque groupement d'atome ou chaque fonction — est caractérisé par une fréquence propre, sa fréquence Raman, qui pourra être décelée par des raies Raman qui leur seront particulières. Voici quelques-unes des fréquences Raman ν'_R , que l'on rencontre le plus souvent et qui résultent d'un grand nombre de mesures.

	ν'_R		ν'_R
simple liaison	C—C 1,000 cm^{-1}	liaison C—H	2,900 cm^{-1}
double liaison (éthylénique)	C=C 1,600 »	C—Cl	670 »
triple liaison (acétylénique)	C \equiv C 2,200 »	C—Br	560 »
noyau benzénique	991 »	C—I	500 »
aldéhyde ou cétone	C=O 1,720 »	déformation C—H	1,170 »
nitrile	C \equiv N 2,250 »		

Ainsi, comme on le voit — et c'est là un problème qui intéresse beaucoup les théoriciens — malgré les liens qui unissent toutes les parties d'une molécule et qui font que celle-ci doit vibrer d'un mouvement d'ensemble, les groupements fonctionnels conservent bien une individualité qui se manifeste par des raies Raman caractéristiques. C'est, selon une remarque du Professeur *Cabannes*, un fait heureux pour les chimistes, qui n'ont pas manqué de tirer un admirable parti de cette circonstance pour déduire des spectres Raman une foule de renseignements sur la constitution réelle des molécules et orienter leurs travaux de recherches en conséquence.

A titre d'exemple, des services que peut rendre la connaissance des spectres Raman, nous citerons deux résultats obtenus dans des études faites dans notre laboratoire.

Le premier se rapporte à la chimie minérale. On sait que l'acide H_2SO_4 anhydre (100 %) renferme de faibles proportions d'anhydride SO_3 . Pensant que l'acide HNO_3 anhydre pouvait aussi contenir un peu d'anhydride N_2O_5 , nous avons étudié⁹⁾ le spectre Raman de cet acide et des mélanges renfermant l'anhydride N_2O_5 à diverses teneurs. Ces mélanges présentent des raies, notamment celle correspondant à la fréquence Raman 1040 cm^{-1} , qui sont attribuables à N_2O_5 . Or, dans le spectre Raman de l'acide nitrique anhydre, on trouve aussi cette même raie, il est vrai faible, ce qui atteste que N_2O_5 existe en minimes proportions dans l'acide nitrique pur¹⁰⁾.

Le second a trait à une question de chimie organique. Il s'agissait de savoir si la molécule de carlinoxyde, constituant principal d'une essence volatile, présentant de l'intérêt pour l'industrie des parfums (cette essence est extraite des racines d'une composée: *carlina acaulis*), comporte une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ ou deux doubles liaisons alléniques $\text{C}=\text{C}=\text{C}$. Or, soit dans le carlinoxyde, produit naturel extrait de l'essence, soit dans le carlinoxyde de synthèse, on constate la présence de la raie Raman intense correspondant à une fréquence Raman 2235 cm^{-1} , caractéristique de la triple liaison¹¹⁾.

En dehors de l'utilisation des spectres Raman comme moyen d'identification, le chimiste analyste peut encore demander à ces spectres de lui fournir des données quantitatives sur la composition du système. Il lui suffira, pour cela, d'appliquer aux spectres Raman les méthodes de l'analyse spectrale quantitative, qui ont été particulièrement perfectionnés ces dernières années pour les spectres d'émission.

En effet, par le fait que, dans un spectre d'émission, l'intensité d'une raie, qui peut être mesurée par son degré d'opacité sur la plaque photographique, est d'autant plus forte que la concentration des particules émissives est plus élevée, de même on pourra déduire de l'intensité des raies Raman la concentration de la substance à laquelle elles se rapportent.

Cette méthode d'investigation répond bien aux exigences de l'analyse quantitative, car, dans un mélange, chaque type de molécule produit un spectre Raman

comme s'il était seul; en sorte que, pour le mélange, on obtiendra la superposition des spectres Raman des constituants. En outre, les intensités relatives des raies ne dépendant pas de celle de la raie excitatrice, donneront, avec une exactitude qui sera souvent suffisante, les concentrations des diverses substances contenues dans le mélange.

Pour la mesure de l'intensité des raies Raman, on aura recours aux divers procédés photométriques: Par exemple, lorsqu'on dispose d'un microphotomètre enregistreur, on fait passer la plaque négative sur laquelle est photographié le spectre Raman entre un faisceau lumineux et une cellule photoélectrique; la déviation indiquée par l'instrument connecté avec la cellule, lorsque le faisceau passe sur la raie, donne une mesure de l'intensité de celle-ci, c'est-à-dire de la concentration de la substance. Toute une technique est en voie d'élaboration et de perfectionnement en vue des applications de l'effet Raman à l'analyse quantitative. On a même pu améliorer la précision des résultats en examinant, non pas toutes les raies Raman, qui peuvent être nombreuses, mais les raies dites ultimes, c'est-à-dire celles qui apparaissent les premières lorsqu'on augmente progressivement le temps de pose. C'est grâce à de tels procédés qu'il a été possible de résoudre des problèmes difficiles, tels que l'analyse quantitative de mélanges d'hydrocarbures qui constituent les divers carburants¹²).

Pour terminer cet exposé, je voudrais encore relever — ce qui montrera jusqu'à quel point l'étude des spectres Raman nous permet de pénétrer dans l'intimité de la molécule — que la connaissance des fréquences Raman conduit non seulement à déceler diverses espèces de liaisons dans une molécule, mais encore à évaluer les forces mises en jeu dans ces liaisons.

A ce sujet, il suffit de rappeler que la liaison qui unit deux atomes agit comme une force de rappel — tel un ressort — en ramenant les atomes qui oscillent à leur position d'équilibre. Or, dans un tel mouvement, la force de rappel est en relation avec la fréquence du mouvement oscillatoire. Ainsi, pour se reporter à un exemple familier — celui du pendule — l'intensité de la pesanteur, qui est la force de rappel agissant dans le pendule, est reliée à la durée d'oscillation T , qui est l'inverse de la fréquence ν , par la formule bien connue:

$$T = \frac{1}{\nu} = 2 \pi \sqrt{\frac{l}{g}}, \quad \nu = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{g}{l}}$$

où l est la longueur du pendule et g l'intensité de la pesanteur. C'est d'ailleurs par cette méthode que l'on peut déterminer g avec exactitude.

Par une formule analogue:

$$\nu = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

où ν est la fréquence absolue de la vibration et μ la masse réduite, c'est-à-dire

une masse moyenne ($\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$) entre les deux petites masses m_1 et m_2 des atomes, sur lesquels agit la force de liaison f , on tirera la valeur de f de la mensuration d'une raie Raman, mensuration qui conduit, par le calcul exposé plus haut, à la connaissance de la fréquence γ .

Voici, telles que les a calculées *Cabannes*, les valeurs moyennes F de la force de rappel, qui agit sur les deux atomes de carbone unis par une liaison simple, ou double, ou triple.

	F en dynes
C — C	$0,42 \cdot 10^{-3}$
C = C	$0,85 \cdot 10^{-3}$
C \equiv C	$1,23 \cdot 10^{-3}$

Ces forces sont petites, mais, remarquons-le, elles agissent sur les deux atomes de carbone, dont chacun a la masse extrêmement faible $\frac{12}{N}$ ($N = 6,03 \cdot 10^{23}$, nombre d'*Avogadro*, soit nombre d'atomes contenus dans l'atome-gramme). Rapportées aux deux atomes-grammes de carbone, ces forces auront les valeurs $F \cdot N$; soit, pour la simple liaison C—C, $2,4 \cdot 10^{20}$ dynes, ce qui, en chiffre rond, équivaut à $2 \cdot 10^{14}$ kilogrammes, représentant une force énorme.

Au sujet de l'effet produit par les masses des atomes, on notera, sur le tableau des fréquences Raman donné plus haut, la diminution des fréquences Raman lorsqu'on passe successivement des liaisons CH à CCl, à CBr et à Cl. C'est bien ce qu'indique la formule selon laquelle ν décroît avec la masse réduite.

Mais il faut surtout relever, résultat qui intéresse directement la chimie, que les forces en jeu varient du simple au double et au triple lorsqu'on passe de la simple liaison à la double liaison et à la triple liaison. C'est là une concordance qui montre combien les chimistes avaient raison dans la conception de la liaison, à laquelle ils étaient parvenus par voie empirique depuis longtemps déjà.

En résumé le spectre Raman est un des caractères les plus représentatifs de la molécule. Il se présente, pour un individu chimique, comme une sorte de fiche anthropométrique ou d'empreinte digitale, ce qui permet non seulement de l'identifier et de le doser, mais encore d'obtenir une foule de renseignements précis sur sa constitution intime et réelle — disons sur son anatomie — et cela sans qu'il soit besoin de le disséquer, c'est-à-dire de le détruire. A ce titre, l'étude des spectres Raman est un des moyens d'investigation les plus puissants que la physique ait mis à la disposition des chimistes.

Notes

¹⁾ Pour la mise au point de la technique de ces déterminations et pour les perfectionnements apportés à cette technique, dans les laboratoires que je dirige, je tiens à dire que nous devons beaucoup aux chefs de travaux et assistants dans ces laboratoires, et tout spécialement à M. B. Susz, Dr. Sc., dont l'aide nous a été tout particulièrement précieuse dans ce domaine. Grâce à toutes ces collaborations, nous sommes arrivés au point d'avoir pu incorporer la détermination des spectres Raman dans le cadre des exercices de chimie physique, ce qui ne se fait généralement pas encore ailleurs. Les élèves, en suivant ces exercices, acquièrent ainsi une première orientation sur une méthode qui pourra leur être utile dans leur carrière ultérieure.

²⁾ Rappelons que la fréquence ν , nombre d'oscillations par seconde, est reliée à la longueur d'onde par la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$, dans laquelle c est la vitesse de la lumière: 3.19^{10} cm./sec.

³⁾ Théoriquement, pour l'explication du phénomène, on admet que la molécule d'un corps fluorescent, excitée par la lumière, ne revient pas directement à son niveau normal, mais peut s'arrêter un certain temps à des niveaux intermédiaires d'activation.

⁴⁾ Car il y a des exceptions.

⁵⁾ En raison des travaux théoriques de Smekal, on désigne quelquefois le phénomène sous le nom d'effet Smekal-Raman.

⁶⁾ Nous nous bornons à cette brève indication en renvoyant, pour plus de détails, sur la technique de la détermination des spectres Raman aux ouvrages traitant des spectres en général et aux publications spéciales relatives aux spectres Raman, notamment le livre de Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin 1931; P. Daure, *Introduction à l'étude de l'effet Raman et de ses applications chimiques*, Paris 1933. Voir aussi l'article sur les spectres Raman dans le grand *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de Grignard.

⁷⁾ Par les soins de MM. Susz et Perrottet.

⁸⁾ Don de la Société Académique de Genève.

⁹⁾ B. Susz et E. Briner, *Helv.* **18**, 365 (1935).

¹⁰⁾ D'après l'intensité de cette raie qu'il a également trouvée dans l'acide nitrique pur, J. Chédin (thèse Paris 1937) évalue à 1 % la concentration de N_2O_5 dans cet acide.

¹¹⁾ Cette mesure a été faite dans nos laboratoires par B. Susz; voir A. Pjau, J. Pictet, P. Plattner et B. Susz, *Helv.* **18**, 935 (1935).

¹²⁾ Voir: sur ce sujet notamment, P. Daure, loc. cit., et L. Birchenbach et J. Goubeau, *Der Raman-Effekt als Grundlage einer organischen Spektralanalyse*.

Cet exposé est suivi avec beaucoup d'attention et d'intérêt par l'assemblée qui ne ménage pas ses vifs applaudissements.

Comme le programme est très chargé, on passe sans discussion à la partie administrative.

Rapport annuel du président 1944–1945

Après cinq assemblées tenues en temps de guerre, soit à nos frontières du sud-ouest ou du nord-est, soit aux bords de la Reuss ou de la Sarine, soit enfin dans le réduit national, nous voici, en période d'après-guerre, de nouveau à la périphérie de notre Confédération, dans cette jolie ville de Lugano, où nous avons tenu déjà deux fois nos assises, en septembre 1899 et en juin 1930. — Le terrible drame qui, par une miraculeuse faveur de la Providence et grâce à la prévoyance et à la fermeté de nos autorités militaires et civiles, nous a épargnés, a pris fin après six ans de destructions et de deuil pour les uns, d'angoisses et de cauchemars pour les autres. A nos sentiments de reconnaissance de n'avoir pas été entraînés dans la catastrophe s'unissent nos sentiments de soulagement à l'idée qu'au moins les souffrances de l'humanité ne seront plus aggravées et que la victoire du droit sur la force est assurée. — Aussi est-ce d'un cœur plus joyeux que naguère que nous nous retrouvons pour respirer l'air plus léger et nous re-tremper dans l'atmosphère lumineuse de notre beau canton du Tessin, répondant ainsi à l'invitation de notre collègue *Regazzoni*, Directeur du Laboratoire Cantonal d'Hygiène, que nous remercions, ainsi que tous ses collaborateurs, pour l'organisation de cette assemblée.

1. Procès-verbal

Le procès-verbal de notre dernière assemblée a réussi à vous atteindre avec le fascicule 2/3 des «Mitteilungen» il y a «déjà» quelques jours. J'espère que vous aurez eu tout de même le temps d'en prendre connaissance et, si personne n'a quelque observation, amendement ou adjonction à proposer, il pourra être considéré comme accepté à l'unanimité. En attendant, nos remerciements vont à notre collègue *Ruffy*, ancien secrétaire, pour la rédaction soignée de ce rapport et nos souhaits de radical changement de vitesse à nos imprimeurs qui, nous l'espérons, se feront à l'avenir un devoir d'accélérer la publication des Mitteilungen et de nos communiqués. De son côté, votre Comité fera son possible pour que le compte-rendu de cette assemblée ne se fasse pas si longtemps attendre.

2. Mouvement des membres.

Pendant l'année 1944/45, — soit d'une assemblée à l'autre, — l'augmentation du nombre de nos membres a continué, à un rythme un peu moins accentué toutefois que l'an dernier. Nous avons la satisfaction d'enregistrer l'admission de 12 membres individuels et de 2 membres collectifs et nous nous faisons un plaisir de saluer ici ceux d'entre eux qui prennent part à notre assemblée.

Voici la liste de ces nouveaux membres:

a) membres individuels, Messieurs

Dr. E. *Schüpbach*, Directeur technique des Huileries Astra, Steffisburg

M. *Potterat*, ing. chim. E. I. L., Service de l'hygiène publique, Berne

Prof. Dr. K. *Bernhard*, Institut de physiologie, Zurich

Dr. F. *Fischler*, Etablissements Henkel & Cie, Pratteln

Dr. P. *Häussler*, Niederholzboden 7, Riehen-Basel

Th. *Studer*, ing. agr. E. P. F., Laboratoire cantonal, Bâle

Dr. A. *Rauch*, S. A. Dr. A. *Wander*, Berne

Dr. A. *Haefeli*, Weinbergstrasse 3, Zurich

Dr. E. *Scheurer*, ancien adjoint du chimiste cantonal, Sion

Dr. Ch. *Perriard*, Laboratoire cantonal, Sion

Dr. W. *Märki*, S. A. Dr. A. *Wander*, Berne

Dr. Max *Obrecht*, Fabrique Radix, Steinebrugg, Neukirch-Egnach

b) membres collectifs:

S. A. Chocolat Tobler, Berne

S. A. Chocolats Camille Bloch, Courtelary

Sûr de l'approbation de l'assemblée, je renouvelle nos souhaits de bienvenue à tous nos nouveaux membres, comptant sur leur intérêt et leur appui pour nos travaux et espérant qu'ils lieront au sein de notre société des relations d'amitié sincère et durable.

Malheureusement la mort ne nous a pas épargnés cette année et notre société a perdu deux membres fidèles:

Le 22 mars 1945 s'éteignait à Zofingue à l'âge de 72 ans le Dr. *Kurt Siegfried*, un des représentants les plus autorisés de l'industrie chimique et pharmaceutique suisse, chef de l'importante fabrique de produits chimiques (S. A. ci-devant B. Siegfried à Zofingue), dont il eut la direction pendant 40 ans.

Des diverses notices nécrologiques qui ont été publiées dans plusieurs journaux ou périodiques nous extrayons ce qui suit.

Fils aîné du fondateur de la maison, Kurt Siegfried débuta par des études de pharmacie, terminées à l'Ecole Polytechnique Fédérale et suivies d'études de chimie, qui le conduisirent bientôt à l'étranger. C'est ainsi qu'il passa quelque temps à Leipzig, où il fut assistant du professeur *Wislicenus* et conduisit son grade de docteur ès sciences. — Rentré au pays en 1902, il entre dans la fabrique de son père, dont il prend la direction trois ans plus tard. C'est aussi en 1902 qu'il devient membre de notre Société; ses contemporains y sont entre autres notre collègue *Verda* et notre membre honoraire, Monsieur le Conseiller d'Etat *Porchet*.

Sous la direction de Kurt Siegfried et de son frère cadet *Albrecht*, l'entreprise de famille reçoit une impulsion remarquable et arrive à occuper une place de premier plan dans l'industrie suisse. Kurt Siegfried est appelé à faire partie du Comité de la Société Suisse des industries chimiques et y déploie une activité féconde pour le progrès de cette branche importante de notre industrie nationale.

La publication de la liste des poisons industriels, dont la deuxième édition, revue et augmentée, a paru il y a deux ans, est en grande partie son œuvre. — Notre Société l'appela aussi à siéger dans son Comité dont il fut membre adjoint de 1925 à 1938.

Pharmacien avant tout, Kurt Siegfried prit une part très active aux travaux de la Commission de la Pharmacopée, pour laquelle il rédigea maint rapport et exécuta d'innombrables recherches et expériences. Le grade de docteur ès sciences naturelles honoris causa, qui lui fut décerné en 1930 par l'Ecole Polytechnique Fédérale, et le titre de membre honoraire de la Société Suisse de Pharmacie sont un témoignage de l'estime dont jouissaient l'homme de science et ses travaux.

Nous gardons le meilleur souvenir de cet homme d'élite, de ce savant chef d'industrie, de ce collègue distingué et courtois. Notre Société est fière d'avoir compté Kurt Siegfried au nombre de ses membres.

Leo Meyer, ingénieur chimiste de l'E. P. F., chimiste cantonal du Canton de Lucerne, décédé après quelques semaines de souffrances il y a à peine un mois dans sa ville natale, était né à Lucerne le 12 août 1881. Après avoir obtenu le certificat de maturité de la section technique du gymnase cantonal en 1900, il fit à l'Ecole Polytechnique Fédérale des études de chimie qui aboutirent en 1905 au diplôme de chimiste.

Il débute à l'Institut d'hygiène et de bactériologie de l'Ecole Polytechnique Fédérale, y publie sous la direction du Professeur *Roth* un remarquable travail «Sur la pollution de l'air par l'oxyde de carbone», puis il passe au Laboratoire du chimiste cantonal de Schaffhouse, dont il est nommé assistant le 1er avril 1906. Trois ans après nous le retrouvons, muni du diplôme fédéral de chimiste pour l'analyse des denrées alimentaires, au Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique à Berne, où il fait partie de l'équipe formée par le Professeur *Schaffer*, équipe qui a fourni plusieurs représentants distingués de la chimie des denrées alimentaires.

Au moment où la nouvelle législation sur le contrôle des denrées alimentaires entre en vigueur, soit le 1er juillet 1909, Leo Meyer est chimiste expert au bureau des douanes de la gare Wolf à Bâle, où il a été envoyé par le Service fédéral de l'hygiène publique. Il y restera jusqu'à sa nomination au poste de chimiste cantonal à Lucerne, au mois d'avril 1926, qui est aussi la date de son entrée dans notre Société.

Pendant la première guerre mondiale, le trafic des marchandises étant très réduit, l'expert à la frontière put revenir quelque temps à Berne travailler au Laboratoire du Service fédéral. C'est de cette époque que datent trois courtes publications qui sous la rubrique «brèves communications tirées de la pratique du laboratoire» virent le jour en 1918 dans les «Mitteilungen».

Chimiste cantonal d'un canton où la production agricole et l'industrie hôtelière mettent le contrôle des denrées en présence de questions aussi nombreuses que variées, Leo Meyer s'acquitta de sa tâche avec compétence et distinction,

méritant l'estime et la confiance des autorités et de tous les intéressés. Ces dernières années, les exigences du service militaire s'ajoutèrent aux nombreux devoirs de sa charge: major d'infanterie, il remplit les fonctions d'officier de liaison entre la DAP et le commandement territorial à Lucerne. Ces multiples occupations ne devaient pas rester sans influence sur sa santé; mais elles ne l'empêchèrent pas d'organiser de façon parfaite l'assemblée si réussie de Lucerne en 1941.

La nouvelle de sa mort, à 64 ans à peine, nous a douloureusement surpris. Nous tous, et en particulier ceux d'entre nous qui ont eu le privilège de le connaître de plus près, se souviendront de ce collègue affable et obligeant, de cet ami sûr et dévoué.

Messieurs et chers Collègues! Pour honorer la mémoire de nos collègues disparus, je vous prie de vous lever et de leur accorder quelques instants de recueillement dans le silence.

L'effectif de nos membres, comparé avec celui de l'année dernière, au moment de l'assemblée d'Engelberg, se présente aujourd'hui comme suit:

membres honoraires	12	(10)
membres individuels	188	(180)
membres collectifs	78	(76)
total	278	(266)

Chers collègues, ne vous laissez pas de regarder autour de vous pour conduire à notre Société tous ceux que peuvent intéresser nos travaux et notre périodique. Nous sommes près de dépasser la deuxième centaine, mais il faut de nouvelles recrues pour combler les vides qui se présentent inévitablement.

3. *Affaires courantes*

Votre nouveau comité a tenu trois séances plénières: le 6 décembre 1944 à Berne, pour la remise ou l'échange des charges et pouvoirs, le 1er juin à Olten, pour l'élaboration du programme provisoire de notre assemblée et, il y a quelques instants ici même, pour les dernières dispositions. Le 23 août eut lieu à Olten une séance en petit comité, c.-à-d. une rencontre du président, du caissier et du secrétaire pour discuter le programme définitif de la réunion et des invitations.

Parmi les divers objets de discussions ou de correspondances spéciales nous ne retiendrons que les plus importants:

a) *Revision du Manuel suisse des denrées alimentaires.* Comme vous l'avez appris par la publication de l'arrêté du Conseil fédéral du 29 septembre 1944 dans le fascicule 1 des «Mitteilungen» de cette année, le département fédéral de l'intérieur a institué une commission chargée de la revision permanente du

manuel. Notre société est représentée dans cette commission par trois membres choisis par le comité. Selon notre proposition du 6 décembre, le département fédéral de l'intérieur a nommé le 8 mars 1945 comme membres de cette commission Messieurs les Prof. *H. Pallmann*, Dr. *J. Pritzker* et Dr. *A. Rauch* et, comme représentants des chimistes officiels nos collègues Dr. *P. Balavoine*, Dr. *H. Mohler*, Dr. *K. Wiss* et le soussigné, désignés par l'Association des chimistes cantonaux et municipaux. — La Commission a déjà inauguré ses travaux et doit se réunir trois à quatre fois par an.

b) Bibliothèque. Signalons le don par son auteur du 2^e rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de chimie, intitulé «Réactifs pour l'analyse qualitative minérale» et rédigé par Monsieur le Professeur *Paul Wenger*, à qui nous avons envoyé nos remerciements et nos félicitations pour l'accomplissement de ce travail si bien réussi malgré les temps difficiles.

c) Don Suisse. Lors d'une discussion sur une éventuelle participation de notre société au Don national, il fut décidé sur la proposition de Monsieur le Prof. *Pallmann* de consacrer une somme à l'achat de quelques séries des années antérieures des «Mitteilungen», pour contribuer à la réorganisation de bibliothèques scientifiques dans les pays dévastés par la guerre, et de créer un fonds pour l'établissement et l'entretien de rapports avec les sociétés scientifiques étrangères, analogues à la nôtre (allocations à nos délégués et frais de réception de nos hôtes).

Signalons à ce propos que des essais d'établir des relations avec les sociétés scientifiques étrangères ont été entrepris par Monsieur le Prof. *Högl*, qui a fait transmettre par le Département politique des invitations à 6 ou 7 de nos légations. Nous ignorons encore quel en est le résultat.

Nous ne dirons rien ici des commissions instituées par notre société, ni des nouvelles analyses de nos eaux minérales, deux courts rapports spéciaux devant s'en occuper plus tard. Mais parmi les événements de l'année écoulée nous ne saurions oublier les distinctions accordées à quelques-uns de nos membres et dont nous avons eu connaissance: le 21 octobre 1944 c'était la remise de la médaille *Werder* à Messieurs les Drs *Pritzker* et *Mohler*, en une séance solennelle à Berne, à laquelle plusieurs d'entre nous assistèrent, et le 25 février 1945 la Société suisse de Chimie, à l'occasion de sa séance d'hiver, à Berne, décernait le prix *Werner* à Monsieur le Prof. *Bernhard*. En adressant aux lauréats les félicitations les plus chaleureuses au nom de la Société, je forme le vœu qu'ils trouvent dans nos rangs des imitateurs, qui contribuent aussi au progrès de la science et fassent honneur à notre société.

Le président: *Viollier*

Der Jahresbericht wird mit grossem Beifall aufgenommen und gibt zu keinen Bemerkungen Anlass. Auch der Kassabericht sowie der Bericht über die 56. Jahresversammlung in Engelberg werden ohne weiteres genehmigt. Die Versammlung erteilt dem Kassier und dem Vorstand Décharge für ihre Amtsführung, mit bester Verdankung der geleisteten Arbeit. Seitens der Rechnungsrevisoren liegen keine Demissionen vor. Sie werden in ihrem Amte bestätigt.

Mit Rücksicht auf die starke zeitliche Belastung des Programms werden die folgenden Berichte schriftlich an alle Teilnehmer abgegeben und ohne Einwände angenommen.

Conseil de la Chimie Suisse

Composition du Conseil. — Monsieur le Dr. *H. Leemann*, vice-président du Conseil d'administration de la Firme Sandoz & Cie. a été désigné pour remplacer le regretté Dr. *W. Dürsteler* comme délégué de la Société Suisse pour l'Industrie chimique au Conseil de la Chimie et comme vice-président de ce Conseil. Ainsi, le bureau du Conseil comprend un membre de chacune des trois grandes sociétés suisses de chimie.

Le Conseil a repris contact avec le secrétariat général de l'Union internationale de Chimie depuis la libération de Paris. Un des premiers actes du secrétariat de l'Union a été d'exprimer ses remerciements au Conseil d'avoir assuré la liaison entre les membres des grandes commissions internationales de chimie chargées de la rédaction de différents rapports et tables.

Mais, ces deux dernières années, le travail de ces commissions a été particulièrement entravé par suite des difficultés accrues dans la correspondance. Cependant, grâce à l'initiative et aux efforts du Professeur *Paul Wenger*, membre suisse de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux, cette Commission, présidée par le Professeur *van Nieuwenburg*, de Delft, a pu faire paraître, en Suisse, en un texte français, son 2ème rapport sur les «Réactifs pour l'analyse qualitative minérale».

Nous espérons que les événements évolueront de telle façon qu'il sera bientôt possible à l'Union internationale de Chimie de reprendre son activité normale d'avant-guerre; pour cette tâche, le Conseil de la Chimie Suisse est prêt à lui apporter tout son concours.

Schweizerische Milchkommission

Seit der letzten Jahresversammlung unserer Gesellschaft hat der Vorstand der Schweiz. Milchkommission 2 Sitzungen abgehalten. Von den behandelten Traktanden mögen die folgenden von besonderem Interesse sein:

Sitzung vom 19. Dezember 1944

Milchbestrahlung. Diese Frage, die eine Zeit lang im Vordergrund des Interesses der milchwirtschaftlichen Kreise stand, wurde in eine sekundäre Stellung gerückt auf Grund eines Gutachtens von Prof. *Fleisch*, welches zu einer glatten Ablehnung der diesbezüglichen Bestrebungen gelangte.

Ausbildung des Melkpersonals. Eine von der Spezialkommission für das Gesundheitswesen der Milchtiere ausgegangene Anregung hatte den Erfolg, dass sich die Bernische Ökonomische und Gemeinnützige Gesellschaft der Angelegenheit tatkräftig angenommen hat.

Auf einer Sitzung der *Spezialkommission für Konsummilchverbesserung* figurieren als wichtige Traktanden a) die Qualitätsbezahlung von Konsummilch, b) die Durchführung höherer Fachprüfungen in der Milchwirtschaft, c) die Vitaminisierung der Milch.

Sitzung vom 2. Juli 1945

O. Langhard regt die Herausgabe eines *Standardwerkes der schweizerischen Milchwirtschaft* an. Aus der Diskussion ging hervor, dass nicht nur für ein solches Werk ein Bedürfnis vorliegt, sondern dass auch eine Werbeschrift für unsere Milchprodukte, besonders für das Ausland bestimmt, herausgegeben werden sollte.

G. Koestler beantragt, auf das Frühjahr 1947 einen *Nationalen Milchwirtschaftskongress* in Aussicht zu nehmen, für welchen er bereits einen Organisationsplan entworfen hat. Dem Antrag wird allseitig zugestimmt.

Die *Generalversammlung der Schweiz. Milchkommission* wurde am 22. Februar 1945 in Luzern abgehalten. Sie war von 37 Mitgliedern besucht. Unsere Gesellschaft war vertreten durch Dr. *Philippe*, Frauenfeld, und Dr. *K. Wiss*, Aarau; die Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren durch Dr. *Müller*, Basel, und Dr. *Gerhard*, Liestal.

Über die Verhandlungen orientiert das Protokoll, das sämtlichen Mitgliedern zugestellt wurde. Erwähnt sei hier besonders Interessens halber die Erweiterung des Vorstandes von 9 auf 11 Mitglieder. Neu ernannt wurden Dr. *Paul Kästli*, Vorstand der Eidg. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Liebefeld, und *Oskar Langhard*, techn. Direktor des Eidg. Syndikats Käseunion und Chef der Sektion Milch des Eidg. Kriegsernährungsamtes.

In der Milchkommission tritt infolge Demission zweier Mitglieder, der Herren *A. Evéquo*, Fribourg, und Prof. Dr. *Bornand*, Lausanne, eine Änderung ein. Die Zurücktretenden schlagen als ihre Nachfolger die Herren Dr. *A. Burdel*, Fribourg, und Dr. *P. Balavoine*, Genève, vor. Der Präsident verdankt die Arbeit der demissionierenden Kommissionsmitglieder, sowie die Bereitschaft der sich neu zur Verfügung stellenden Herren; ohne weitere Vorschläge werden sie von der Versammlung in der Wahl bestätigt.

Die Berichte über Spezialkommissionen sind in diesem Jahr sehr beschränkt, da zufolge der veränderten Lage entsprechende Arbeiten in grösserem Maßstabe sich nicht als notwendig erwiesen (Ersatzlebensmittelkommission, Seifenkommission, Spirituosenkommission).

Über den Stand der

Neuanalyse schweizerischer Heilwässer

wird von Herrn Prof. Dr. *Högl*, Bern, der Versammlung folgender Bericht unterbreitet:

An der Jahresversammlung unserer Gesellschaft in Fribourg im September 1945 hatte ich Gelegenheit, Sie über den damaligen Stand der Neu-Untersuchung der Mineral- und Heilquellen der Schweiz zu orientieren.

Auf jenen Zeitpunkt war die Organisation und Finanzierung bereitgestellt worden. Die praktische Arbeit begann.

An der letztjährigen Tagung erwähnte ich nur mit wenigen Worten, dass die Arbeit fortschreite und erfreuliche Resultate zeitige. Es ist nun heute der Moment, wieder einige Worte mehr zu sagen.

Das seinerzeit festgelegte Arbeitsschema war etwa folgendes:

Zunächst hatten Geologen die betreffenden Heilquellen an Ort und Stelle genau zu inspizieren und anhand der erhältlichen Literatur sich über bisherige Vorarbeiten zu orientieren. Über die Ergebnisse sollte ein Bericht an den Organisator der geologisch-technischen Arbeiten, Herrn Dr. phil. h. c. *Fehlmann*, Bern, an das Eidg. Amt für Verkehr und an das Eidg. Gesundheitsamt erstattet werden.

Kam das Gutachten zum Schluss, dass die betreffende Quelle geologisch-technisch in gutem Zustande sei, so konnte sie als analysenreif erklärt werden.

Herr Prof. Dr. *W. D. Treadwell* hat in äusserst grosszügiger Weise sein Institut zur Verfügung gestellt und die Untersuchung der Mineralquellen nach den besten heute bekannten Methoden an die Hand genommen.

Im Verlaufe des Jahres 1943 mussten zu diesem Zwecke umfangreiche Vorarbeiten geleistet werden. In einer ganzen Reihe von Fällen wurden neuartige Methoden und Apparaturen ausgebaut, so dass hier neben der rein technischen eine hochinteressante und wertvolle wissenschaftliche Arbeit geleistet wurde.

Ich hatte im Laufe dieses Jahres Gelegenheit, das Institut von Herrn Prof. *Treadwell* zu besuchen, wobei allen an dem Gang Beteiligten ein höchst instruktiver Einblick in die zielbewusste und intensive Arbeit gewährt wurde.

Ich darf es wohl verantworten, an dieser Stelle Herrn Prof. *Treadwell* und seinen Mitarbeitern im Namen unserer Gesellschaft für diese im besten Interesse unseres Landes geleistete Arbeit herzlich zu danken.

Da die Mineralquellen einiger bedeutender Kurorte ohne weiteres als analysenreif erklärt werden konnten, begann die Analysenarbeit zunächst an diesen Quellen.

Es sind dies folgende:

Kurort: Baden:	Verenaquelle Schwanenquelle
Ragaz:	Therme
Tarasp- Schuls:	{ Luziusquelle Bonifatiusquelle
Vulpera:	
	{ Emeritaquelle

Diese 6 Analysenberichte liegen in endgültiger Form vor.

Zu gleicher Zeit hat sich auch die geologisch-technische Bearbeitung weiterer Quellen in erfreulicher Art entwickelt. Die Herren *Badoux*, *Cadisich*, *Gagnébin*, *Hartmann*, *Niggli* und *Winterhalter* haben z.T. sehr eingehende Berichte über die geschichtliche Entwicklung, die Geologie, Mineralisation, Schüttung, Verwendung und manches andere Wissenswerte der einzelnen Quellen resp. Bäder verfasst. Eine Fülle von Material wird hier vermittelt, wie sie bisher in dieser Vollständigkeit und Zusammenfassung wohl nur in den wenigsten Fällen existierte. Es handelt sich um folgende Badekurorte:

Acquarossa	St. Moritz
Disentis	Tenigerbad
Loèche-Les-Bains (Leukerbad)	Vals
Lavey-Les-Bains	

Ich will nicht versäumen, auch den Herren Geologen für ihre wertvolle und für viele von uns sicher hochinteressante Arbeit zu danken. Eine Publikation der Arbeiten ist bisher unterblieben. Hier muss zunächst abgeklärt werden, ob dieselbe sukzessive oder erst nach Abschluss aller Arbeiten erfolgen soll. Ich hoffe, Ihnen bei einer nächsten Tagung hierüber auch etwas sagen zu können.

Mit dem besten Dank an alle Mitarbeiter in den Kommissionen kann der Vorsitzende zum letzten Teil der geschäftlichen Sitzung übergehen, zum Punkte «Verschiedenes».

Er stellt der Versammlung im Namen des Vorstandes den Antrag, Herrn Dr. *A. Uerda*, Lugano, die Ehrenmitgliedschaft zu verleihen, «en reconnaissance de ses nombreuses publications qui ont assuré la liaison entre chimiste analystes

et pharmaciens suisses et leurs collègues italiens, ainsi que de son activité professionnelle et scientifique au service de son Canton et de la Confédération». Mit grossem Beifall wird der Antrag des Vorstandes gutgeheissen, worauf Dr. Verda, der auf eine 43-jährige Mitgliedschaft zurückblicken kann, die unerwartete Ehre herzlich verdankt.

Als nächster Akt erfolgt die Bekanntgabe der dieses Jahr zu *Freimitgliedern* ernannten Kollegen. Es sind dies die Herren

Dr. E. Müller, Schaffhausen,
Dr. J. Thöni, Vevey,
H. Vogel, Glarus,

welchen der Präsident für die während 35 Jahren der Gesellschaft erwiesene Treue dankt.

Als letzter Punkt schliesslich bleibt noch die Bestimmung des Tagungsortes der nächsten Jahresversammlung. Herr Dr. W. Bissegger ergreift das Wort und ladet die Gesellschaft freundlichst ein, ihre nächste Jahresversammlung in Solothurn abzuhalten; die Einladung wird von der Versammlung mit freudigem Applaus angenommen. Damit kann der Vorsitzende den geschäftlichen Teil schliessen, um nach einer kurzen Pause zur Fortsetzung des wissenschaftlichen Teils überzugehen. Er erteilt Herrn Dr. W. Ritter, Liebfeld, das Wort für das erste Kurzreferat:

Der Wassergehalt der Butter

1. Einleitung

Die Bestimmung des Wassergehaltes scheint eine recht einfache und unkomplizierte Angelegenheit zu sein, von der man nicht annehmen sollte, dass sie heute noch irgendwelche Probleme bietet. Die Tatsache, dass über die Höhe des Wassergehaltes der Butter und die damit zusammenhängenden Umstände die Diskussion noch nicht abgeschlossen ist, rechtfertigt es, in einem kurzen Überblick einige Fragen dieses Problemkreises zu besprechen.

2. Die Höhe des Wassergehaltes der Butter

Der Wassergehalt der Butter liegt normalerweise zwischen 12 und 16 %. Wassergehalte unter 12 % kommen jedenfalls in Wirklichkeit nur selten vor, während über 16 % liegende Werte verhältnismässig häufiger gefunden werden. Ein Wassergehalt von 16 % erlaubt gerade noch, innerhalb der gesetzlichen Grenze von 83 % Butterfett, wie sie für Vorzugs- und Tafelbutter vorgeschrieben ist, zu bleiben. Für Kochbutter erhöht sich entsprechend dem verlangten Fettgehalt von mindestens 82 % der zulässige Wassergehalt auf ca. 17 %. Diese Zahlen basieren auf der Annahme von durchschnittlich 0,7—0,9 % fettfreier Trockensubstanz in der Butter¹⁾.

Während die untere Grenze des Wassergehaltes der Butter bei etwa 12 % liegen dürfte, ist eine obere Grenze überhaupt nicht feststellbar. Prinzipiell lässt sich durch Anwendung bestimmter Methoden, wie sie gelegentlich von gewissen Leuten ausgeübt werden, sozusagen jeder beliebig hohe Wassergehalt, selbst über 30 %, erreichen. Es ist klar, dass es sich bei Butter mit derart hohem Wassergehalt nur noch um absichtliche Erhöhung handeln kann. Die Grenzen der normalen Fabrikation dürften bei ca. 16 % liegen, was auch daraus hervorgeht, dass die Gesetze der meisten Länder einen derartigen Höchstwassergehalt zulassen. Dies geht auch aus der nachfolgenden Tabelle hervor, die noch für 1940 Geltung besass²⁾:

Tabelle 1

*Gesetzliche Vorschriften über Wasser- und Fettgehalt von Butter
in verschiedenen Staaten*

(nach Hunziker: The Butter-Industry, 3. Aufl. 1940)

Land	Maximaler Wassergehalt	Minimaler Fettgehalt
Australien	16 %	82 %
Belgien	16,5 %	82 %
Brasilien		80 %
Canada	16 %	80 %
Dänemark	16 %	80 %
Deutschland	16 %	80 %
England	16 %	
Italien		82 %
Holland		80 %
Neu-Seeland	16 %	80 %
Norwegen	16 %	
Schweden	16 %	
Südafrika	16 %	
Vereinigte Staaten		80 %

Die grosse Differenz von bis 4 % fettfreier Trockensubstanz ist darauf zurückzuführen, dass sich die Vorschriften in erster Linie auf gesalzene Butter beziehen, die bei gleichem Fettgehalt einen niedrigeren Wassergehalt aufweist als ungesalzene Butter.

3. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Butter

Diese erfolgt entweder nach der sogenannten amtlichen Methode durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz oder aber nach der Schnellmethode, bei der eine Menge

von meist 10 g Butter bis zur leichten Bräunung des Rückstandes eingesotten wird. Bei richtiger Ausführung geben beide Verfahren durchaus übereinstimmende Resultate. Andere Verfahren, wie sie für die Ermittlung des Wassergehaltes auf chemischem Wege vorgeschlagen worden sind³⁾, haben in der Praxis keinen Eingang gefunden.

4. Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Butter

Die Durchführung der Wassergehaltsbestimmung in Butter ist eine derart einfache Sache, dass es fast nicht möglich ist, dabei Fehler zu machen. Bei der amtlichen Methode ist dies wohl überhaupt ausgeschlossen. Bei der Schnellmethode besteht die Möglichkeit, dass Überkochen oder Verluste durch feine Fettspritzer auftreten, die zu scheinbar erhöhtem Wassergehalte führen. Auch dieser Fall tritt nur sehr selten ein. Wichtiger sind Fehler, die in der Praxis dadurch entstehen, dass die Schalen nicht richtig erkalten gelassen, sondern noch warm gewogen werden und dafür eine Korrektur angebracht wird. Auch sind Fehler nicht ganz ausgeschlossen, wenn, wie es bei der grossen Vorliebe der Praxis für das Trieren geschieht, für die verschiedenen Becher allerlei Taren aus Papier, Gewichtssätzen, Draht, Blech, Glasscherben usw. verwendet werden. Das stärkere oder schwächere Erhitzen, wie es sich in der mehr oder weniger tiefen Bräunung des Einsiederückstandes ausdrückt, ist, solange sich die Operation innerhalb vernünftiger Grenzen hält, ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat. Ein Erhitzen bis zum Rauchen der Butter und zum Verkohlen des Rückstandes ist selbstverständlich abwegig und führt zu falschen Ergebnissen.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Durchführung der Wassergehaltsbestimmung in der milchwirtschaftlichen Praxis sorgfältig geschieht und, wie vergleichende Untersuchungen gezeigt haben, auch gut übereinstimmende Resultate ergibt.

5. Fehlerquellen bei der Probenahme der Butter

Bei der regelmässigen Durchführung der Wassergehaltsbestimmung der an die Taxationen für Floralp-Butter eingesandten Muster durch die Anstalt Liebefeld zeigte sich seinerzeit, d.h. vor ca. 10 Jahren, dass viele Wassergehalte ausserordentlich niedrig waren. Wassergehalte von nur 12 oder 13 % waren an der Tagesordnung. Von einzelnen Betrieben wurden die Ergebnisse auf Grund eigener Bestimmungen beanstandet und der Anstalt Liebefeld vorgeworfen, man bestimme den Wassergehalt nicht richtig.

Durchgeführte Kontrollen zeigten, dass der Fehler nicht an der Methodik liegen konnte und dass namentlich auch eine Gewichtsvermehrung des Butterfettes während der Trocknung durch Oxydation nicht in Frage kommt. Spätere Untersuchungen zeigten die grosse Oxydationsbeständigkeit der Gesamtbutter⁴⁾ beim längeren Erhitzen bei 105°, im Gegensatz etwa zur leichten Oxydation des nach *Röse-Gottlieb* erhaltenen Butterfettes.

Die zur damaligen Zeit hergestellte Butter war in vielen Fällen deutlich wasserlässig, da im allgemeinen bedeutend weniger geknetet wurde, als dies heute der Fall ist. Durch diese vielfach auffällige Wasserlässigkeit wurde nun bei der Untersuchung im Liebefeld nicht alles Wasser erfasst, das ursprünglich in der betreffenden Probe enthalten gewesen war. Es wurden damals nicht grössere Stücke untersucht, sondern mit Vorliebe Böhrlinge. Wenn man berücksichtigt, dass vielfach schon beim Einstechen des Böhrlings unter leichtem Zischen Wasser hervorspritzte, dass sich durch Ausschütteln des Bohrers mit dem Böhrling auf Papier ein ganzer Sprühregen von feinen Wassertropfen auf das Papier ergoss, dass beim Anschneiden des Böhrlings wieder Wasser hervorquoll, so kann es weiter nicht verwundern, dass nach einer eventuellen längeren Reise der in Pergamentpapier verpackte Böhrling nicht mehr den gleichen Wassergehalt aufwies, wie er der Butter im Fabrikationsbetriebe entsprach. Wenn man bedenkt, dass ein Tropfen Wasser im Durchschnitt ungefähr 0,05—0,07 g wiegt, so entspricht jeder Tropfen Verlust auf die in der Praxis übliche Einwage von 10 g Butter bereits 0,5—0,7 % Mindergehalt an Wasser. Unter Berücksichtigung des Wassers, das ausserdem bis zum Moment der Untersuchung vom Verpackungsmaterial aufgesogen und unter Umständen an die Atmosphäre abgegeben wurde, ergeben sich zwanglos um 2—3 % zu niedrige Wassergehalte.

Man hatte damals die etwas paradoxe Erscheinung, dass vielfach, aber nicht immer, die «nasseste» Butter am wasserärmsten war und die «trockenste» Butter am wasserreichsten.

Es zeigte sich auch später allgemein, dass bei Vorliegen von trockener, gleichmässiger Butter bei Parallel-Untersuchungen sowohl im gleichen Laboratorium als auch in verschiedenen Betrieben gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Bei ungenügend ausgearbeiteter Butter dagegen treten starke Schwankungen auf, wobei in selteneren Fällen zuviel, im allgemeinen aber zu wenig Wasser gefunden wird. Die Gründe hierfür liegen einerseits in der ungenügenden Gleichmässigkeit der Proben, anderseits aber auch darin, dass bei allen Operationen, die mit derartiger Butter durchgeführt werden, immer wieder kleine Wassermengen verloren werden. So bleiben, wenn eine Probe entzweigeschnitten wird, immer geringe Mengen Wasser am Messer oder am Spatel, beim Auspacken der Probe bleibt etwas Wasser am Papier oder an der Aluminiumfolie oder am Stanniol kleben, während des Abwägens und namentlich während des Trierens auf der Waage verdunstet aus derartiger Butter mehr Wasser als aus gut ausgearbeiteter.

Als bestes Verfahren ergibt sich allgemein, ein genügend grosses Stück der zu untersuchenden Butter in ein Glas mit gut schliessendem Deckel zu verbringen. Nach dem Transport wird die betreffende Butter im gleichen Glase mit einem starken Glasstab ohne spezielle Erwärmung gründlich verrieben, wodurch eventuell an der Glaswand abgeschiedenes Wasser wieder von der Butter aufgenommen und gründlich verteilt wird. Schmelzen der Butter ist nicht zweckmässig, da sonst eine bleibende gleichmässige Vermischung wieder erschwert wird und

eventuell auch etwas Wasser verdampft. Wenn eine etwas grössere Menge Butter, z. B. 100 g, auf diese Weise gründlich homogenisiert wird, dann werden bei Parallelbestimmungen durchaus übereinstimmende Resultate erhalten, und die Werte entsprechen auch ziemlich gut dem Wassergehalt der betreffenden Butter, sind aber vielfach doch noch etwas niedriger als derjenige der Gesamtbutter. Dies rührt her von den Verlusten, die auch hier bei der Entnahme der Probe aus dem Stock und beim Überführen in das Glas auftreten. Diese Verluste fallen ausser Betracht bei wirklich gut ausgearbeiteter Butter, können aber doch einige Zehntelsprozente ausmachen bei ungenügend ausgearbeiteter Butter (Zurückbleiben von ausgepresstem Wasser am grossen Stück, Spritzen, Abfallen von Tropfen ausgepressten Wassers während dem Abfüllen in das Glas usw.).

Wenn auf diese Weise die zu untersuchende Butter in einem Glas gründlich homogenisiert wird, so sind die erhaltenen Wassergehalte im allgemeinen höher, als wenn bloss ein Stück abgeschnitten und untersucht wird.

6. Wassergehalt und Haltbarkeit der Butter

Es wird allgemein angenommen, dass wasserreichere Butter weniger haltbar ist als wasserärmere. Diese Regel stimmt aber in vielen Fällen nicht. Es muss richtiger heissen, «nasse» Butter ist weniger haltbar als «trockene» Butter. Der massgebende Bestandteil ist nicht die Menge des in der Butter vorhandenen Wassers, sondern das «sichtbare» Wasser, das heisst jenes Wasser, das nicht genügend fein verteilt ist und infolgedessen grössere Tropfen und Wassernester bildet. Butter sollte solange geknetet werden, bis sie vollkommen homogen ist und beim Schneiden oder Pressen keine von blossem Auge erkennbaren Wassertropfchen auftreten lässt. Die Fabrikation muss so eingerichtet werden, dass derartige Kneten ohne Gefährdung der Butterstruktur möglich ist.

Die bessere Haltbarkeit genügend ausgearbeiteter und dadurch trockener Butter ist darin begründet, dass sich die in solcher Butter befindlichen Fremdorganismen viel weniger vermehren können, als wenn grössere Wasseransammlungen und in guter Verbindung zueinander stehende Wassertropfen vorhanden sind, wie dies bei ungenügend ausgearbeiteter Butter der Fall ist. Die Zahl der feinen Wassertropfchen, die während des Zusammenschliessens der Fettkügelchen zu dem Butterkorn entstehen, ist bedeutend grösser als die Zahl der selbst in Sauerrahmbutter überhaupt vorhandenen Bakterien, und diese feinsten Wassertropfchen bleiben daher zum grössten Teile steril⁵⁾. Die Bakterienvermehrung findet demgegenüber hauptsächlich in den grösseren Wasseransammlungen statt, die aus dem kapillar zwischen den gewaschenen Butterkörnern zurückbleibenden Waschwasser stammen. Durch das Kneten muss auch dieses Wasser in möglichst feine Einzeltröpfchen aufgeteilt werden.

Keimzahlbestimmungen, speziell an den Hefen der Butter⁶⁾, ergaben denn auch in Bestätigung ausländischer Erfahrungen⁷⁾, dass die Vermehrung während

der Lagerung bei gleichem ursprünglichem Hefengehalt in der gleichen Butter mit besserer Ausarbeitung ganz wesentlich geringer ist (Vermehrung auf einige Tausend pro g statt einige Millionen pro g).

7. Wassergehalt und Ausbeute der Butter

Es ist ohne weiteres verständlich, dass unter sonst entsprechenden Bedingungen bei erhöhtem Wassergehalt eine Mehrausbeute an Butter erreicht wird, das heisst, dass bei zu niedrigem Wassergehalt der fabrizierten Butter ein Verlust erzielt wird. Das Bestreben der Fabrikanten muss dahin zielen, eine Butter zu erzeugen, die bei guter Qualität und Haltbarkeit einen angemessenen, den gesetzlichen Vorschriften nahekommenden, aber ihn mit Sicherheit nicht unterschreitenden Fettgehalt, resp. einen entsprechenden Wassergehalt aufweist, wobei im allgemeinen mit ca. 1 % fettfreier Trockenmasse der Butter¹⁾ gerechnet werden kann. Man wird also als ungefähres Optimum einen Wassergehalt von ca. 15,5 % erstreben müssen.

In vielen ausländischen Staaten ist die Buttererzeugung sehr scharf darauf eingestellt, eine maximale Ausbeute im Rahmen der gesetzlichen Vorschriften zu erreichen. Es wird, verschiedenen Berichten⁸⁾ zufolge, so vorgegangen, dass nach richtigem Trockenkneten der Butter deren Wassergehalt bestimmt und hierauf das für den maximalen Wassergehalt noch fehlende Wasser hinzugegeben und die Butter endgültig trocken geknetet wird. Diese Arbeitsweise ist allerdings nicht nur empfohlen, sondern aus mehr moralischen Gründen auch abgelehnt⁹⁾ worden.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass der Wassergehalt der Butter mit fortwährendem Kneten höher gefunden wird. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei der schweizerischen Vorzugsbutter, wo mit zunehmender Knetarbeit in den letzten Jahren auch ein erhöhter Durchschnittswassergehalt der Butter festgestellt wird. Es wurde daher die Vermutung geäussert, dass als Folge des höheren Wassergehaltes der Butter auch eine höhere Buttersausbeute in den Fabrikationsstellen resultiere und daher diese verbesserte Ausbeute durch eine Änderung des Ausbeutefaktors kompensiert werden müsste.

Es wird in der schweizerischen Milchwirtschaft allgemein mit dem Butterausbeutefaktor gerechnet. Dieser gibt an, wieviel Butter sich aus 1 kg Butterfett erwarten lasse. Aus 100 kg Rahm von 30 % Fettgehalt lassen sich demnach unter normalen Bedingungen $30 \times 1,16 = 34,8$ kg Butter gewinnen, indem auf Grund mehrfacher Probearbeiten für schweizerische Verhältnisse der Ausbeutefaktor 1,16 ermittelt wurde.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind nun für eine grosse Zahl von Fällen die entsprechenden Ausbeutefaktoren berechnet aus der Zusammensetzung der Butter und Buttermilch. Die Faktoren entsprechen der höchsten theoretisch überhaupt möglichen Ausbeute unter den Annahmen, dass aus 100 kg Rahm von 30 % Fett 64,7 kg Buttermilch¹⁰⁾ entstehen, dass die Butter eine fettfreie Trockensubstanz

Tabelle 2

Ausbeutefaktoren, theoretisch berechnet unter der Annahme von 64,7 kg Buttermilch aus 100 kg Rahm von 30 % Fett und einer fettfreien Trockenmasse der Butter von 0,8 %

Fettgehalt der Buttermilch	Fettgehalt der Butter												
	87,5 %	87,0 %	86,5 %	86,0 %	85,5 %	85,0 %	84,5 %	84,0 %	83,5 %	83,0 %	82,5 %	82,0 %	81,5 %
	Wassergehalt der Butter												
	11,7 %	12,2 %	12,7 %	13,2 %	13,7 %	14,2 %	14,7 %	15,2 %	15,7 %	16,2 %	16,7 %	17,2 %	17,7 %
0,00 %	1,143	1,150	1,156	1,163	1,169	1,177	1,184	1,191	1,198	1,205	1,212	1,220	1,227
0,05 %	1,142	1,148	1,155	1,162	1,168	1,175	1,182	1,189	1,196	1,204	1,211	1,218	1,226
0,10 %	1,141	1,147	1,153	1,160	1,167	1,174	1,181	1,188	1,195	1,202	1,210	1,217	1,224
0,15 %	1,139	1,146	1,152	1,159	1,166	1,173	1,180	1,187	1,194	1,201	1,208	1,216	1,223
0,20 %	1,138	1,145	1,151	1,158	1,165	1,171	1,178	1,185	1,193	1,200	1,207	1,214	1,222
0,25 %	1,137	1,144	1,150	1,156	1,163	1,170	1,177	1,184	1,191	1,198	1,206	1,213	1,220
0,30 %	1,135	1,142	1,149	1,155	1,162	1,169	1,176	1,183	1,190	1,197	1,204	1,212	1,219
0,35 %	1,134	1,141	1,147	1,154	1,161	1,168	1,175	1,182	1,189	1,196	1,203	1,210	1,218
0,40 %	1,133	1,140	1,146	1,153	1,160	1,166	1,173	1,180	1,187	1,195	1,202	1,209	1,216
0,50 %	1,131	1,137	1,144	1,150	1,157	1,164	1,171	1,178	1,185	1,192	1,199	1,206	1,214
0,60 %	1,128	1,135	1,141	1,148	1,155	1,161	1,168	1,175	1,182	1,189	1,197	1,204	1,211
0,70 %	1,125	1,132	1,139	1,145	1,152	1,159	1,166	1,174	1,180	1,187	1,194	1,201	1,209
0,80 %	1,123	1,130	1,136	1,143	1,149	1,156	1,163	1,170	1,177	1,184	1,191	1,198	1,206
0,90 %	1,121	1,127	1,135	1,140	1,147	1,154	1,160	1,167	1,174	1,182	1,189	1,196	1,203
1,00 %	1,118	1,125	1,131	1,138	1,144	1,151	1,158	1,165	1,172	1,179	1,185	1,193	1,200

von 0,8 % aufweise¹⁾) und dass bei der Fabrikation keinerlei Verluste irgendwelcher Art auftreten. Namentlich ist hierbei auch das bei Abgabe von 10-kg-Stöcken übliche Zugewicht von 60 g nicht berücksichtigt. Durch dessen Einrechnung würde sich der Faktor um durchschnittlich 0,007 erniedrigen. Die tatsächlichen Verhältnisse werden natürlich nie ganz an diese idealen Annahmen herankommen.

Man sieht, dass die Fabrikationsbetriebe bei den üblichen Fettverlusten von ca. 0,3—0,5 % in der Buttermilch bei Butterwassergehalten von 12 oder 13 % mit Verlust arbeiten müssten. Umgekehrt würde bei Wassergehalten von 15—16 % nach der theoretischen Tabelle ein kleiner Überschuss erzielt werden können.

Der sich immer wieder bestätigende Ausbeutefaktor 1,16 wurde seinerzeit nicht rechnerisch, sondern praktisch durch Probebutterungen ermittelt, indem eine genau gewogene Menge Rahm von genau bestimmtem Fettgehalt unter normalen Umständen verbuttert und die erhaltene Menge Butter nach dem Passieren der Stockmaschine genau gewogen wurde (unter Beigabe von 0,6 % Zugewicht, wie es handelsüblich ist zur Kompensation des Gewichtsverlustes durch Verdunsten von Wasser aus der Butter). Die Ermittlung des Wassergehaltes der Butter hat ebenso wie diejenige des Fettgehaltes der Buttermilch nur informatischen Charakter und wird für die Berechnung des Ausbeutefaktors nicht benötigt, wohl aber die Bestimmung des Fettgehaltes des Rahms. Die letztere ist heute bei den Fabrikationsbetrieben von Markenbutter genau vereinheitlicht, und die richtige Durchführung wird durch die Versuchsanstalt Liebefeld ständig überwacht.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass man durch stärkeres Kneten der Butter deren Wassergehalt steigern kann. Die sich hier stellende Frage ist nun die, ob die Erhöhung des Wassergehaltes wirklich oder nur scheinbar ist, das heisst, ob sie mit einer Vermehrung der Ausbeute verbunden ist oder nicht. In vielen Fällen trifft dies zweifellos zu, aber in andern Fällen ist die Erhöhung nur vorgetäuscht, nämlich dann, wenn in der ungenügend gekneteten Butter, wie wir vorhin besprochen haben, nicht alles Wasser durch die Wasserbestimmung erfasst wird, wohl aber in der genügend gekneteten.

Versuche, in denen so vorgegangen wurde, dass die Butter nach ungenügendem Kneten herausgenommen, gewogen und wieder in den Fertiger gegeben und fertig geknetet wurde, ergaben höchstens eine unbedeutende Gewichtszunahme, die zurückzuführen ist auf das Austrocknen der Fasswandung und Knetwalzen durch die gut geknetete Butter. Etwas anderes ist es natürlich, wenn nachträglich noch Wasser zur Butter in den Fertiger gegeben wird oder wenn während des Knetens das Wasser nicht genügend ablaufen gelassen wird, so dass es nachträglich bei stärkerem Kneten wieder aufgenommen werden kann. Während also durch das stärkere Bearbeiten der Butter die Ausbeute fast gar nicht anstieg, erfuhr der Wassergehalt eine deutliche Steigerung. Es bestätigte sich also die Erfahrung, dass durch das längere Kneten der Wassergehalt gesteigert wird, die Buttermenge aber nicht wesentlich. Ähnliche Erfahrungen wurden gelegentlich

auch gemacht beim Umarbeiten von ausländischer (speziell argentinischer) Kistenbutter. Diese wies bei der Wassergehaltsbestimmung einen sehr niedrigen Wassergehalt auf, nach dem Umarbeiten ohne Wasserzusatz im bloss angefeuchteten Butterfass dagegen einen wesentlich höheren.

Die Ursache all der hier beschriebenen Widersprüche kann in nichts anderem gesehen werden als in der Tatsache, dass die Wasserbestimmung in ungenügend ausgearbeiteter Butter unrichtige, nämlich zu niedrige Werte liefert.

Die Gründe hierfür wurden bereits früher besprochen. Unbedingt muss die Butter vor der Wassergehaltsbestimmung gründlich homogenisiert werden, und um diese Arbeit zu erleichtern, wurden auch bereits maschinelle Rührvorrichtungen für das Laboratorium vorgeschlagen, was allerdings etwas zu weit führt.

Um den Beweis zu erbringen, dass der wirkliche Wassergehalt in nicht sehr fein ausgearbeiteter Butter höher ist als der gewöhnlich gefundene, wurde folgendermassen vorgegangen: In einem grossen Aluminiumkessel wurde Butter direkt nach der Stockmaschine ohne andere Berührung als mit den vom Butterer verwendeten Brettchen gewogen und nachher eingesotten. Es ergaben sich hierbei bis 1 % höhere Werte als bei der Bestimmung des Wassergehaltes nach gründlichem Durchmischen im Glas. Auf der anderen Seite erwies sich das Einsieden einer Menge von mehreren kg Butter als umständlich und insofern nicht ganz einwandfrei, als es bei derart grossen Mengen Butter schwierig ist, den letzten Rest an Wasser auszutreiben¹¹⁾. Trotz starker Bräunung und sogar Schwärzung der Rume entwickelten sich stets noch Bläschen von Wasserdampf.

Es wurde daher so vorgegangen, dass der mehrere kg fassende Topf mit Kelle leer gewogen wurde. Hierauf erfolgte die Zugabe mehrerer kg Butter in einem einzigen Stück, worauf wiederum gewogen wurde. Dann wurde das ganze entweder über Nacht in einen Thermostaten von 25 oder 30° C gestellt, um die Butter weich werden zu lassen, oder der Kessel wurde in warmes Wasser verbracht und sofort die Butter intensiv gerührt. Schmelzen darf hierbei nicht eintreten, da sich sonst die Masse nicht mehr richtig vermischen lässt. Nachdem durch ganz gründliches Mischen eine salbige Butter entstanden ist, wird nochmals gewogen, um das bei dieser Behandlung entwichene Wasser festzustellen. Dessen Menge beträgt im allgemeinen ca. 0,1—0,2 %. Hierauf wird nach neuem gründlichem Durchmischen eine Probe genommen für die übliche Wasserbestimmung. Parallelbestimmungen ergaben sehr gute Übereinstimmung der Resultate. Im nachfolgenden sollen einige wenige Zahlen die Verhältnisse beleuchten, bei denen 1. ein Stück von ca. 10 g in den Becher gegeben und gewogen wurde, 2. ca. 200 g vorher im Glas homogenisiert wurden und 3. ca. 4 kg in der beschriebenen Weise homogenisiert wurden:

	1	2	3
1. Butter, 11 Fassumgänge geknetet		13,80 ‰ 14,00 ‰	14,85 ‰ 14,80 ‰
Butter, 22 » »	14,45 ‰	14,80 ‰	15,02 ‰ 15,01 ‰
2. Butter, 22 » »	14,82 ‰	15,32 ‰ 15,19 ‰	15,20 ‰
3. Butter, 25 » »	16,88 ‰ 16,90 ‰		16,85 ‰ 16,95 ‰
4. Kochbutter, umgearbeitet	17,62 ‰ 17,15 ‰		17,30 ‰
5. Butter, 10 Umgänge geknetet	13,63 ‰ 14,21 ‰		14,87 ‰ 14,82 ‰
Butter, 24 » »	14,50 ‰		15,10 ‰ 15,02 ‰

Es soll mit den Zahlen gezeigt werden, dass bei weniger stark gekneteter Butter die Differenzen zwischen den Wassergehaltsbestimmungsmethoden grösser sind als bei besser ausgearbeiteter. Es sei darauf hingewiesen, dass in dem betreffenden Betrieb, in dem diese Werte bestimmt wurden, vor Jahren, als die niedrigen Wassergehalte gefunden wurden, 7 Fassumgänge als äusserste Möglichkeit des Knetens angesehen wurden, während heute ohne weiteres das 4-fache durchführbar ist.

Bei ungenügend gekneteter Butter tritt dann noch eine wesentliche Verminderung des Wassergehaltes in der Stockmaschine ein. Diese betrug zum Beispiel in einem Ausbeuteversuch 1,1 ‰¹⁰⁾, was als deutliches Zeichen von wasserlässiger Butter angesehen werden muss.

Man kann also, obwohl sich heute die damaligen Verhältnisse nicht mehr ganz rekonstruieren lassen, annehmen, dass der seinerzeitige niedrige Wassergehalt der Butter in Wirklichkeit höher war, als sich aus den damaligen Wassergehaltsbestimmungen ergab (ziemlich grosse Wasserverluste bei Probenahme und auf dem Transport und bei der Vorbereitung der Analyse). Demgemäss hat, in Übereinstimmung mit praktischen Erfahrungen, die Butterausbeute mit der Wassergehaltszunahme nicht Schritt gehalten. Das bessere Kneten der Butter ist im Interesse der Qualität und Haltbarkeit der Butter unbedingt zu begrüßen.

Zusammenfassung

Es wird berichtet über die normale Höhe des Wassergehaltes der Butter und die Schwierigkeiten einer exakten Wassergehaltsbestimmung bei ungenügend gekneteter Butter. Diese liegen neben ungleichmässiger Beschaffenheit der noch wasserlässigen Butter vor allem darin, dass bei Probenahme, Transport und Vorbereitung der Analyse wesentliche Wassermengen sich der Analyse entziehen, wodurch ein niedrigerer Wassergehalt vorgetäuscht wird, als er der Wirklichkeit entspricht. Durch Entnahme und Verarbeitung entsprechend grosser Proben liess sich zeigen, dass der wirkliche Wassergehalt ungenügend gekneteter Butter höher ist, als die gewöhnliche Wassergehaltsbestimmung ergibt. Bei richtig ausgearbeiteter Butter werden gute und schön übereinstimmende Resultate erhalten. Die Zusammenhänge zwischen Wassergehalt und Butterausbeute werden kurz besprochen und gezeigt, dass unter den vorliegenden Bedingungen dem gegenüber früher erhöhten Wassergehalt nicht eine entsprechend vermehrte Butterausbeute entspricht. Auf die bessere Qualität und Haltbarkeit genügend gekneteter Butter wird hingewiesen.

Literatur

- 1) *Ths. Nussbaumer* und *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung **1944**, Nr. 26.
- 2) *O. F. Hunziker*: The Butter Industry, 3. Aufl. La Grange (U.S.A.), 1940, S. 729.
- 3) *H. P. Kaufmann* und *S. Funke*: Fette und Seifen **44**, 337 (1937).
- 4) *W. Ritter* und *Ths. Nussbaumer*: Schweiz. Milchztg. **1938**, Nr. 82, **1939**, Nr. 11/12.
- 5) *O. Rahn* und *H. Boysen*: Milchwirtschaftliche Forschungen **7**, 214 (1928).
- 6) *W. Ritter* und *Ths. Nussbaumer*: Schweiz. Milchzeitung **1943**, Nr. 9.
- 7) *S. Knudsen* und *M. Jensen*: Lait **13**, 708—18 (1933).
H. F. Long und *B. W. Hammer*: Jowa Agr. Exp. Sta. Research Bull. **246**, 149 (1938).
- 8) *D. Stüssi*: Milchwirtschaftliches aus Dänemark (Sep. aus Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft) **1942**, S. 158.
W. Mohr: Hildesheimer Molkereizeitung **51**, 1471 (1937).
- 9) *A. Schloemer*: Z.U.L. **81**, 419 (1941).
- 10) Schweizerischer Käserei- und Molkereikalender **1935**, S. 69, **1944**, S. 60.
- 11) *W. Ritter* und *Ths. Nussbaumer*: Schweiz. Milchzeitung **1937**, Nr. 7—11.

Das mit Interesse aufgenommene Referat wird vom Vorsitzenden verdankt. Als letzter Referent des heutigen wissenschaftlichen Teils erhält Herr *G. Zimmermann*, E.T.H. Zürich, das Wort zu seinem Vortrag:

Die Eignung von Infrarot für die Trocknung von Futter- und Nahrungsmitteln

1 Allgemeines

11 Entdeckung des Infrarots

Im Jahre 1800 beobachtete der englische Astronom *Sir William Herschel* bei einer bestimmten Kombination dunkler Gläser, dass Sonnenlicht in sichtbarer Menge nicht hindurchdringen konnte, während ein Thermometer, welches hinter den gleich angeordneten lichtundurchlässigen Gläsern montiert wurde, einen deutlichen Temperaturanstieg erkennen liess. Nachdem *Herschel* dies festgestellt hatte, berichtete er an die Royal Society in London, dass die Strahlungsenergie der Sonne «will at least partly, if not chiefly, consist, if I may be permitted the expression, of invisible light»¹⁾.

Das Vorhandensein unsichtbaren, besonders wärmenden Lichtes, welches im erwähnten Versuchsbericht mitgeteilt wurde, hatte bereits *Lukrez* vorausgeahnt, der in seinem klassischen Werke «De natura rerum»²⁾ schrieb:

«Möglich ist noch, dass Sol, der hoch mit rosiger Fackel leuchtet herab, ringsum viel Feuer in düsteren Gluten in sich enthält, das doch, wenngleich durch keinerlei Schimmer wahrnehmbar, die Gewalt solch heftiger Strahlen vermehrt.»

Den Forschern nach *Herschel*, die sich mit dieser als *Infrarot* bezeichneten Strahlung beschäftigten, oblag es, deren Bereich und Eigenschaften wie auch die Gebiete für eine spezifisch günstige Anwendung des Infrarots festzustellen. In dieser Richtung wirkten u.a.: *Leslie, Nobili, Ampère, Becquerel, Langley, Paschen, Rubens, Coblentz, Wood, Nichols, Clark, Lecomte* und in neuester Zeit die *Laboratorien der Fordwerke*³⁾.

12 Bereich und Nachweis des Infrarots

Das Infrarot beginnt an der Grenze des langwelligen Teiles des sichtbaren Lichtes im Bande der elektromagnetischen Wellen. Da es individuell verschieden ist, bis zu welcher Wellenlänge das Licht als sichtbar empfunden wird, musste die Grenze zwischen dem Infrarot und dem sichtbaren Licht konventionell bei $7,6 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ festgelegt werden.

Das Infrarot umfasst, wie man aus der in Tabelle 1 angeführten Übersicht über die elektromagnetischen Wellen ersieht, eine stark ausgedehnte Zone, erreicht die *Hertz'schen* Wellen und überdeckt sie sogar im Gebiet von $1-5 \cdot 10^6 \text{ \AA}$.

Tabelle 1
*Die elektromagnetischen Wellen*⁴⁾

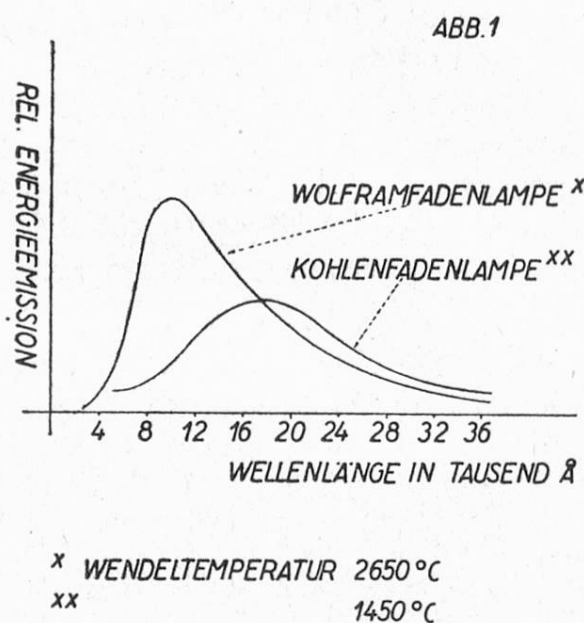
Kosmische Strahlen	$2 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	\AA
Gamma-Strahlen	$5 \cdot 10^{-3}$ — 1,0	\AA
Röntgenstrahlen	$6 \cdot 10^{-2}$ — 10^3	\AA
Ultraviolett	$1,36 \cdot 10^2$ — $3,9 \cdot 10^3$	\AA
Sichtbares Licht	$3,9 \cdot 10^3$ — $7,6 \cdot 10^3$	\AA
Infrarot	$7,6 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^6$	\AA
Hertz'sche Wellen	10^6 — $5 \cdot 10^{14}$	\AA
Radio-Wellen	10^{11} — $5 \cdot 10^{14}$	\AA

Wenn man die in der Tabelle angeführten Wellenbereiche nach klassischer Art mit den Tonschwingungen vergleicht, dann bedeckt das Gebiet des Infrarot 9 Oktaven gegenüber knapp einer Oktave, die dem Bereich des sichtbaren Lichtes zukommt, und 5 Oktaven, die dem Ultraviolett entsprechen.

Zur Feststellung des Vorhandenseins sowie der Intensität, bzw. der Energie der unsichtbaren Infrarot-Strahlung dienen neben selektiven photoelektrischen Zellen beispielsweise Thermosäulen, Bolometer, Radiomikrometer und Radiometer⁵⁾.

13 Emission von Infrarot

Allgemein kann gesagt werden, dass jedem erwärmten Körper ein bestimmtes *Emissionsspektrum* zukommt. Bei den praktisch interessierenden erwärmten *Metallen* ist dieses Emissionsspektrum *kontinuierlich*, es enthält also grosso modo die ununterbrochene Folge aller Wellenlängen. Die Form der Verteilungskurve der spektralen Energie variiert aber mit der Temperatur des strahlenden Körpers*). *Energieverteilungskurven* zeigt die *Abbildung 1*⁶⁾. Sie gestattet gleichzeitig einen Vergleich zwischen zwei gebräuchlichen Lampentypen, nämlich der *Kohlen-* und *Wolframfadenlampe*. Obwohl das Maximum der Energieemission der Kohlenfadenlampe im Infrarotbereich von 16 000 Å liegt, wird dennoch die Wolframfadenlampe absolut mehr Energie im Gebiet des Infrarot ausstrahlen, auch wenn ihr Maximum infolge der höheren Strahlungstemperatur bereits gegen den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben ist.



Verteilungskurven spektraler Energie

Man darf also aus der Tatsache, dass eine Lampe weniger helles Licht ausstrahlt, nicht die Ansicht ableiten, dass sie desto mehr Energie im Infrarotbereich emittiert. Eine Lampe, die beispielsweise für 300 Volt konstruiert ist, wird nach Anschluss an das 250 Volt-Netz weniger hell leuchten, da sich der Glühwendel weniger hoch erwärmt. Es wird in diesem Falle, bezogen auf die gesamte emittierte Energie, ein höherer Prozentsatz dem Infrarotbereich zugehören. Eine

*) Eine Verteilungskurve der spektralen Energie erhält man, wenn jeder Wellenlänge die von ihr emittierte Energiemenge beigeordnet wird und wenn die so gefundenen Punkte durch einen Linienzug verbunden werden.

solche Lampe wird nur relativ, nicht aber absolut mehr Infrarot ausstrahlen als eine gewöhnliche 250 Volt-Glühlampe, die an das entsprechende Netz angeschlossen ist.

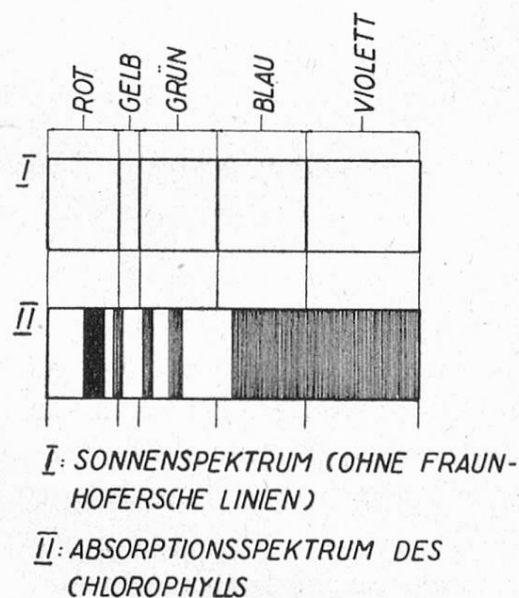
14 Wärmewirkung des Infrarots

Man pflegt den Infrarotstrahlen auch die Bezeichnung *Wärmestrahlen* zu geben. Die Eigenschaft zu wärmen ist aber keine allein für das Infrarot spezifische. Sobald ein Strahl *absorbiert*, d. h. die in ihm enthaltene *Strahlungsenergie* an einen andern Körper abgegeben wird, *kann* diese vom Körper aufgenommene Strahlungsenergie in *Wärme* umgewandelt werden.

Dass bei der Absorption von Strahlungsenergie nicht ausschliesslich Wärme entsteht, sondern die frei werdende Energie auch eine andere Form annehmen kann, beweist das bekante Beispiel des *Chlorophylls*. Die *Abbildung 27)* gestattet den Vergleich zwischen einem normalen, durch ein Prisma zerlegten Sonnenspektrum und einem Spektrum, das sonst gleich entstanden ist, nur dass in den Strahlengang vor das Prisma eine Chlorophylllösung gebracht wurde. Man sieht, dass im mit Chlorophyll gefilterten Licht ein schmaler Streifen im tiefen Rot absorbiert wird. Weitere schwächere Absorptionsbanden erscheinen auch in anderen Teilen des Spektrums. Auf die den Absorptionsbanden entsprechenden Wellenlängen des Sonnenlichtes reagiert das Molekül des Chlorophylls und nimmt dabei Energie auf; es wirkt als *Sensibilisator*. Die vom Chlorophyll aufgenommene Energie steht der Pflanze zur endotherm verlaufenden Synthese ihrer Baustoffe zur Verfügung⁸⁾.

Absorption ist also die *notwendige Voraussetzung* für Wärmebildung, während bei der Absorption von Strahlenenergie nicht ausschliesslich Wärme ent-

ABB.2



Sonnenspektrum und Absorptionsspektrum des Chlorophylls

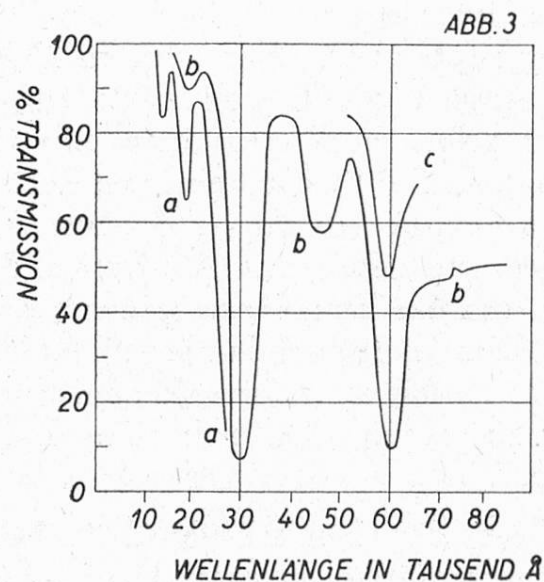
stehen muss. Dies gilt für die sichtbaren wie auch für die unsichtbaren Strahlen. Die Infrarotstrahlen verdienen somit nur dann die Nebenbezeichnung «Wärmestrahlen», wenn sie absorbiert werden. Sofern sie *reflektiert* werden oder einen Körper durchleiten, der für sie vollkommen *transparent* ist, entsteht in diesem Körper *keine* Wärme; denn die Infrarotstrahlen haben keine Energie abgegeben.

Wenn aber die *thermischen Erscheinungen* im Bereiche der Infrarotstrahlen besonders markant sind, so hat dies vornehmlich zwei Ursachen:

1. Infrarot kann leicht in *grösserer Menge* produziert werden.
2. Die Strahlungsenergie des Infrarots wird *weitgehend direkt* in jene Energieform umgewandelt, die in den absorbierenden Materialien, welche für eine technische Anwendung des Infrarots interessant sind, als Wärme wirkt.

15 Absorption des Infrarots insbesondere durch Wasser

Jedem Stoff kommt eine bestimmte *Absorptionsfähigkeit* für gewisse Bereiche des Infrarots zu. Diese Absorptionsfähigkeit ist weitgehend eine *Materialkonstante*, die von der Zusammensetzung, dem physikalischen Zustand und der Oberfläche des Stoffes abhängt. Da wir es bei der *Trocknung landwirtschaftlicher Produkte* allgemein mit der Entfernung von Wasser aus dem zu trocknenden Material zu tun haben, seien im folgenden einige Aussagen über das *Verhalten von Wasser gegenüber Infrarot* gemacht.



a: WASSERFILM 0,05 mm
 b: " 0,01 "
 c: " 0,001 "

Transmission von flüssigem Wasser

Das Wasser, aus dem man häufig Wärmefilter bereitet und das für das sichtbare Licht weitgehend durchlässig ist, stellt eine jener Substanzen dar, die für Infrarot nur *wenig transparent* sind. Studien, die mit feinen Wasserfilmen durchgeführt wurden, zeigten, dass die hauptsächlichen Absorptionsbanden bei $1,5 \cdot 10^4$, $2,3 \cdot 10^4$, $3,0 \cdot 10^4$, $4,75 \cdot 10^4$ und $6,0 \cdot 10^4$ Å liegen. Die *Absorptions-maxima* befinden sich dort, wo die aus der *Abbildung 3*⁹⁾ ersichtliche Transmission minimal ist.

In der praktischen Anwendung bedient man sich der *Lampen mit mittleren Spektren*, da sich die Maxima der Absorption in der Folge verschiedener Einflüsse besonders auch im Zusammenhang mit der Temperatur des zu trocknenden Materials und der Schichtdicke desselben verschieben können.

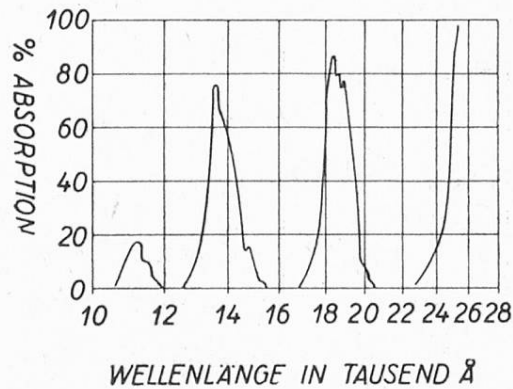
Bei der Untersuchung der Absorption des Infrarots durch Wasser sind aber auch noch folgende 2 Punkte nicht zu vergessen:

1. die *Durchlässigkeit* der Schicht zwischen Lampe und Trocknungsgut, in dem sich das Wasser befindet,
2. die Form der *physikalisch-chemischen Bindung* des Wassers.

Bei der Trocknung bildet sich zwischen den Lampen und Objekten, die der Behandlung unterworfen werden, eine mehr oder minder *wasserdampffreie Atmosphäre*. Die Folge davon könnte eine *Erschwerung der Transmission* der nützlichen Strahlen von der Produktionsstätte zum Ort der Arbeit sein, welche Erschwerung durch eine angemessene *Ventilation* beseitigt werden müsste. Indessen dringt das Infrarot gut durch einen leichten Nebel, wie das auf *photographischem Wege* bis zu einer Wellenlänge von $1,2 \cdot 10^4$ Å demonstriert wurde¹⁰⁾. Dass Infrarot von einer grösseren Wellenlänge teilweise gleichfalls gut den Wasserdampf durchdringt, darf auf Grund einer im Buch von *Lecomte*³⁾ wiedergegebenen Graphik, von der die *Abbildung 4* einen Ausschnitt darstellt, angenommen werden. Diese zeigt, dass eine Absorption des Infrarots durch den Wasserdampf im Gebiet um das Emissionsmaximum, 15—16 000 Å, der in der Trocknungstechnik eingeführten Infrarotlampen¹¹⁾ fehlt. Es dürfte also in der Praxis genügen, durch eine, allein aus wärmeökonomischen Gründen unumgängliche Ventilation dafür zu sorgen, dass sich keine zu dichten Wasserdampfschwaden bilden können.

Bezüglich des Einflusses der chemisch-physikalischen Bindung des Wassers gilt auch für die Trocknung mittels Infrarot, dass Wasser, welches in *Hydratform gebunden* ist, weniger leicht entfernt werden kann als nur *physikalisch beigemengtes* Wasser. Es ist einleuchtend, dass physikalisch beigemengtes Wasser, welches sich in einem Stoff befindet, der Infrarot gut absorbiert, leichter entfernt werden kann als Wasser, das einem Infrarot reflektierenden Körper beigemengt ist.

ABB. 4

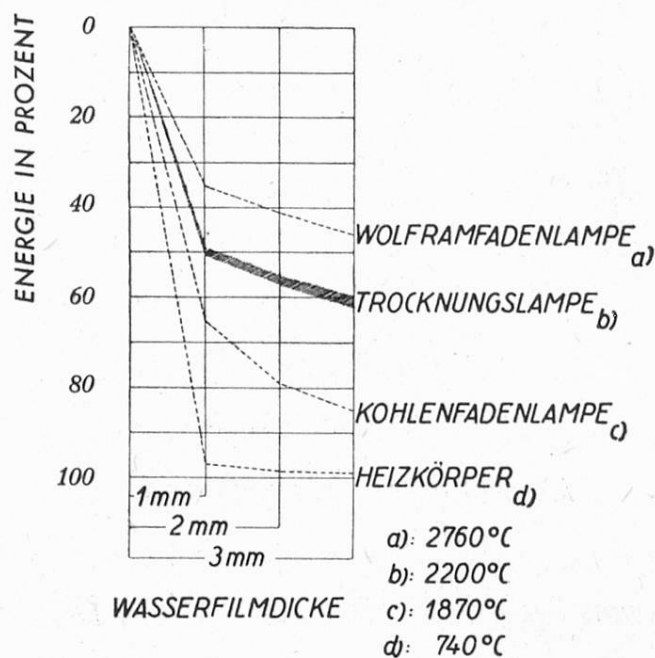


Absorption des Wasserdampfes

16 Abstimmung von Emissions- und Absorptionsspektrum aufeinander

Aus den allgemeinen Bemerkungen im Abschnitt 13 kann abgeleitet werden, dass es im Rahmen des technisch Durchführbaren möglich ist, den Emissionsbereich der jeweiligen Strahlungsquelle bezüglich Infrarot zu variieren. Je nach der Lage dieses von der Natur und Temperatur des emittierenden Körpers weitgehend abhängigen Bereiches werden Wellen verschiedener Länge in unterschiedlicher Menge abgestrahlt. Da die Absorptionsfähigkeit eines bestimmten Materials für verschiedene Wellenlängen variiert, werden in ein und demselben Material die Wellen *ungleichartiger Strahlungsquellen* unterschiedlich absorbiert. So gelangen, wie dies aus der die Verhältnisse bis zu einer Schichtdicke von 3 mm wiedergebenden *Abbildung 5*¹²⁾ hervorgeht, ungefähr 97 % der von einem *Heizkörper* bei 740° C ausgestrahlten Energie an der *Oberfläche* und in der *ersten Millimeterschicht* des Wassers zur Absorption. Die *zweite Millimeterschicht* absorbiert noch 2 % der eingestrahnten Energie und die folgenden Schichten praktisch nichts mehr. Anders verhält es sich bei den auf höhere Temperaturen gebrachten Strahlungsquellen. Die *Kohlenfadenlampe* bei 1870° C emittiert eine Strahlung, von der an der Oberfläche und in der *ersten Millimeterschicht* nur 65 % der Energie absorbiert werden; die *zweite Millimeterschicht* absorbiert dann noch 14 %, die *dritte* 7 %, die *vierte* noch 4 % und die *fünfte* noch 2 %. Mit einer *Wolframfadenlampe*, deren *Wendeltemperatur* 2760° C beträgt, bewegen wir uns gegen das andere Extrem. Hier werden in der *ersten Millimeterschicht* nur 35 % der eingestrahnten Energie absorbiert, in der *zweiten Millimeterschicht* noch 6 %, in der *dritten* 5 % und sogar in der *fünften Millimeterschicht* noch 2 %. Von der *zehnten Millimeterschicht* an verlaufen alle Absorptionskurven weitgehend parallel mit stetiger, aber nur unwesentlicher Neigung.

ABB. 5



Eindringungsfähigkeit von Infrarot verschiedener Strahlungsquellen in Wasser

2 Technische Angaben

21 Die Infrarottrocknungslampe

Liefert man einem Stoff gerade diejenige Strahlungsenergie, die er am besten absorbiert, dann wird in ihm nicht nur eine *maximale Wärmewirkung* ausgelöst, sondern es wird auch für die Hervorbringung derselben der *geringstmögliche Energieaufwand* notwendig sein¹³⁾.

Der Energielieferant, im speziellen Falle die *Infrarottrocknungslampe*, muss demnach eine derartige Emission an Strahlungsenergie aufweisen, dass die für die Trocknung vorgesehenen Materialien möglichst viel des emittierten Wellenbereiches absorbieren können. Erfahrungsgemäss¹⁴⁾ werden Infrarotstrahlen im Wellenbereich von $1-2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ von den in der *Praxis der Trocknung* bei uns zur Verwendung gelangenden Materialien besonders gut absorbiert. Dies gilt für wasserführende feste Substanzen, wie auch für Wasser selbst.

Aus der *Abbildung 5* ist auch ersichtlich, dass die Infrarotstrahlen der in der Praxis angewendeten Trocknungslampen an der Oberfläche des Wassers nur etwa zur Hälfte absorbiert werden und dann noch in die tieferen Schichten weiter eindringen, um dort, wenn auch in abnehmendem Masse, absorbiert zu werden. Durch diese Eigenschaft des Infrarots sollte die für die *Trocknung aktive Oberfläche* gleichsam durch eine teilweise *Einbeziehung der inneren Oberfläche* des zu trocknenden Gutes — und dies gilt nicht bloss für Wasser — *vergrössert* werden. Mit den Infrarotstrahlen würde deshalb die Trocknung nicht

allein an der Oberfläche, sondern auch *in der Masse* verlaufen. Gleichzeitig wird demnach nicht nur dem Wasser an der Oberfläche Energie in Form absorbierbarer Strahlung zum Verdunsten zugeführt, sondern auch den inneren Wasserschichten.

Die heute allgemeiner verbreitete *Wolframfaden-Trocknungslampe* mit einer Temperatur der Glühspirale von etwa 2200° C soll neben dem bereits erwähnten Vorteil der absolut höheren Infrarotemission gegenüber der früher hauptsächlich verwendeten Kohlenfadenlampe noch andere Vorteile aufweisen, so:

- a) Nichtschwärzung des Lampenkolbens während des Gebrauches;
- b) grössere Widerstandsfähigkeit des Wolframfadens im erwärmten Zustand und
- c) grössere Regelmässigkeit der Infrarotemission über längere Zeit.

Heute werden die Infrarotlampen für eine Leistung von 200—250 Watt und mehr mit einem *inerten Gasgemisch* von 80 % Argon und 20 % Stickstoff gefüllt, wodurch die Lebensdauer des Fadens weiter erhöht wird; gleichzeitig vermindert man durch eine enge spiralige Aufwicklung des Glühwendels seine Abkühlung durch das ihn umgebende Gas.

22 Reflektoren

Die *Ausnützung der Energie*, die von einer Infrarotquelle emittiert wird, kann durch die *Anwendung eines geeigneten Reflektors* gesteigert werden. Während das zu trocknende Gut möglichst wenig von der eingestrahnten Energie reflektieren und möglichst viel in seiner Masse absorbieren soll, gilt für einen Reflektor *mit hohem Nutzeffekt* das Gegenteil.

Gold, Silber und Kupfer sind gute Reflektoren für Infrarot. Die Reflexion durch die erwähnten Metalle ist aber nur dann günstig, wenn sich jene in *sauberm, nicht zerkratztem Zustande* befinden. In der Praxis hat sich ein speziell oberflächenbehandeltes Aluminium, sog. *Alzac*, bewährt, das in Elektrolytlösungen, die Fluoride enthalten, poliert wird.

Von einzelnen Firmen wird das Reflektorenmaterial auf der *Innenseite der Lampenkolben* angebracht. Für die Anwendung eines Innenspiegels spricht, dass dann, wenn die Trocknungslampen mit gesonderten Reflektoren kombiniert werden, der nach hinten fallende Teil der Strahlen erst die Glaswand des Lampenkolbens passieren muss, um auf den Reflektor zu gelangen. Nach *Rückstrahlung* durch den Reflektor muss ein Teil dieser Strahlen wieder zweimal die Lampenwand passieren. Hierbei werden *Absorptionsverluste* im Kolbenglas auftreten. Gesamthaft werden diese Verluste grösser sein als bei der Anwendung von Innenspiegeln, in welchem Falle auch die nach hinten fallenden und wieder reflektierten Strahlen nur einmal das Glas der Lampen passieren müssen¹⁵⁾. Gegen die Benützung von gesonderten Reflektoren spricht auch der Umstand, dass sich an der Oberseite der Lampenkolben häufig Staub anlagert, der die

Reflexion der nach hinten fallenden Strahlen besonders erschwert und dass solche Reflektoren im Verlaufe des Gebrauches leicht oxydieren und an der Innenseite verschmutzen, wobei eine Reinigung die Gefahr der Oberflächenbeschädigung und damit eine Abnahme des Reflexionsvermögens mit sich bringt.

Für die Praxis dürfte die Anwendung von Innenspiegeln aber auch einige Nachteile aufweisen. Erstens muss man beim Ersatz einer zerbrochenen Lampe gleichzeitig den Reflektor neu beziehen, was natürlich die Anschaffungskosten erhöht. Dazu kommt, dass jedes zu trocknende Material eine für dieses *spezifisch günstige Verteilung* der von der Lampe ausgestrahlten Energie erfordert¹⁶⁾. Die Energieverteilung und damit auch die *Energiekonzentration* kann man zwar bis zu einem gewissen Grade durch den *Abstand* zwischen Lampen und Trocknungsgut regulieren; eine weitere Möglichkeit, der man sich nicht entäussern sollte, besteht aber auch in der Regulierung durch die *Form des Reflektors*. In Amerika haben sich bei gewissen Trocknungseinrichtungen mit Infrarotstrahlen *Gruppenreflektoren* für viele Lampen bewährt¹⁷⁾. Solche *ungebrochene Reflexionsflächen* gestatten eine gleichmässigere Energieverteilung und sollen auch einen höheren Wirkungsgrad haben, da sie keine Spalten, wie sie zwischen den Einzellampenreflektoren vorkommen, aufweisen und somit Energieverluste durch nicht reflektierte Rückstrahlung wegfallen.

23 Infrarottrocknungsanlagen

Wenn man die Entwicklung der Strahlenanwendung für die Trocknung überblickt, so erkennt man, dass bis vor wenigen Jahren keine Auswahl in dem zur Trocknung geeigneten Wellenbereich getroffen wurde. In den damaligen Anlagen war der Anteil der infolge ihrer leichten Absorbierbarkeit spezifisch wärmend wirkenden Strahlen an der gesamten Energieemission zu gering. Die Folge dieser eher unrationellen Energieverwendung waren unbefriedigende Leistungen.

Erstmals im Jahre 1934 wurden ausgewählte Infrarotstrahlen für einen Trocknungsprozess angewandt. Diese Versuche kamen in Amerika in den *Fordwerken* zur Durchführung. Die hierbei erzielten Resultate bildeten die Grundlage zur allgemeineren Anwendung des Infrarots in der Trocknungstechnik.

Für den Gebrauch in der *Landwirtschaft* und in der *Nahrungsmittelindustrie* sind zwei in Frage kommende *Infrarot-Trocknungsofentypen* entwickelt worden¹⁸⁾:

1. Öfen mit festem Gehäuse
2. Bandöfen.

Die Installation kleiner *Infrarottrockner mit festem Gehäuse* ist ohne grossen Aufwand in einfachen *Blech-* oder *Eternitkasten* möglich. Diese sollen mit alziertem Aluminium ausgekleidet und oben zwecks Gewährleistung einer natürlichen Ventilation mit einem Gitter abgeschlossen sein, das die Anzahl benötigter Lampen trägt.

Bei den *Bandöfen* besteht die allgemeine Anordnung darin, dass die Lampen ober- oder unterhalb oder auch auf beiden Seiten eines *Transportbandes* angebracht werden. Das zu behandelnde Gut wird in *kontinuierlicher* oder *diskontinuierlicher* Bewegung vorbeigeführt, und die im Trockengut entstandene warme, wasserdampfreiche Luft wird nach einer eventuellen Verwendung zur *Vorwärmung des Frischgutes* abventiliert.

Allgemein muss angestrebt werden, dass die Verteilung der Energie in der Fläche *möglichst gleichmässig* ist. Guen¹⁶⁾ und Déribéré¹⁸⁾, die mit MAZDA-Lampen der Compagnie de Lampes arbeiteten, geben an, dass das erwähnte Ziel dann am ehesten erreicht wird, wenn die *Grundform der Lampenanordnung*, von Sockel zu Sockel gemessen, ein *gleichseitiges Dreieck* darstellt, dessen Seiten 205 mm lang sind. Die lokalen Abweichungen in der Bestrahlungsintensität betragen dann maximal 7 % der durchschnittlich eingestrahlten Infrarotenergie, wenn der Abstand zwischen Lampenvorderteil und Trocknungsgut gleich gross ist wie der Sockelabstand. Durch verschiedene Kombination dieser Grundform der Lampenanordnung erhält man auch bei grösseren Trocknungskomplexen jeweils die gleichmässigste Energieverteilung und ein günstiges Verhältnis der nutzbaren Strahlung auf der zu trocknenden Fläche zur ausgesandten Gesamtstrahlung der Lampen. Für die PHILIPS-Lampen gilt, dass der Abstand von Mitte Lampe bis zum Trocknungsgut maximal doppelt so gross sein soll wie die Entfernung von Lampenachse zu Lampenachse, da der Strahler die meiste Energie in einem spitzen Winkel von 30° emittiert¹⁵⁾.

Grundsätzlich ist darnach zu trachten, dass die Einstrahlung in Watt je cm² das mögliche Maximum erreicht, wobei natürlich auf die *Qualität* des zu trocknenden Materials und auf seine *Temperaturempfindlichkeit* Rücksicht zu nehmen ist.

Von Goodell¹⁹⁾ sind die notwendigen *mathematischen Grundlagen* für die Berechnung ganzer Infrarottrocknungsanlagen entwickelt und in übersichtlichen *Diagrammen* zusammengestellt worden. Allerdings ist es *unumgänglich notwendig*, für jedes zu trocknende Gut in einwandfrei durchgeführten *Vorversuchen* genau die Bedingungen festzustellen, unter denen die Trocknung optimal gestaltet werden kann (siehe auch Seite 48).

24 Vorteile der Infrarottrocknung

Wie bereits im Abschnitt 21 erwähnt, soll einer der wesentlichen Vorteile der Anwendung von selektionierten Infrarotstrahlen darin liegen, dass diese zum Teil erst in der Masse des zu trocknenden Materials absorbiert werden.

Bei der üblichen Trocknung²⁰⁾ muss man ein *Wärmegefälle* zwischen der erhitzten Luft und dem Trocknungsgut aufrecht erhalten. Es wird sich deshalb kaum vermeiden lassen, dass in vielen Fällen zumindest an der Oberfläche des Trocknungsgutes *Überhitzungsschäden* auftreten. Bei der Infrarottrocknung sollte man auf dieses Wärmepotential zwischen Luft und zu trocknendem Ma-

terial weniger angewiesen sein, da die Strahlen *direkt* und nicht über die Erwärmung der Luft trocknend wirken. Da die Luft selbst für das Infrarot weitgehend transparent ist, wird sie sich nur *wenig* erwärmen. Immerhin genügt diese Erwärmung, um die *Feuchtigkeitskapazität der Luft* in erwünschtem Masse zu erhöhen und den *Wasserabtransport* mit Hilfe einer geeigneten Ventilation zu gewährleisten. Andererseits müsste aber der Verzicht auf ein grösseres Wärmegefälle es möglich machen, bei *niedrigen Lufttemperaturen ohne Verlängerung der Trocknungsdauer* zu arbeiten. Bis zu einem gewissen Grade sollte sogar eine Steigerung der *Gleichförmigkeit in der Trocknung* herbeigeführt werden, da die nicht so hoch wie das Trocknungsgut erwärmte Luft in den oberflächlichen Schichten desselben eine leichte Abkühlung bewirken dürfte. Dieser Umstand müsste eine rationelle Trocknung von Innen nach Aussen fördern.

Abgesehen von dieser Besonderheit der Infrarottrocknung, von der angenommen werden darf, dass sie sich auf die Qualität des Endproduktes günstig auswirkt, verdient noch ein weiterer energiewirtschaftlich ins Gewicht fallender Umstand Erwähnung. Bei der Anwendung der *Luft als Wärmeüberträger* muss diese vorgängig auf eine günstige Temperatur gebracht werden, bevor sie die hierbei aufgenommene Energie abgeben kann. Dadurch wird die Anzahl der Energieumwandlungen gegenüber der direkten Anwendung der Strahlungsenergie vermehrt. Es stellen sich dementsprechend *grössere Verluste* ein.

3 Infrarot in der Trocknungspraxis

31 Versuchsberichte aus der Literatur

Die folgenden Ausführungen sollen darauf hinweisen, dass sich die in Abschnitt 24 theoretisch abgeleiteten Vorteile bei der Anwendung des Infrarots zur Bestreitung bestimmter Trocknungsprozesse tatsächlich einstellen. Wir müssen uns hier auf einzelne Beispiele beschränken, da weitere, in den Kriegsjahren im Ausland erschienene Versuchsberichte noch nicht verfügbar sind.

Von Gasser und Stampa²¹⁾ wurden Vergleichsversuche durchgeführt, um Angaben über die Wirkung von üblichen Trocknern und Infrarottrocknern für *Getreide* zu erhalten. In den Versuchen der erwähnten Autoren war die Infrarotstrahlungsquelle, die aus einer offenen Glühspirale bestand, in einem Bandtrockner montiert. Das Getreide wurde in einer Schicht von 15 mm maximaler Dicke bei einer Geschwindigkeit von 1,5 m pro Minute unter der Strahlungsquelle vorbeigeführt.

Die in der folgenden Tabelle 2 angeführten Ergebnisse zeigen, dass bei einer durchaus vergleichbaren Anfangsfeuchtigkeit und einem ebensolchen Feuchtigkeitsverlust der *Zeitaufwand bei der Infrarottrocknung geringer* ist, wozu noch kommt, dass bei der Anwendung von Infrarot *keine Keimfähigkeits- einbusse* eintritt.

Tabelle 2

*Vergleich zwischen gewöhnlichem Trockner und Infrarottrockner
für Getreide*

	Notwendige Trocknungs- dauer	Anfangs- feuchtigkeit	Feuchtigkeits- verlust	Keim- fähigkeit
Gewöhl. Trockner	72 Min.	21,6 ‰	4,1 ‰	— 7,5 ‰
Infrarottrockner	16 Min.	19,8 ‰	3,4 ‰	+ 13,0 ‰

In dem Bericht zu ihren Versuchen schreiben die Autoren: «Die Oberfläche des Kornes und die unmittelbar darunter liegenden Zellschichten, eingeschlossen diejenigen des Keimlings, sind bei der Infrarottrocknung niedrigeren Temperaturen ausgesetzt. Die gleichmässige Verteilung der eingestrahnten Energie und die damit im Zusammenhang stehende stetige Verdunstung des Wassers sorgt für eine leichte Abkühlung. Da die Temperatur im Innern des Kornes nur gering ist, werden seine wesentlichen Eigenschaften, insbesondere die Backfähigkeit, nicht ungünstig beeinflusst.»

Im gleichen Versuch konnte festgestellt werden, dass die *schädlichen Insekten* eine weit höhere Temperatur erreichen und spätestens nach 60—140 Sek. absterben. Dies ist die Folge der besseren Absorption der Trocknungsinfrarotstrahlen durch die Getreideschädlinge.

Ähnliche Trocknungsvergleichsversuche wurden in Amerika von *Nicholas und Musser*²²⁾ durchgeführt. Es ging bei diesen Arbeiten um die Prüfung der Anwendbarkeit von Infrarotstrahlen für die Trocknung des *Saatgutes von Wiesenschwingel*. Nachdem ermittelt worden war, dass dann, wenn Festucasamen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 ‰ und mehr bei Temperaturen von über 20° C aufbewahrt werden, die Keimfähigkeit besonders leidet, galt es, ein günstiges Verfahren zu entwickeln, nach dessen Anwendung der Feuchtigkeitsgehalt des Saatgutes auf weniger als 10 ‰ reduziert werden kann. Die genannten Autoren führten Versuche mit jeweils gleichem Samenmaterial durch, wobei sie sich einerseits eines Heisslufttrockners, anderseits eines Infrarotbandtrockners mit Lampen als Strahlungsquellen bedienten.

Aus den in Tabelle 3 angeführten Ergebnissen geht hervor, dass es bei der Anwendung des Infrarottrockners möglich war, innert *kürzerer Frist* als bei der Heisslufttrocknung die *gewünschte Feuchtigkeitsreduktion* zu erzielen. Als Folge dieser Kurzzeiterwärmung ergibt sich auch *keine Reduktion der Keimfähigkeit*.

Bei der Trocknung von *Früchten und Gemüsen* lässt es die spätere Verwendung angezeigt erscheinen, insbesondere auf die *Beibehaltung der Quellfähigkeit* des getrockneten Gutes zu achten, damit dieses nach dem Kochen wieder ein *normales Volumen und Aussehen* annimmt und auch eine *normale Konsistenz* aufweist. Voraussetzung hierfür ist, dass die Feuchtigkeit *gleichmässig* entfernt,

Tabelle 3
Vergleich zwischen Heissluftumwältztrockner und Infrarotbandtrockner
für Saatgut

	Heissluft- Umwältztrockner	Infrarotband- trockner
Behandlungsdauer in Minuten	9,0	4,5
Entfernte Feuchtigkeit in % von 12,5 % auf 9,5 %)	3	3
Temperatur der Samen am Ende der Trocknung in ° C	95	77
Keimfähigkeitsänderung	— 3,0	+ 3,5

ein Zerreißen der Zellmembranen vermieden und die Zellstruktur weitgehend beibehalten wird. So gewonnene Trockenfrüchte und Gemüse sind weit eher in der Lage, Wasser wieder auf osmotischem Wege aufzunehmen²³⁾, wodurch verhindert wird, dass sie nach dem Wässern oder Kochen lederig oder faserig werden.

Sofern die in Abschnitt 24 skizzierte Wirkungsweise des Infrarots praktisch realisierbar ist, darf erwartet werden, dass bei einer zweckentsprechenden Anwendung der Infrarotstrahlen die gefürchtete *Denaturierung des Trockengutes* ausbleiben wird.

Wie *Déribéré* in seiner Arbeit²⁴⁾ ausführt, hat sich das Infrarot bei der Trocknung von Früchten und Gemüsen auch tatsächlich bewährt. Die nach Infrarotkonservierung gekochten Früchte behalten ihr Volumen und ihre normale Konsistenz, die Vitamine sollen weitgehend erhalten bleiben und das Pigment kaum verändert werden. Mit folgenden Gattungen sind in der Praxis bereits Infrarottrocknungen erfolgreich durchgeführt worden²⁵⁾: Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Aprikosen, Trauben und Bananen, Karotten, Rinden, Kartoffeln, Spinat, Tomaten, Sellerie, Petersilie und andere Gewürzkräuter.

«In allen Fällen», so schreibt *Déribéré*, «hat es sich als günstig erwiesen, in einer kleinen Versuchsanlage die notwendigen Daten bezüglich *Alter des Trocknungsgutes, Schichtdicke des Materials, Lampenabstand und Trocknungsdauer* zu erhalten. Dann erst gelingt es, der weitgehend materialspezifischen Eigenheiten in der Lenkung des Trocknungsprozesses Herr zu werden.» Die erwähnten Faktoren sind aber nicht allein von entscheidendem Einfluss auf die Qualität des Trockengutes, sondern auch von massgebender Bedeutung für die *Wirtschaftlichkeit* des Trocknungsprozesses.

Mit diesen Beispielen dürfte gezeigt worden sein, dass sich die Infrarotstrahlen zumindest für die Trocknung gewisser landwirtschaftlicher Produkte und Nahrungsmittel bewährt haben.

4 Eigene Versuche über die Trocknung von Gras mittels Infrarot

41 Einleitung

Nach Erhalt einer Anfrage der *Sektion für landwirtschaftliche Produktion und Hauswirtschaft im Kriegsernährungsamt* über die Eignung infraroter Strahlen für die Trocknung von Grünfutter und Getreide und nachdem die *Abteilung für Landwirtschaft im E.U.D.* dem Institut für Haustierernährung einen Kredit für das Studium dieses Fragenkomplexes gewährt hatte, gingen wir daran, uns über die Möglichkeiten der Verwendung von Infrarot für die Trocknung von Gras im Rahmen zweier Serien exakter Parallelversuche zu orientieren.

42 Vorversuche

Um über die Eignung von Infrarotstrahlen für die Trocknung ein Urteil abgeben zu können, mussten wir vorerst eine Lampentype ausfindig machen, die tatsächlich Infrarot in messbaren Mengen emittiert. Es standen uns hierfür CLT- und Philips-Lampen zur Verfügung. Die Anlage für die Vorversuche wurde in einem *thermokonstanten* Raum aufgestellt. Die Strahlen beider *Lampen*, die von einem gleich gebauten *Reflektor* umgeben waren, mussten vor dem Erreichen der Messtellen eine *Sammellinse* und das nur Infrarot durchlassende *Schottfilter UG 6* (Transmission für Wellenlängen von 9 — 28 000 Å) passieren. Mittels *Thermoelementen* wurden dann die Temperaturveränderungen in jener Ebene gemessen, die man sich durch das reelle Abbild des Glühfadens gelegt denken muss. Die Erhöhung der Temperatur in der Messebene gegenüber der Raumluft war bei den Philips-Lampen im Durchschnitt, wie auch die statistische Prüfung ergab²⁶⁾, eindeutig grösser als bei den CLT-Lampen. Wir entschlossen uns deshalb, für unsere Versuche die *Trockenstrahler der Firma Philips* zu verwenden.

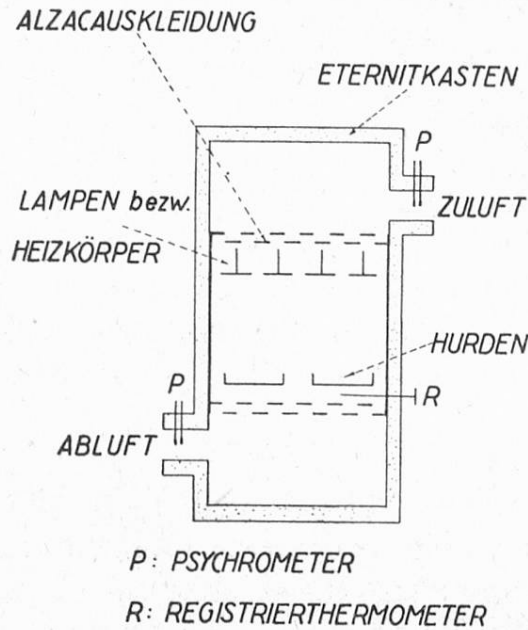
43 Anlage für die Hauptversuche

Die Versuchsanlage bestand, wie die schematische *Abbildung 6* zeigt, aus einem Eternitkasten, der innen mit aluziertem Aluminiumblech ausgekleidet war. Ein hinter dem Kasten montierter Ventilator saugte Frischluft durch das System. Temperatur- und Feuchtigkeitsmesstellen befanden sich im Zu- und Abluftstutzen. Ein Registrierthermometer gestattete die Temperaturmessung im Kasteninnern. Das zu trocknende Gut befand sich in einem Abstand von 30 cm unter der Wärmequelle, als welche einerseits *Heizspiralen aus Chromnickeldraht* und andererseits *Infrarotlampen* dienten.

44 Durchführung der Hauptversuche

Jeden Tag wurden 2 *Versuche* durchgeführt, hiervon der eine mit dem *Heizdraht*, der andere mit den *Lampen*. Die *Reihenfolge wechselte täglich*. Das *Ausgangsmaterial, frisches Gras*, war für die zwei Versuche eines Tages *stets gleicher Art*, wies einen identischen Wassergehalt auf, und die *Grasmenge*, die

ABB.6



Versuchskasten für Vergleiche zwischen Heissluftumwälzung
und Infrarotstrahlung

getrocknet wurde, war in allen Versuchen einer Serie *gewichtsmässig die gleiche*. *Identisch* war auch die in das Trocknungssystem eingeführte *Energiemenge*, die sowohl im Falle der Heizungs- wie auch im Falle der Lampenversuche 2,2 kW pro Stunde betrug und mittels eines zwischengeschalteten Widerstandes und Ampèremeters *genau* eingestellt wurde. Pro cm² Oberfläche des Grases wurden stündlich 0,6 Watt eingestrahlt. Zu den konstanten Faktoren gehörte auch die *Versuchsdauer*, welche *stets eine Stunde* betrug, und die durchventilierte Luftmenge pro Versuch (540 m³ — mit Staurohr *Hänni* gemessen —). Bloss der *Zustand der Frischluft* konnte nicht konstant gehalten werden, doch war es möglich, ihn auf Grund der alle Viertelstunden erfolgten *Psychrometerablesungen* genau zu erfassen. Auch die Temperatur der Luft im System konnte regelmässig registriert werden.

Neben der laufenden Kontrolle des Zu- und Abluftzustandes wurde am Ende jedes Versuches die aus dem Gras *entfernte Wassermenge*, der *Feuchtigkeitsgehalt des Trockengutes* und in der zweiten Versuchsserie auch die *Verdaulichkeit des Rohproteins* bestimmt.

45 Verlauf und Ergebnis der ersten Versuchsserie

In der ersten Serie, die aus 8 Parallelversuchen bestand, wurden pro Versuch jeweils 1000 g Gras (Schichtdicke am Anfang 3—4 cm) während einer Stunde mittels Infrarotstrahler bzw. Heissluftumwälzung getrocknet. Im Durchschnitt der Versuche war die Temperatur der Trocknungsluft (am Zuluftstutzen gemessen) dann, wenn mit den Infrarotlampen getrocknet wurde, um 0,77° C

höher als bei der Heisslufttrocknung. Der mittlere Feuchtigkeitsgehalt der Zuluft während der Lampentrocknung war, bezogen auf 1 kg trockene Luft, um 0,212 g geringer als derjenige bei der Umwälzung der Heissluft.

Die durchschnittlichen Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4
Ergebnisse der 1. Versuchsserie

Trocknungsart	Entfernte Wassermenge	Relativzahl
Heissluftumwälzung	535 g	100
Infrarotbestrahlung	620 g	116

In der ersten Serie waren die *Trocknungseigenschaften der Luft*²⁷⁾ beim Lampenversuch um ein geringes besser als die Trocknungseigenschaften der Luft beim Heizungsversuch. Die bessere Trocknungsqualität der «Lampenluft» genügt indessen nicht zur Erklärung des Umstandes, dass bei gleicher Energiezufuhr mit den Lampen im Mittel 16 % mehr Wasser aus dem Gras entfernt wurden als bei der Lufterwärmung durch die Heizspirale.

46 Verlauf und Ergebnisse der zweiten Versuchsserie

In dieser, gleichfalls aus 8 Parallelversuchen bestehenden Serie wurden pro Versuch jeweils 500 g Gras (Schichtdicke am Anfang 1,5—2 cm) getrocknet. Die Temperatur der Trocknungsluft, an der gleichen Messtelle wie in der ersten Serie ermittelt, war während der Anwendung der Lampen im Durchschnitt der 8 Versuche um bloss 0,04° C höher als bei der Heissluftumwälzung. In dieser Serie war auch der auf 1 kg trockene Zuluft bezogene Feuchtigkeitsgehalt im Durchschnitt der Infrarotversuche um 0,025 g höher als die Feuchtigkeit bei der Trocknung des Grases mittels der durch Heizspiralen erwärmten Luft.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsserie angegeben.

Tabelle 5
Ergebnisse der 2. Versuchsserie

Trocknungsart	Entfernte Wassermenge	Relativzahl
Heissluftumwälzung	302 g	100
Infrarotbestrahlung	334 g	111

In der zweiten Serie waren die *Trocknungseigenschaften der Luft* beim Lampenversuch allerdings nur unwesentlich schlechter als diejenigen der Luft beim Heizungsversuch. Dennoch wurden bei gleicher Energiezufuhr im Lampenversuch 11 % mehr Wasser aus dem Gras entfernt als bei der Aufheizung der Luft mittels des Heizdrahtes.

47 Ergebnisse der Bestimmung der Rohproteinverdaulichkeit

Aus dem Trockengut der zweiten Versuchsserie wurde täglich in Durchschnittsproben die Verdaulichkeit des Rohproteins nach der Pepsin-Salzsäure-Methode festgestellt. Im Mittel von 8 Futterproben jeder Trocknungsart konnten die aus der Tabelle 6 ersichtlichen Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein des Grases festgestellt werden. Dabei ist zu bemerken, dass das Trockengut sowohl im Falle der Verwendung der Heizspiralen als auch der Lampen im Verlaufe jedes einstündigen Versuches *dreimal gewendet* wurde.

Tabelle 6
Die Verdaulichkeit des Rohproteins

Trocknungsart	Verdauungskoeffizienten*) für das Rohprotein
Heissluftumwälzung	64,1 %
Infrarotbestrahlung	64,9 %

*) $\frac{\text{Verdautes Rohprotein}}{\text{Gesamtes Rohprotein}} \cdot 100$

Die zahlenmässig etwas bessere Verdaulichkeit des Rohproteins nach Trocknung des Grases mit Infrarot erweist sich auch auf Grund einer statistischen Prüfung als keineswegs gesichert. Es darf aber aus diesen Ergebnissen entnommen werden, dass sich die Behandlung des Grases mit Infrarotlampen trotz der *direkten Strahleneinwirkung* auf die Verdaulichkeit des Rohproteins in demselben *nicht ungünstig* ausgewirkt hat. Hingegen mussten wir feststellen, dass dann, wenn das Gras nicht regelmässig gewendet wurde, die Energiekonzentration bei der Strahlenanwendung zu gross war und sich deshalb qualitätsschädigende Bräunungen in den oberflächlichen Grasschichten zeigten.

48 Wärmewirtschaftliche Betrachtungen

Als interessant sei das in Tabelle 7 angeführte und statistisch gesicherte Ergebnis vermerkt, wonach die Luft in der Versuchsanlage im Falle der Anwendung der Lampen durchwegs in allen Versuchen eine *geringere* Temperatur aufwies als in jenem Falle, da die Luft mit der Heizung erwärmt wurde.

Tabelle 7
Die Temperatur im Trocknungssystem

Trocknungsart	Durchschnittliche Temperatur
Heissluftumwälzung	42,8° C
Infrarotbestrahlung	40,0° C

Damit wird die aus der Literatur bekannte und in Abschnitt 24 besprochene Tatsache bestätigt, dass die Luft das Infrarot der verwendeten Wellenlänge weniger absorbiert als das Strahlungsgemisch des Heizkörpers.

Auf Grund der Kenntnis der Temperatur im Kasteninnern und der Umgebungstemperatur sowie nach Berechnung der Wärmedurchgangszahl liess sich der in Tabelle 8 angegebene durchschnittliche stündliche *Wärmeverlust der Versuchsanlage*²⁸⁾ im Verlaufe der zweiten Versuchsserie errechnen.

Tabelle 8
Der Wärmeverlust im Trocknungssystem

Trocknungsart	Durchschnittlicher Wärmeverlust während eines Versuches
Heissluftumwälzung	344 Kal.
Infrarotbestrahlung	300 Kal.

Die niedrige Temperatur, bis zu welcher die Luft bei Verwendung der Lampen zufolge ihrer schlechten Absorptionsfähigkeit für Infrarot erwärmt wird und die damit in ursächlichem Zusammenhang stehenden *geringeren Wärmeverluste des Trocknungssystems* bedingen eine Einsparung an Verlustkalorien. Nach Abzug der Verlustkalorien verbleiben von der in das Trocknungssystem eingeführten Energie im Falle der Infrarotanwendung *mehr* Kalorien zur Wasserverdunstung als im Falle der Heissluftumwälzung. Mit der folgenden, in Tabelle 9 angeführten Gegenüberstellung soll dies durch eine Überschlagsrechnung für die Gegebenheiten der zweiten Versuchsserie auch zahlenmässig veranschaulicht werden.

Tabelle 9
Vergleichende Wärmebilanzen

	Heissluftumwälzung	Infrarotbestrahlung
Energiezufuhr	1892 Kal.	1892 Kal.
Kalorienbedarf für die Aufwärmung der zirkulierenden Luft	1414 Kal.	1355 Kal.
Nutzwärme = Erzeugungswärme des entfernten Wassers	— 177 Kal.	— 196 Kal.
Notwendiger Wärmeverlust	1238 Kal.	1159 Kal.
Wärmeverlust des Systems	344 Kal.	300 Kal.
Gesamte Verluste	1582 Kal. —1582 Kal.	1459 Kal. —1459 Kal.
Verbleiben für Wasserverdunstung	310 Kal.	433 Kal.

49 Schlussbemerkungen

Bei der Trocknung von Grünfutter haben sich, wie aus den Angaben der Tabellen 4 und 5 erhellt, gegenüber der üblichen Heissluftumwälzung Vorteile zugunsten der Anwendung von Infrarotstrahlen ergeben.

Wie den Arbeiten von *Déribéré*²⁹⁾ und *Egle*³⁰⁾ entnommen werden kann, reflektieren die grünen Blätter der Laubbäume etwa 45 % der Energie aus dem Infrarotbereich von 10—24 000 Å. Es zeigt sich auch aus *Infrarotphotographien* von Pflanzen und Blattwerk¹⁰⁾, dass gerade diejenigen Blätter, die infolge ihrer Exposition das meiste Sonnenlicht erhalten, das Infrarot am stärksten reflektieren. Deshalb erscheinen auf solchen Photographien die Blätter der Gräser gegenüber bemoostem Boden wie helle Streifen auf dunklem Hintergrund.

Auf Grund dieser Angaben und auf Grund der in Tabelle 9 zusammengestellten Versuchsergebnisse glauben wir uns zu der Aussage berechtigt, dass die auch bei der Grastrocknung beobachteten energiewirtschaftlichen Vorteile der Infrarotanwendung ihre Ursache nicht in einer besseren und in der Masse des Grases vor sich gehenden Absorption des Infrarots haben, sondern *primär* eher in der geringeren Absorption des Infrarots durch das Wärmemedium Luft und in dem damit im Zusammenhang stehenden geringeren Kalorienverlust zu suchen sind.

Sobald genauere Kenntnisse vom Infrarot-Absorptionsmaximum und seinen Schwankungen für Pflanzen, die für eine künstliche Grastrochnung in Frage kommen, vorliegen, wird man im Rahmen des technisch Möglichen das Emissionsspektrum der Infrarotlampen durch Veränderung der Wendeltemperatur entsprechend einstellen können. Erst dann sind die Voraussetzungen gegeben, *alle energiewirtschaftlichen Vorteile*, die das Infrarot zu bieten in der Lage ist, in der Trocknungspraxis auszuschöpfen. Welche Möglichkeiten die Infrarot-trocknung in diesem Falle gegenüber der üblichen Heisslufttrocknung bieten könnte, ist dem in *Abbildung 7* wiedergegebenen Schema zu entnehmen.

ABB. 7

	MÖGLICHKEIT 1 LAMPEN HEIZUNG	MÖGLICHKEIT 2 LAMPEN HEIZUNG
AUFGEWENDETE ENERGIEMENGE	==	<
ENDFEUCHTIGKEIT IM GUT	==	==
TROCKNUNGSDAUER	<	==

== IDENTISCH
 < GERINGER ALS

Vorteile der Infrarotbestrahlung gegenüber der Heissluftumwälzung

Zusammenfassung

Einleitend befasst sich die vorliegende Arbeit mit den physikalischen Grundlagen der Emission, Absorption und Wärmewirkung des Infrarots, besonders im Hinblick auf die Entfernung von Wasser aus landwirtschaftlichen Produkten.

In einem zweiten Abschnitt werden technische Angaben über Infrarot-trocknungsanlagen und ihre wesentlichen Bestandteile gemacht. Anschliessend werden die zu erwartenden Vorteile bei der Anwendung von Infrarotstrahlen zur Trocknung angeführt.

Der dritte Abschnitt dieser Arbeit gibt einen Überblick über bereits an- gestellte und in der Fachliteratur angeführte Versuche mit Infrarot zur Trock- nung von Futter- und Nahrungsmitteln.

Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse von exakten Grastrochnungs- Vergleichsversuchen zwischen Heissluftumwälzung und Infrarotbestrahlung, wie sie am Institut für Haustierernährung an der E.T.H. zur Durchführung kamen, mitgeteilt. Es wird gezeigt, dass unter gleichen Bedingungen bezüglich Energie-

zufuhr, Trocknungsdauer und Anfangsfeuchtigkeit des Grases bei der Infrarotbestrahlung im Durchschnitt 11—16 % mehr Wasser entfernt werden als bei der Heissluftumwälzung. Im weiteren werden die Ergebnisse einer Serie von Bestimmungen der Verdaulichkeit des Rohproteins nach der Pepsin-Salzsäure-Methode angeführt, aus denen hervorgeht, dass sich die direkte Infrarotbestrahlung auf die Verdaulichkeit des Rohproteins im Gras keineswegs ungünstig auswirkt, wenn dafür gesorgt wird, dass das Gras im Verlaufe der Trocknung mehrmals gewendet wird. Abschliessend gelangen die Entwicklungsmöglichkeiten für die Anwendung von Infrarot bei der Trocknung von Gras und anderen landwirtschaftlichen Produkten zur Besprechung.

Literatur

- 1) *W. Herschel*, «Investigation of the Powers of the prismatic Colours to heat . . .», *Phil. Trans.* **90**, 255, 1800.
- 2) *Lucrecius*, «De natura rerum», Buch V, Vers 609—613, Übers. nach W. Binder.
- 3) *J. Lecomte*, «Le spectre infrarouge», Les Presses Univ. de France, Paris 1928.
- 4) *W. Clark*, «Photography by Infrared», Chapman u. Hall, London 1939.
- 5) Redaktionell, «Infrared application studies. Develop New Guides», *Electric world*, Heft vom 5. April, 67, 1941.
- 6) *M. Déribéré*, «Les applications pratiques des rayons infrarouges», Dunod, Paris 1943.
- 7) *C. Reichhardt*, «Sichtbares und unsichtbares Licht», Springer-Verlag, Berlin 1938.
- 8) *H. Uatter*, «Licht in Natur und Technik», Franck'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1932.
- 9) *J. Lecomte*, «Le spectre infrarouge et ses applications dans les sciences naturelles et biologiques», Hermann & Co., Paris 1943.
- 10) *J. Greenwood*, «Infrared for everyone», Chemical Publication Co., New York 1940.
- 11) *M. Déribéré*, «Les lampes de séchage par rayonnement infrarouge», *Rev. gén. Electr.* **49**, 371, 1941.
- 12) *J. S. Ickis* und *H. Haynes*, «Drying with near infrared radiation», *Gen. electr. Rev.* **42**, 145, 1939.
- 13) *C. Saatman*, «Physikalische Vorgänge bei der Trocknung von kondensierten Kunstharzlacken durch Bestrahlung und ihre Auswertung für die Praxis», *Korrosion und Metallschutz*, **19**, 1, 1943.
- 14) *M. Déribéré*, «Le séchage par rayonnement infrarouge», *Electricité*, 26, Nr. 81, 82, 84, 1942.
- 15) *A. Manders*, «Trocknen mit Infrarotstrahlen», *Publ. der Philips-Lampen*.
- 16) *G. Le Guen*, «L'utilisation rationnelle des radiations infrarouges de séchage», *Electricité*, **28**, Nr. 105, 1944.
- 17) *Rowland*, «Infrared lamp heating», *Electrician*, **129**, 575, 1942.
- 18) *M. Déribéré*, «Installation pour séchage par rayonnement infrarouge», *Rev. Gén. de l'Electricité* **52**, 14, 1943.
- 19) *P. H. Goodell*, «Radiant Heat-Full-Fledged Industrial Tool.», *Electrical Engineering*, **60**, 1, 1941.

- 20) *M. Déribéré*, «Emploi des Rayons infrarouges dans le séchage industriel», *Chim. et Ind.* **45**, 541, 1941.
- 21) *E. Gasser* und *G. Stampa*, «Nouveaux aspects du problème de séchage et de la désinfection des céréals», *Bull. Mens. Rens. Techn.* **32**, 24 T, 1941.
- 22) *J. E. Nicholas* und *H. B. Musser*, «Seed Drier Uses Infrared electric lamps», *Agric. Eng.* **22**, 421, 1941.
- 23) *M. Déribéré*, «Le Séchage des fruits et légumes par les rayons infrarouges», Originalmanuskript eines Vortrages.
- 24) *M. Déribéré*, «Applications du séchage par rayonnement infrarouge», *Chim. et Ind.* **48**, 30, 1944.
- 25) *M. Déribéré*, «Le séchage par rayonnement infrarouge», *Extraits des mémoires de la Société des Ingenieurs civils de France*, Paris 1943.
- 26) *G. Zimmermann*, «Der t-Test, ein Hilfsmittel für die statistische Bearbeitung von Ergebnissen biologischer Versuche», *Landw. Jahrb. der Schweiz*, **59**, 893, 1945.
- 27) *M. Hirsch*, «Die Trockentechnik», Springer-Verlag, Berlin 1932.
- 28) *E. Höhn*, «Das Trocknen unter besonderer Berücksichtigung von Obst, Gemüse und Gras», Selbstverlag Rüschlikon, 1943.
- 29) *M. Déribéré*, «Sur le comportement des feuilles végétales dans l'infra-rouge proche et de séchage», *C. R. Acad. Sc.* **213**, 319, 1941.
- 30) *K. Egle*, «Zur Kenntnis des Lichtfeldes der Pflanzen und der Blattfarbstoffe», *Planta*, **26**, 546, 1937.

Auch dieses Referat wird mit Interesse aufgenommen und vom Vorsitzenden verdankt.

Trotz der weit vorgerückten Zeit lässt es sich der Grossteil der Versammlung nicht nehmen, einem sich anschliessenden ehrenden Akt beizuwohnen. Unserem Mitglied, Herrn Dr. *G. Bonifazi*, Lausanne, wird in Anerkennung seiner fruchtbaren Tätigkeit auf analytischem Gebiet durch Herrn Fürsprecher *A. Hodler*, Bern, Präsident des Stiftungsrates der J. Werder-Stiftung, die Werder-Medaille überreicht. Der warme Beifall der Versammlungsteilnehmer zeigt dem Geehrten, welch grosser Sympathie er sich im Kreise seiner Kollegen erfreuen darf. Gegen 18.30 Uhr kann der erste Teil der Tagung abgeschlossen werden. Um 20.00 Uhr treffen sich Gäste und Kollegen bereits wieder in reicher Zahl in der Grotto Roncaccio zum offiziellen Bankett. Unser Präsident benützt diese Gelegenheit, die Tessiner Behörden und Gäste in unserem Kreis herzlich willkommen zu heissen und ihnen, sowie den Organisatoren der Jahresversammlung für alle ihre Mühewaltung den aufrichtigen Dank unserer Gesellschaft auszusprechen. Die der frohen Stimmung wohl angepassten, den Charakter des Tessins prächtig wiedergebenden Reden der Herren Regierungsrat *G. Canevascini* und Stadtpräsident *G. Lonati* werden mit herzlichem Beifall aufgenommen. In nicht weniger geistreicher Art drückt unser Ehrenmitglied, Herr Prof. *Briner*, Präsident des Verbandes der Schweiz. Chem. Gesellschaften und zugleich Delegierter der Schweiz. Chem. Gesellschaft, seine Grüsse und Wünsche zur heutigen Tagung aus.

Die flott vorgetragenen Tessinerlieder einer Knabengruppe und die frohen Weisen einer Bandella Ticinese vermögen auch den letzten Teilnehmer zu überzeugen, dass er sich für einige Stunden jenseits des Gotthards befindet.

2. Sitzung

Samstag, den 15. September 1945, 08.15 Uhr

Der Präsident eröffnet die Sitzung und erteilt das Wort Herrn Professor K. Bernhard, Zürich, für das 2. Hauptreferat:

Stoffwechselforschung mit Deuterium als Indikator

Die Erforschung des intermediären Stoffwechsels bezweckt die Aufklärung der äusserst komplizierten Vorgänge, die sich beim Auf-, Um- und Abbau chemischer Verbindungen im lebenden Organismus abspielen.

Die experimentellen Verfahren, die dabei zu sicheren Erkenntnissen führen können, haben in den letzten Jahren mit der Anwendung der *Isotopen* durch G. von Hevesy, R. Schoenheimer und D. Rittenberg eine ausserordentliche Bereicherung erfahren.

Während die früheren Methoden auf die Heranziehung oft körperfremder Verbindungen beschränkt blieben oder im Weglassen bzw. im Überangebot einer zu prüfenden Verbindung innerhalb der Nahrung Entscheidungen versuchten, ermöglicht die *Isotopentechnik* unter biologischen Bedingungen die Herbeiführung *eindeutiger Befunde*.

Isotope sind bekanntlich Elemente gleicher Kernladungszahl, aber verschiedener Masse. Indem wir innerhalb einer Verbindung ein gewisses Element nicht ausschliesslich in seiner häufigsten Form, sondern in einem geringen Ausmasse als eines seiner Isotope verwenden, gelingt eine ideal zu nennende Markierung. Die Eigenschaften solcher Moleküle werden nur sehr geringfügig verändert, die Fermente vermögen sie von den nicht signierten kaum zu unterscheiden. Voraussetzung bei allen diesen Versuchen ist indessen, dass das zur Signierung verwendete Isotope seinen Platz durch im Organismus eintretende Veränderungen nicht verlässt; die angehängte Etikette darf auf der «Reise» nicht verloren gehen.

Wir kennen heute von allen Elementen Isotope. Die Physiker stellen mit Hilfe des Cyclotrons künstlich radioaktive Elemente dar, anderseits gelang auch die Anreicherung von *stabilen schweren* Isotopen. Der Wasserstoff galt lange Zeit als einheitliches Element, heute sind von ihm 3 Isotope bekannt: H^1 , D oder H^2 und T oder H^3 mit den Massen 1, 2 und 3 und den Häufigkeiten 99,98, 0,02 und 10^{-7} . Urey nannte das von ihm entdeckte Isotop der Masse 2 *Deuterium*. Die

Elektrolyse des Wassers führt zu einer Anreicherung an D; neben diesem Gewinnungsverfahren sind weitere Trennungen versucht worden. Die wichtigste Deuteriumverbindung, das schwere Wasser, kann in grosser Reinheit industriell hergestellt werden. Einige seiner physikalischen Konstanten ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung, wobei vergleichsweise auch die entsprechenden Werte für das gewöhnliche Wasser angeführt sind:

	H ₂ O	D ₂ O
Dichte bei 20 °	0,9982	1,1056
Dichtemaximum bei	4 °	11,6 °
Schmelzpunkt	0 °	3,82 °
Siedepunkt	100 °	107,42 °
Viskosität bei 20 °	10,09	12,6
Oberflächenspannung	72,75	67,8

Es ist begreiflich, dass uns vom biologischen Standpunkt aus vor allem die Isotopen der Bioelemente, also des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Natriums, Kaliums, Phosphors, Eisen usw. interessieren. Sie werden seit einigen Jahren namentlich von amerikanischen Forschern in ausgedehntem Masse angewendet und haben zur Lösung zahlreicher Probleme beigetragen, deren Bearbeitung ohne sie aussichtslos gewesen wäre. Allein die Anwendungen von Deuterium sind so zahlreich, dass die Erwähnung aller dieser Arbeiten im Rahmen eines Vortrages nicht möglich ist. Nachdem ich durch die Rockefeller-Foundation in New York in die Lage versetzt wurde, auch in Zürich das schwere Wasserstoff-Isotope für biologische Untersuchungen zu benützen, soll im folgenden versucht werden, an Hand eigener Arbeiten ein Einblick in die Technik, die Probleme und die Resultate der Stoffwechselforschung mit Deuterium als Indikator zu geben.

Für die Herstellung D-haltiger Verbindungen können verschiedene Wege beschritten werden. Wohl am einfachsten gelingt die Einführung von schwerem Wasserstoff durch Hydrierung von Doppelbindungen mit Deuteriumgas. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich ein Austausch der Wasserstoff-Atome gegen D erzwingen: so führt die Behandlung von Fettsäuren mit D₂SO₄ zu in α-Stellung schweren Wasserstoff aufweisenden Verbindungen. Auch bei lange unter Druck stattfindendem Erwärmen fettsaurer Salze in schwerem Wasser in Gegenwart von Platin entstehen D-haltige Fettsäuren. Die Zahl der auf verschiedene Weise hergestellten, Deuterium aufweisenden Substanzen ist bereits ansehnlich. Auf die Möglichkeit der Synthese von D-haltigen Verbindungen im Tierkörper werden wir noch zurückkommen.

Es sei nochmals hervorgehoben, dass wir für Stoffwechselforschungen nur «fest eingebauten» schweren Wasserstoff brauchen können. Von Fall zu Fall muss kontrolliert werden, ob diese Bedingung erfüllt ist. In Methyl- und Methylengruppen ist der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff stabil; raschen Austausch finden wir bei Hydroxyl-, Carboxyl- und anderen polaren Gruppen.

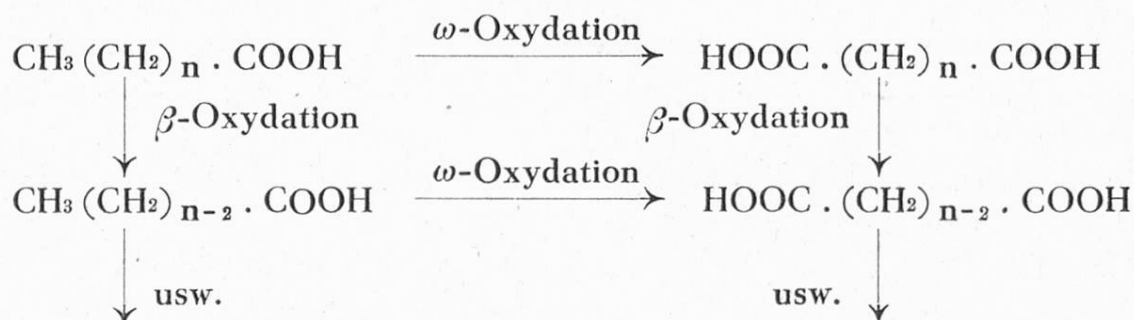
Da hohe D-Konzentrationen im allgemeinen nicht notwendig, sogar nicht wünschenswert sind, reichen in den meisten Fällen D-Gehalte von 0,1 — 0,5 Atom-% aus.

Im Laufe der Jahre sind verschiedene *Bestimmungsmethoden* des schweren Wasserstoffes ausgearbeitet worden. Da die Isotopentechnik niedrige Isotopenkonzentrationen bevorzugt, müssen hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit gestellt werden. Wenn genügend Ausgangsmaterial vorhanden ist, verbrennt man zumeist die zu prüfende organische Substanz und ermittelt den D-Gehalt des Verbrennungswassers. Es geschieht dies durch Bestimmung des Refraktionsindex (interferometrisch) oder des spezifischen Gewichtes. D₂O hat eine um 10,7 % höhere Dichte als H₂O. Die exakte Bestimmung des spezifischen Gewichtes kann mit dem Pyknometer, nach der Schwimmermethode oder im Sinne *Barbour* und *Hamiltons*¹⁾ mit Hilfe des fallenden Tropfens erfolgen. Man misst die Fallgeschwindigkeit eines Tropfens konstanter Grösse in einer mit demselben nicht mischbaren Flüssigkeit von nur wenig kleinerer Dichte. Diese Fallgeschwindigkeit ist innerhalb gewisser Grenzen proportional der Differenz der Dichte des Tropfens und derjenigen der Flüssigkeit. Ausgehend von diesem Verfahren haben *Vogt* und *Hamilton*²⁾ und *Fenger-Eriksen*, *Krogh* und *Ussing*³⁾ Methoden zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes von Wasser ausgearbeitet. Wir befolgen die ausgezeichneten Angaben von *Keston*, *Rittenberg* und *Schoenheimer*⁴⁾, die sich sehr bewähren und serienmässige Bestimmungen mit guter Genauigkeit ermöglichen (Fehlergrenze $\pm 0,02$ Atom-%). Die Verbrennung der Proben (bei Fetten 200—250 mg) erfolgt in einem Supremaxglasrohr, das in ein durch Drahtwicklungen auf schwache Rotglut geheiztes Porzellanrohr von ca. 32 mm Durchmesser und 470 mm Länge geschoben wird. Die Wasserproben werden nach den Angaben der amerikanischen Autoren durch mehrmaliges Destillieren gereinigt und dann «getropft». Als mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit brauchen wir m-Fluortoluol und messen in einem Thermostaten von ca. 220 l Inhalt. Da die Fallgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängig ist, darf diese höchstens innerhalb von $\pm 0,001^\circ$ variieren. Wir benützen für diese Thermoregulation ein elektromagnetisches Relais, da sich der durch Thyatronröhren gesteuerte Unterbrecher bei uns infolge zuvieler elektrischer Leitungen im Raume nicht bewährte⁵⁾.

Es liegt in der Natur der Sache, dass sich D-Signierungen besonders für *Untersuchungen auf dem Gebiete des Lipidstoffwechsels* eignen. Mit Hilfe des Deuteriums als Indikator gelang es, den β -oxydativen Abbau der Fettsäureketten im Tierkörper unter völlig biologischen Bedingungen zu beweisen. Bereits 1937 fütterten *Schoenheimer* und *Rittenberg*⁶⁾ an Mäuse Deuterio-stearinsäure und erhielten aus den Fettdepots der Tiere D-haltige Palmitinsäure. Nach Gaben von Deuterio-palmitinsäure an Ratten wiesen sowohl Myristinsäure als Laurinsäure schweren Wasserstoff auf⁷⁾. Wir haben die im Rapsöl reichlich vorkommende Erucasäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$, mit Deuterium zu *Deuterio-behensäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CDH} \cdot \text{CDH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$, hydriert und

letztere als Äthylester in Olivenöl gelöst, zusammen mit einem normalen Futter, Ratten angeboten. Die Tiere wurden nach 7 Tagen getötet, die Fettsäuren aus den Kadavern isoliert, über die Bleisalze in flüssige und feste Anteile getrennt und die festen Säuren als Methylester in einer besonders gebauten Kolonne⁸⁾ der fraktionierten Destillation unterworfen. Damit konnten reine *Stearin*-, *Palmitin*- und *Myristinsäure* erhalten werden, die sich alle als D-haltig erwiesen, also aus der verfütterten Behensäure durch β -Oxydation entstanden waren⁹⁾.

Der ω -Oxydation des Fettes kommt unseres Erachtens nur eine untergeordnete Bedeutung zu. *Verkade* und Mitarbeiter vertreten bekanntlich die Ansicht, der Abbau aller normalen gesättigten Fettsäuren erfolge in vivo durch ω -Oxydation und anschliessende β -Oxydation:

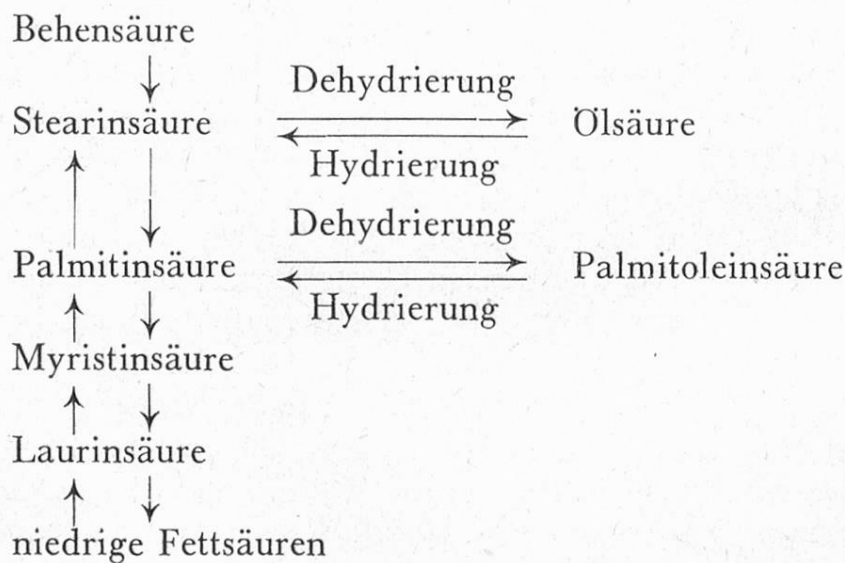


Gestützt wird diese Vorstellung durch den Befund, dass nach übermässigem Genusse der Triglyceride der Undecyl-, Caprin-, Pelargon- und Caprylsäure im Harn der Versuchspersonen geringe Mengen der entsprechenden Dicarbonsäuren auftreten. *Flaschenträger* und *Bernhard* gelangten in Fortführung ihrer Versuche über Fettabbau im Tierkörper zu analogen experimentellen Befunden, im Gegensatz zu *Verkade* aber zu anderen Deutungen. Nach Verabreichung bestimmter Fettsäuren, Fettsäureester oder Fette an Hunde beschränkte sich die Diacidurie auf einige Zehntelprozente Sebacin-, Azelain- oder Korksäure. Die ω -Oxydation stellt als Sonderfall einer Methyloxydation lediglich eine Auswegsreaktion dar. Bestimmte Dicarbonsäuren, die sich als Intermediärprodukte des ω -oxydativen Abbaues der Fettsäuren ergeben müssten, sind, per os oder subcutan aufgenommen, für Menschen und Hunde schwer verbrennlich.

Ich habe *Deuterio-bernstein*-, *Deuterio-adipin*-, *Deuterio-kork*- und *Deuterio-sebacinsäure* hergestellt und diese Verbindungen zusammen mit einer Fettaufnahrung an Hunde verfüttert¹⁰⁾. Ich ging dabei von der Annahme aus, diese signierten Dicarbonsäuren müssten im Tierkörper mit solchen, die aus dem ω -oxydativen Abbau der Fette entstehen, zusammentreffen. Die im Harn erscheinenden Verbindungen würden sich einerseits aus Molekülen der verabreichten, andererseits aus durch Fettsäureabbau entstandenen Dicarbonsäuren zusammensetzen, womit eine Verdünnung des D-Gehaltes einträte. Vorausgesetzt, dass sich nicht anderweitig D-Verluste ergäben, wäre die Ausscheidung von Dicarbonsäuren, welche einen geringeren D-Gehalt als die verfütterten zeigen, für eine stattfindende ω -Oxydation beweisend. Bei allen Versuchen enthielten indessen

die aus dem Harn isolierten Dicarbonsäuren gleichviel Deuterium wie die von den Tieren aufgenommenen. Einzig nach Gaben von Tetradecan- oder Decandicarbonsäure bei gleichzeitigem Angebot von Deuterio-korksäure erfuhr letztere eine gewisse Herabsetzung ihres D-Gehaltes. Die genannten höheren Dicarbonsäuren verbrennen indessen viel leichter, wobei in geringem Ausmasse niedere Dicarbonsäuren als Intermediärprodukte auftreten. Der Abbau der Fettsäuren erfolgt in einem wesentlichen Ausmasse nicht durch ω -Oxydation; Sebacin-, Kork- und Adipinsäure kommen als normale Intermediärprodukte also nicht in Frage. Dabei setzen wir allerdings voraus, dass verfütterte Di-säuren mit 6—10 C-Atomen tatsächlich an den Ort der Verbrennung gelangen. Wenn Dicarbonsäuren ausschliesslich stufenweise β -oxydativ abgebaut werden und die Permeabilität auch für die intermediär entstehenden Abbauprodukte hinreicht, um eine genügende Vermischung mit entsprechenden verfütterten Molekülen zu gewährleisten, so ist das Ergebnis meiner D-Versuche eine eindeutige Widerlegung der Theorie *Verkades*.

Der Auf- und Abbau der Fettsäureketten im Tierkörper lässt sich dank der Arbeiten *Schoenheimers* und seiner Mitarbeiter, *A. Klems*¹¹⁾ und unserer Befunde mit Hilfe von D als Indikator somit folgendermassen darstellen:



↓ bedeutet β -oxydativen Abbau, ↑ bedeutet Synthese, Verlängerung der C-Kette

Deuterium eignet sich indessen auch zur Erforschung im *Tierkörper sich vollziehender Synthesen*. Da eine in D_2O -haltigem Wasser entstehende Verbindung schweren Wasserstoff aufnehmen kann, muss diese Möglichkeit auch bei synthetischen Leistungen der Zelle gegeben sein, insofern die Zellflüssigkeit schweres Wasser enthält.

Gibt man Tieren — man bevorzugt aus ökonomischen Gründen Mäuse oder Ratten — ein D_2O -haltiges Trinkwasser oder injiziert man ihnen subcutan kleine Mengen schweren Wassers, so tritt, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sehr bald

eine regelmässige Anreicherung der Körperflüssigkeit an Deuterium ein¹²⁾). Bilden solche Tiere nun unter dem Einfluss einer kohlenhydratreichen Nahrung Fett, so enthalten die synthetisierten Fettsäuren stabil gebundenen schweren Wasserstoff, und wir sind in der Lage, auf Grund dieser D-Werte den zeitlichen Verlauf des Fettaufbaues zu verfolgen. Dasselbe gilt für die vom Körper gebildeten Aminosäuren.

Tabelle 1

Atom-% D im Körperwasser von je 5 Mäusen nach Gaben von Trinkwasser, enthaltend 4,0 (a) und 6,75 (b) Atom-% Deuterium

Versuch Nr.	Trinkwasser	Dauer Tage	Atom-% D bei Gruppe			
			I	II	III	IV
1	a	2	3,68	3,50	3,22	3,46
2	a	3	4,21	—	4,32	—
3	b	6	2,53	2,27	—	—
4	b	15	2,91	3,00	2,95	2,98

Nachdem *Schoenheimer* und *Rittenberg* zeigten, dass sich auf diesem Wege die Synthese solcher Verbindungen im Tierkörper beweisen lässt, untersuchten *Bernhard* und *Schoenheimer*¹²⁾ Stearin- und Palmitinsäurebildungen bei normalen, kohlenhydratreich und fettarm gefütterten Mäusen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht dieser Befunde.

Tabelle 2

D-Gehalt (bezogen auf die D-Konzentration der Körperflüssigkeit) der gesättigten Fettsäuren aus Leber, Darm und Depot von Mäusen

Versuch Nr.	Anzahl der Tiere	Dauer Tage	gesättigte Fettsäuren aus		
			Leber	Darm	Depot
1	20	2	39	21	16
2	10	3	46	32	22
3	10	6	56	34	21
4	20	15	48	35	26

Der höchste D-Gehalt wird immer in den gesättigten Fettsäuren aus der Leber angetroffen, wo eine sehr rasche Fettneubildung stattfindet. Indessen beteiligt sich auch der Darm in einem merklichen Ausmasse an der Fettsynthese, während die Fettsäuren aus den Depots weniger Deuterium enthalten und sich erst nach längerer Zeit den Leber- und Darmfettsäuren in dieser Hinsicht angleichen. In Bestätigung früherer Angaben erreichen die gesättigten Fettsäuren

im Verlaufe ihrer Synthese einen D-Gehalt, der maximal der Hälfte desjenigen des Körperwassers entspricht. Daraus folgt, dass je eines von zwei stabil gebundenen Wasserstoff-Atomen der neugebildeten Fettsäuren aus dem Körperwasser entstammt. Dieser maximale Gehalt wird bei den Leber- und Darmfettsäuren schon sehr rasch erreicht: die Halbwertszeit der Leberfettsäuren beträgt nur etwa einen Tag, im Verlaufe von zirka 24 Stunden wird die Hälfte derselben regeneriert. Stearin- und Palmitinsäure haben denselben D-Gehalt, für die flüssigen, ungesättigten Fettsäuren werden stets geringere Werte angetroffen. In Versuchen an Mäusen¹³⁾ und an Ratten¹⁴⁾ konnte gezeigt werden, dass die höher ungesättigten Fettsäuren, vor allem die *Linolsäure*, kein Deuterium enthalten, also vom Tier *nicht aufgebaut werden*. Bekanntlich führt das Fehlen der *Linolsäure* in der Nahrung der Ratten zu charakteristischen Ausfallserscheinungen, die erstmalig von *Burr und Burr*¹⁵⁾ beobachtet, in der Folge mehrfach bestätigt und erst kürzlich durch *Edlbacher und Viollier*¹⁶⁾, ferner durch *Guggenheim und Jürgens*¹⁷⁾ und *Jürgens, Pfaltz und Reinert*¹⁸⁾ auf Grund eingehender, alle Erfahrungen der modernen Vitaminforschung berücksichtigenden Versuche erneut beschrieben wurden.

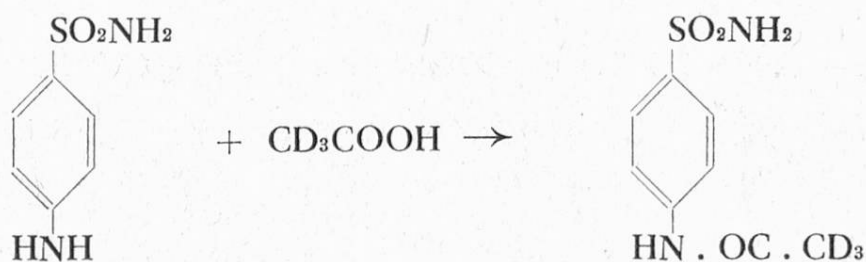
Nachdem also der Deuteriumgehalt der aus Leber, Darm und Kadaver isolierten Fettsäuren die sichere Feststellung und Beurteilung eintretender Fettneubildung erlaubt, untersuchten wir auch die Fettsynthese aus *Eiweiss*¹⁹⁾. Nach einer dreiwöchigen Karenzzeit zum Zwecke der Erschöpfung der Vitamin B-Vorräte und der Fettbestände, fütterten wir Ratten ausschliesslich extrahiertes Casein und Salze. Es trat nur sehr mässige Fettneubildung ein. Erhielten die Ratten indessen im Sinne von *McHenry und Gavin*²⁰⁾ gleichzeitig Aneurin, Lactoflavin, Pyridoxin, Nicotinsäureamid, Pantothensäure und Cholin, so erfolgte die Fettregeneration in Leber und Darm mit derselben Halbwertszeit wie nach Kohlenhydratfütterung, die Gesamtfettbildung war indessen geringer.

Wir konnten ferner zeigen²¹⁾, dass Ratten auch bei fortgesetztem Nahrungsentzug in geringem Umfang Fett synthetisieren. Diese Lipidsynthese bei *Inanition* setzt stärker ein, wenn durch Hunger die Fettbestände des Körpers stark reduziert sind und bereits weniger als 1 % betragen. Wir fanden zum Beispiel bei einem Gesamtfettsäuregehalt der Tiere von 0,6 oder 0,9 % in den Fettsäuren aus der Leber D-Werte von 26, bei 1,1 oder 1,4 % solche von 9 und 11.

Auch Probleme der *chemischen Embryologie*, z.B. stoffliche Veränderungen im Verlaufe der fötalen Entwicklung, lassen sich mit Hilfe der Isotopentechnik verfolgen. *Hevesy* und Mitarbeiter untersuchten den Phosphatstoffwechsel in befruchteten Eiern mit radio-aktiver Natriumphosphatlösung. Wir injizierten in befruchtete Hühnereier je ca. 0,5—1,0 cm³ D₂O, womit eine Anreicherung der Eiflüssigkeit auf 1,13 bzw. 1,49 Atom-% D erreicht wurde, und isolierten nach 17-tägiger Bebrütung aus den sorgfältig vom Ei-Inhalt getrennten Hühnchen die Lipide. Sowohl die Fettsäuren als das Cholesterin waren D-haltig, was zur Annahme berechtigt, der Hühner-Embryo baue Fettsäuren als auch Cholesterin auf, obwohl ihm im Eidotter beträchtliche Lipidmengen zur Verfügung stehen²²⁾.

Der biologische Abbau der Fette, Kohlenhydrate und des Eiweisses verläuft in drei ihrem Wesen nach verschiedenen Etappen. Die Dissimilationsprozesse werden durch hydrolytische Vorgänge eingeleitet, die bekanntlich auf der Verseifung der Fette, der Spaltung der Polysaccharide und des Eiweisses zu Monosacchariden, bzw. zu Aminosäuren beruhen. Erst dann findet der Angriff auf die C-C-Bindung statt, wobei, wie wir heute annehmen dürfen, zuerst kurzgliedrigere C-Ketten entstehen. Die Vorgänge, die der Verbrennung dieser C₂-, C₃- und C₄-Körper zu Kohlensäure und Wasser, also zu den Endprodukten des Abbaues, zu Grunde liegen, haben in den letzten Jahren in ausgedehntem Masse die Stoffwechselforschung beschäftigt und durch die Arbeiten zahlreicher Autoren eine weitgehende Klärung erfahren. Wir sind berechtigt, anzunehmen, der gesamte Endabbau verlaufe über C₂-Bruckstücke: auf dieser Stufe münden die Abbauege der drei grossen Körperklassen, der Fette, Kohlenhydrate und des Eiweisses, gleichsam in einen Strom ein. Es darf als gesichert gelten, dass der direkte, die Sprengung der C-C-Bindung bewirkende Angriff auf die C₂-Körper der Zelle nur schwer oder nicht gelingt und deren Abbau nur auf einem weiten Umweg, den wir heute als den Citronensäurecyclus bezeichnen, möglich ist.

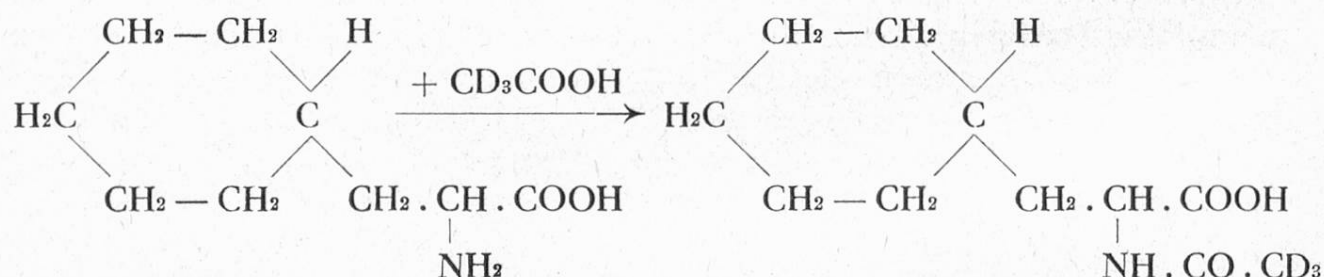
Wir haben aus solchen Überlegungen heraus das Schicksal eines C₂-Bruckstückes, nämlich der *Essigsäure*, verfolgt. Seit langem kennt man die Fähigkeit des Tierkörpers zur *Acetylierung* bestimmter Verbindungen, welche als wasserlösliche Acetylprodukte im Sinne einer Paarung zur Ausscheidung gelangen. So werden zum Beispiel Sulfanilamide acetyliert eliminiert. Es wurde dabei allgemein angenommen, die Brenztraubensäure beteilige sich an diesen Acetylierungen. Wir bewiesen²³⁾, dass die Essigsäure zu solchen Umsetzungen befähigt ist, indem wir Kaninchen gleichzeitig Sulfanilamid und Deuterio-Essigsäure verfütterten:



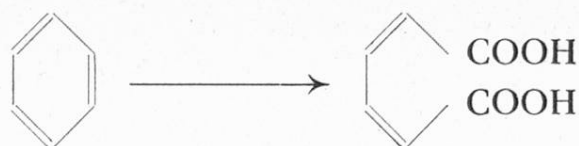
Das im Harn auftretende Acetyl-sulfanilamid war D-haltig, und es liess sich berechnen, die verfütterte Essigsäure habe sich im Mittel zu 12 % an der Acetylierung beteiligt. Auf Grund dieses Befundes war es uns übrigens möglich, das *Schicksal des Alkohols* im Tierkörper aufzuklären. Bekanntlich kann der Organismus davon in kurzer Zeit beträchtliche Mengen verbrennen, ohne dass etwa im Harn irgendwelche Abbauprodukte oder gar Alkohol selbst auftreten würden. Man konnte sich vorstellen, diese Verbrennung verlaufe über Acetaldehyd und Essigsäure als Abbauprodukte, und es war ferner vorauszusehen, solche intermediär entstehende Essigsäure würde sich leichter an den Acetylierungen betei-

ligen als verfütterte. Wir verabreichten wieder an Kaninchen zusammen mit Sulfanilamid Deuterio-aethanol, $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ²⁴⁾, und fanden im Harn ein Acetylprodukt, dessen D-Gehalt verriet, dass der Alkohol zu 24 % an der Acetylierung teilnahm. *Alkohol verbrennt demnach im Tierkörper über Essigsäure* als Intermediärprodukt. Solche in der Zelle entstehende Essigsäure ist besonders reaktionsfähig und nimmt zum Beispiel in stärkerem Ausmasse an den Acetylierungen teil als zugefütterte.

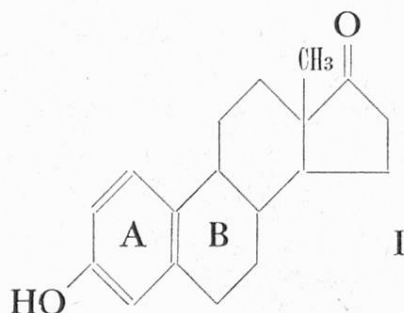
Bereits Knoop fand 1910 nach Fütterung von β -Benzylbrenztraubensäure im Harn der Versuchstiere ein Acetylprodukt des Benzylalanins und bewies damit die Entstehung von Aminosäuren aus Ketosäuren und Ammoniak. Nach Gaben von l-, dl- oder d-Phenylaminobuttersäure isolierten du Vigneaud und Irish Acetyl-l(+)-phenylaminobuttersäure. Wir stellten fest²⁵⁾, dass Hunde l-, dl- und d-Cyclohexyl- α -aminopropionsäure zum Teil als Acetyl-l(—)-cyclohexylpropionsäure ausscheiden, wobei sich an dieser Acetylierung sowohl angebotene als aus Äthylalkohol entstehende Essigsäure beteiligten. Damit konnte auch die mit Essigsäure erfolgende Acetylierung der Aminosäuren bewiesen werden. Wir sind der Ansicht, es bestehe kein prinzipieller Unterschied in der Acetylierung körperfremder Aminosäuren und der Acetylierung am Benzolkern befindlicher Aminogruppen. Die Umwandlung der d- zur l-Form erfolgt ohne Zweifel über die Ketosäure, worauf nach erfolgter Aminierung derselben die Acetylierung stattfindet.



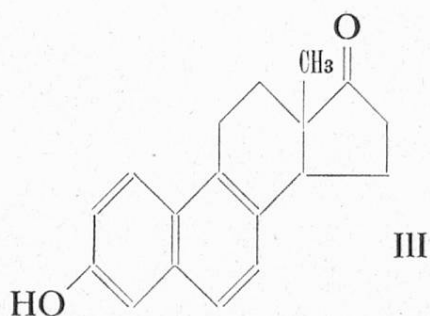
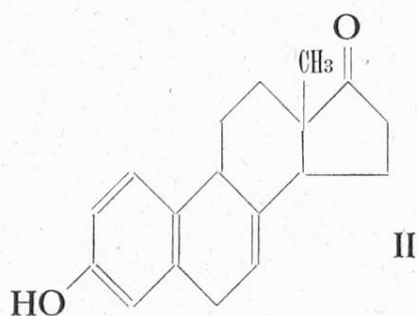
Im Hinblick auf das Schicksal cyclischer Aminosäuren im Tierkörper galt es, dessen Fähigkeit zur *oxydativen Sprengung des Benzolringes* kennen zu lernen. Jaffé erhielt 1909 nach fortgesetzten Gaben von täglich 3 g Benzol an Hunde und Kaninchen aus dem Harn der Versuchstiere 0,3 % Muconsäure. Diese Befunde Jaffés konnten indessen in der Folge von verschiedener Seite nicht bestätigt werden. Ferner wurde darauf hingewiesen, die Entstehung der Muconsäure wäre auch aus andern Quellen als dem verfütterten Benzol denkbar. Wir injizierten an Kaninchen intraperitoneal *Deuterio-benzol* gemischt mit gewöhnlichem Benzol, also $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ und fanden im Harn eine kleine Menge Muconsäure, die auf Grund ihres D-Gehaltes aus dem verabreichten Benzol stammte. Die Oxydation des Benzols zu *Muconsäure* ist damit bewiesen²⁶⁾.



Eine Reihe biologisch hochwirksame Verbindungen weisen bekanntlich ein gemeinsames Grundgerüst, das *Steran*, auf. Im Tierkörper stattfindende Dehydrierungen des Sterans sind sehr wahrscheinlich. Beim Oestron (I), einem Haupt-



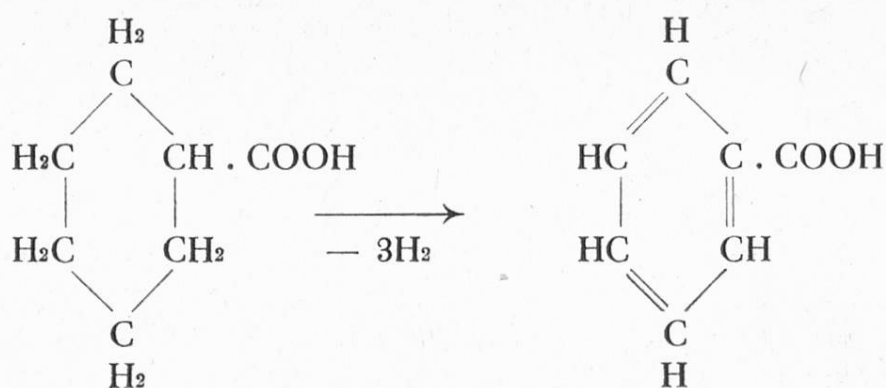
vertreter der weiblichen Sexualhormone, ist der Ring A des Cyclopentano-perhydro-phenanthrens aromatisch, noch stärker dehydriert sind Equilin (II) und Equilenin (III). Die nahen chemischen Beziehungen zwischen Sterinen, Gallen-



säuren, Sexualhormonen und gewissen *cancerogen* wirkenden *polycyclischen* Kohlenwasserstoffen lassen daher an die Möglichkeit des Überganges hydrierter in dehydrierte Ringsysteme in vivo denken.

Ich habe in früheren Versuchen²⁷⁾ eine Reihe einfacher hydrocyclischer Verbindungen auf ihr Stoffwechselverhalten geprüft und eine Aromatisierung des Cyclohexanringes für die Hexahydro-benzoesäure und für die Hexahydro-m-toluylsäure gezeigt. Von Verbindungen mit heterocyclischen Ringen führte das 1, 2, 3, 4-Tetrahydrochinolin nach subcutaner Injektion an Hunde zur Ausscheidung von 2-Oxy-chinolin. Der Hund kann also auch im Pyridinring hydriertes Chinolin dehydrieren.

Die Dehydrierung der Hexahydro-benzoesäure zu Benzoesäure bot eine erwünschte Möglichkeit, das Verhalten des Wasserstoffes und seines schweren Isotopen den Fermenten gegenüber zu vergleichen: eine Bevorzugung von H oder D müsste das Verhältnis der beiden in der ausgeschiedenen Benzoesäure ver-



schieben. Eine Cyclohexan-carbonsäure, die durch Hydrierung von Benzol-carbonsäure mit Deuterium erhalten wurde und demnach die Hälfte ihres Wasserstoffes als H^2 enthält, musste eine Benzoesäure mit dem gleichen Verhältnis $\text{H} : \text{D}$ ergeben oder aber, im Falle, dass der leichte Wasserstoff sich anders verhält als der schwere, den letzteren oder den ersteren angereichert enthalten. Unsere Versuche an Hunden²⁸⁾ ergaben tatsächlich, dass im Verhalten des leichten und des schweren Wasserstoffes den dehydrierenden Fermenten gegenüber kein Unterschied beobachtet werden kann; die D-Gehalte der verfütterten Hexahydro-benzoesäure und der vom Hunde ausgeschiedenen Benzoesäure waren praktisch gleich. Beim Menschen und bei verschiedenen Tieren ist Benzoe- bzw. Hippursäure ein in wechselnden Mengen im Harn auftretendes, normales Ausscheidungsprodukt. Eine Vermehrung dieser Ausscheidung nach Gaben von Hexahydro-benzoesäure wäre daher nicht durchaus beweisend für die eintretende Dehydrierung. Durch Verabreichung D-haltiger Hexahydro-benzoesäure konnten wir zeigen, dass sowohl Mensch und Kaninchen neben dem Hunde zu dieser Dehydrierung befähigt sind: die Aromatisierung des Cyclohexanringes findet im Tierkörper in vielen Fällen leicht statt.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass sich die Isotopen für *analytische Aufgaben* sehr nutzbringend verwenden lassen²⁹⁾. Die exakte Analyse eines Fettsäuregemisches ist mit gewöhnlichen Laboratoriumsverfahren höchstens dann einigermaßen befriedigend möglich, wenn sehr viel Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht. Nehmen wir an, es wäre wünschenswert, den Stearinsäuregehalt einiger Gramme eines Depotfettes zu kennen, die wir aus einem Versuchstier isoliert haben. Es genügt nun, eine bekannte Menge der Fettsäuren mit einer genau gewogenen Menge einer Deuterio-stearinsäure, deren D-Gehalt wir gemessen haben, zu mischen. Man trennt über die Pb-Salze, verestert die festen Säuren und gewinnt durch Destillation z.B. in der von Rittenberg⁸⁾ angegebenen Kolonne eine kleine Menge reinen Methylesters der Stearinsäure. Nach dessen Verseifung wird wieder der D-Gehalt ermittelt, worauf sich auf Grund der beiden D-Werte unter Berücksichtigung der Einwagen der gesuchte Anteil des Fettsäuregemisches an Stearinsäure berechnen lässt.

Die biologische Bedeutung der Isotopen beruht wohl weitgehend auf ihrer *Verwendung als Indikatoren*. Meine Ausführungen betrafen lediglich einige Bei-

spiele aus dem sehr grossen Applikationsgebiete des schweren Wasserstoffes. Die Arbeiten *Schoenheimers* und seiner Mitarbeiter unter Heranziehung des *schweren Stickstoffes* N^{15} haben zu grundlegenden Ergebnissen geführt. Die Benützung der *Kohlenstoff-Isotopen* ermöglichte bereits wichtige Entscheidungen und wird für die Aufklärung umfassender chemischer Vorgänge des biologischen Geschehens unerlässlich werden.

Der Anwendung der Isotopen steht ein sehr weites Feld offen. Die Verleihung des Chemie-Nobelpreises für 1943 an *G. von Hevesy* galt einer genialen Idee, deren Verwirklichung eingesetzt hat. Die Isotopentechnik bedeutet eines der wertvollsten Hilfsmittel der biologisch-chemischen Forschung und ist zum unerlässlichen Werkzeug zahlreicher grosser Laboratorien geworden.

Literatur

- 1) *H. G. Barbour* und *W. F. Hamilton*, Amer. J. Physiol. **69**, 654 (1924); J. Biol. Chem. **69**, 625 (1926).
- 2) *E. Vogt* und *W. F. Hamilton*, Amer. J. Physiol. **113**, 135 (1935).
- 3) *K. Fenger-Eriksen*, *A. Krogh* und *H. Ussing*, Biochem. J. **30**, 1264 (1936).
- 4) *A. S. Keston*, *D. Rittenberg* und *R. Schoenheimer*, J. Biol. Chem. **122**, 227 (1937).
- 5) *K. Bernhard*, Verh. Schweiz. Physiol. Jan. 1941, S. 4.
- 6) *R. Schoenheimer* und *D. Rittenberg*, J. Biol. Chem. **120**, 155 (1937).
- 7) *D. Stetten* und *R. Schoenheimer*, J. Biol. Chem. **133**, 329 (1940).
- 8) *R. Schoenheimer* und *D. Rittenberg*, J. Biol. Chem. **120**, 155 (1937).
- 9) *K. Bernhard* und *E. Vischer*, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- 10) *K. Bernhard*, Helv. Chim. Acta **24**, 1412 (1941).
- 11) *A. Klem*, Fette und Seifen **51**, 184 (1944).
- 12) *K. Bernhard* und *R. Schoenheimer*, J. Biol. Chem. **133**, 713 (1940).
- 13) *K. Bernhard* und *R. Schoenheimer*, J. Biol. Chem. **133**, 707 (1940).
- 14) *K. Bernhard*, *H. Steinhauser* und *F. Bullet*, Helv. Chim. Acta **25**, 1313 (1942). — *F. Bullet*, Zur Biologie der ungesättigten Fettsäuren. Diss. med. Zürich 1943.
- 15) *G. O. Burr* und *M. M. Burr*, J. Biol. Chem. **82**, 345 (1929); **86**, 587 (1930). — *L. G. Wesson* und *G. O. Burr*, J. Biol. Chem. **91**, 525 (1931).
- 16) *S. Edlbacher* und *G. Viollier*, Z. f. Vitaminforschung **15**, 274 (1945).
- 17) *M. Guggenheim* und *R. Jürgens*, Helv. Physiol. Acta **2**, 417 (1944).
- 18) *R. Jürgens*, *H. Pfaltz* und *M. Reinert*, Helv. Physiol. Acta **3**, 41 (1945).
- 19) *K. Bernhard*, *H. Steinhauser* und *A. Matthey*, Helv. Chim. Acta **27**, 1134 (1944).
- 20) *E. W. McHenry* und *G. Gavin*, J. Biol. Chem. **138**, 471 (1941).
- 21) *K. Bernhard* und *H. Steinhauser*, Helv. Chim. Acta **27**, 207 (1943).
- 22) *K. Bernhard*, Helv. Chim. Acta **24**, 1094 (1941).
- 23) *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **267**, 91 (1941).
- 24) *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **267**, 99 (1941).
- 25) *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **256**, 49 (1938). — *K. Bernhard* und *H. Steinhauser*, Z. physiol. Chem. **273**, 31 (1942).
- 26) *K. Bernhard* und *E. Gressly*, Helv. Chim. Acta **24**, 83 (1940).
- 27) *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **248**, 256 (1937); **256**, 49 (1938); **258**, 96 (1939).
- 28) *K. Bernhard* und *H. Caflisch-Weill*, Helv. Chim. Acta **28**, 1697 (1945).
- 29) *D. Rittenberg* und *G. L. Foster*, J. Biol. Chem. **133**, 737 (1940).

Diese, besonders auf dem Gebiete biologischer Forschung originellen Prüfmethode finden das ungeteilte Interesse der Zuhörer; die Ausführungen werden mit grossem Beifall aufgenommen. Es folgen nun in rascher Reihenfolge 4 Kurzreferate, die durchwegs grossem Interesse begegnen, leider aber für längere Diskussionen keine Zeit mehr übrig lassen, angesichts der Tatsache, dass das Extrschiff, das uns um 11.30 Uhr erwartet, keine Verspätung erleiden darf.

Referat von Dr. *P. Balavoine*, Genève, über:

Aperçu sur les aliments de remplacement pendant la guerre; leur valeur nutritive

Durant les années que nous venons de passer, les aliments usuels se sont rarifiés. Si la disette ne prit pas dans notre pays, les proportions d'une réelle famine, elle fut cependant plus accentuée que durant la première guerre mondiale. La conséquence fut l'apparition de produits alimentaires de remplacement, en nombreuse quantité et de qualité diverse. Ceci posa des problèmes multiples aux organes du contrôle des denrées alimentaires. Le plus important fut celui de savoir quelle valeur nutritive possédaient ces succédanés, que je préfère désigner par l'expression produits de remplacement.

La valeur nutritive est fonction de la composition. C'est pourquoi les fabricants furent invités à annoncer leurs nouveaux produits aux autorités en indiquant leur composition, et cela dès 1941, alors que cela commençait à prendre de l'extension. En 1942 49 produits furent admis, 124 en 1943, 119 en 1944 et 48 pendant le premier semestre 1945. Il est certain qu'un nombre sensiblement supérieur virent le jour, sans qu'on puisse en évaluer la quantité. Tout cela témoigne en faveur d'une ingéniosité remarquable, d'ailleurs utile et nécessaire, qui réussit à créer une gamme variée d'aliments plus ou moins nutritifs.

Une première conclusion à tirer, c'est que ces produits de remplacement contribuèrent à renforcer la tendance à l'alimentation végétale. En effet, les matières premières furent principalement les farines de châtaigne, de soya, de vesces, de lupins, les fruits secs sucrés, raisins, pommes, poires, figues, les fruits oléagineux, noisettes, amandes, la pomme de terre, les concentrés de jus de fruits, les marcs de fruits, la caroube et un seul élément d'origine animale, la caséine. Il ne fut pas nécessaire, par chance, de recourir à ces végétaux décrits et résumés par *Maurizio*¹). Mais la nourriture humaine qui devenait depuis le XIXe siècle et le XXe siècle toujours plus carnée chez nous, s'est vue ramenée à un mode plus végétarien. Au lieu de viande, d'œufs, de lait et de fromage, nous avons du consommer des végétaux. Sans entrer dans la controverse qui sépare les physiologistes à propos du carnivorisme et du végétarisme, de la valeur des acides aminés,

des albumines nobles protectrices et assimilables, etc., il est certain que leur emploi plus ou moins intense a eu une certaine influence sur la réfection et la roboration de notre population.

Comme deuxième constatation, il faut relever qu'au lieu de beurre, nous avons eu des graisses végétales. Ceci amène à nous rappeler la nécessité de quelques acides gras non saturés polyéthyléniques que la physiologie récente affirme pour une bonne alimentation.

Si la valeur nutritive est fonction de la quantité des éléments dits énergétiques, elle dépend aussi de leur qualité biologique (vitamines) et de la réactivité psychologique (odeur, saveur, satisfaction de l'estomac).

De là est résulté une troisième cause de profonde transformation de notre alimentation, sur laquelle il n'y a pas lieu d'insister ici. Il est permis de dire que sur ce point, nous n'avons pas toujours été comblés!

Enfin, comme les matières végétales sont composées de cellules dont les enveloppes parfois très dures protègent les substances nutritives qu'elles contiennent, contre l'attaque par les sucs digestifs, il faut faire quelque réserve sur les résultats donnés par l'analyse globale des éléments énergétiques, et ne pas perdre de vue l'influence sur les organes digestifs, des matières cellulosiques que contiennent les aliments de remplacement.

C'est la quatrième conclusion qui me semble devoir être tirée dans ce bref aperçu.

A ces rapides considérations je joins comme corollaire des tableaux contenant quelques exemples caractéristiques. Extraits d'une documentation quelque peu chaotique, ils portent la marque de l'incomplet, dont toutefois j'ai essayé de dégager les traits généraux que voici: Les aliments de remplacement dont nous avons bénéficié ont eu en général une valeur alimentaire appréciable. Quelques-uns peut-être resteront, même quand les temps seront redevenus normaux. Cependant, ils n'ont pas pu compenser la diminution nutritive due au rationnement des aliments usuels.

Le dernier de ces tableaux (5) contient quelques exemples de «pâtisserie» de provenance grecque que j'ai eu l'occasion d'analyser à l'état passablement desséchées, et datant de l'année 1942. J'en ai choisi parmi les 52 échantillons dont je disposais, les plus caractéristiques. De même que chez nous, on trouve les deux extrêmes, depuis l'article de peu de valeur jusqu'à celui d'une qualité convenable.

Enfin la race humaine n'a pas été seule à subir quelques privations. L'alimentation du bétail fut aussi bien différente de celle du temps de paix. Alors que l'importation des fourrages concentrés fut presque complètement arrêtée, on en revint à un affouragement presque exclusif en foin, quand ce ne fut pas aussi des fourrages de remplacement. A titre de comparaison, on peut se demander quelle en fut la conséquence et, en particulier, si cela eut une influence sur la teneur en matière grasse du lait. Le tableau 6, établi sur une abondante documentation et calculé sur les chiffres analytiques de notre grande centrale gene-

voise de ramassage du lait, montre que le pourcentage de crème a accusé un fléchissement croissant depuis 1942. Ce fléchissement est minime, mais intéressant parce qu'il porte sur le lait d'un très grand nombre de vaches.

Littérature

- ¹⁾ *Maurizio*, Pflanzennahrung in Zeiten der Missernte und des Kriegs. Ces Trav. 12 (1940).

Tableau 1
Remplaçants de poudre d'œufs

	eau 0/0	matière grasse 0/0	matières sucrées fécul. azotées 0/0	composition approximative	calories dans 100 g
A	—	—	6,0	caséine, farine de caroube, pectine	250
B	10,2	1,9	67,7	farine de soya dégraissée	285
C	6,5	5,5	27,0	lait condensé, noisettes, pectine	160
D	10,1	0,8	74,4	caséine, farine de pommes de terre	320
E	11,0	0,6	76,9	caséine	325
F	11,1	6,0	75,0	farine de maïs	350
œuf sec	—	42,0	45,6		565

Tableau 2
Remplaçants de corps gras (émulsions grasses)

	eau 0/0	matière grasse 0/0	matières sucrées fécul. azotées 0/0	composition approximative	calories dans 100 g
A	66,1	30,5	—	graisse, farine de caroube, eau	285
B	35,0	45,0	1,6	noisettes, pectine, eau	410
C	15,0	25,5	41,0	noisettes, jus de raisins	400
D	25,2	39,9	18,0	noisettes, jus de raisins	445
graisse	—	100	—		930

Tableau 3
Remplaçants du fromage (non rationnés)

	eau 0/0	matière grasse 0/0	matières sucrées fécul. azotées 0/0	composition	calories dans 100 g
A	71,9	5,0	20,1	séré	130
B	71,4	9,5	18,6	séré	165
C	80,3	1,0	18,5	séré	80
D	78,9	1,0	19,0	séré	85
E	76,6	1,0	19,5	séré	90
fromage gras	33	33	33		400

Tableau 4
Remplaçants de cacao et chocolats

	eau 0/0	matière grasse 0/0	matières sucrées fécul. azotées 0/0	composition	calories dans 100 g
A	—	14,7	51,0	cacao et fruits séchés	350
B	—	1,3	68,2	cacao et fruits séchés	295
C	—	9,0	—	cacao et coques de cacao	85
D	—	2,9	26,7	cacao et fruits séchés	140
E	4,2	1,3	31,8	châtaignes et fruits séchés	145
F	—	17,2	52,4	cacao et fruits séchés	375
G	—	22,2	43,9	cacao et fruits séchés	386
H	9,6	2,9	53,9	lupins et fruits séchés	246
I	10,2	1,8	47,3	lupins et fruits séchés	210
chocolat ordinaire	—	16,0	63,0		410

Tableau 5
Confiseries, confitures, pâtes à tartiner

	eau 0/0	matière grasse 0/0	matières sucrées fécul. azotées 0/0	composition	calories dans 100 g
1	8,0	2,7	76,4	légumineuses	340
2	63,6	6,4	7,2	légumineuses	90
3	27,3	16,5	27,6	noix, pommes de terre, fruits	270
4	10,8	9,9	46,3	fruits séchés	280
5	60,0	—	27,6	fruits séchés, eau	115
6	42,8	—	22,5	fruits séchés, eau	90
7	11,4	3,8	57,3	fruits séchés	270
8	6,8	—	31,2	fruits séchés	130
9	65,0	—	26,4	fruits séchés, eau	110
10	8,2	0,8	3,5	marc de fruits	25
11	73,7	0,3	7,3	marc de figues, eau	35
12	48,8	12,0	34,2	fruits séchés, eau	250
13	36,3	—	68,3	rhubarbe, jus de fruits	270
14	7,7	2,6	46,7	farine de fruits	210
15	13,4	1,0	68,7	farine de fruits	290
16	8,8	1,4	78,7	soya, céréales, caroube	340
17	53,4	—	43,1	fruits, liant, eau	175
18	38,4	—	38,6	fruits, liant, eau	155
19	4,9	0,7	60,3	poudre de lait écrémé, cacao	265
20	55,9	—	41,5	jus de fruits, liant	170
21	50,9	—	44,3	jus de fruits, liant	180
22	30,0	—	37,0	jus de fruits, liant	150
23	8,9	17,5	38,6	poudre d'œufs, soya, farines	315
24	15,8	—	63,4	poudre d'œufs, blanc d'œufs, liant	260
—	—	—	75,0	confiture normale	310

Tableau 6
Confiseries d'origine grecque

	eau ‰	matière grasse ‰	matières sucrées fécul. azotées ‰	composition	calories dans 100 g
1	12,4	—	44,5	figues en partie dessucrées	183
2	—	—	59,8	figues entières sèches	246
3	8,1	2,6	88,0	semoule de maïs	345
4	13,5	—	82,5	figues et maïs	350
5	8,2	—	23,6	galette de marc de raisins	102
6	—	—	63,0	galette de maïs, avec raisins	260
7	9,1	—	66,8	caroubes et raisins	250
8	17,1	0,9	30,8	marc de raisins et amandes	130
9	9,5	5,9	76,8	raisins et amandes	370
10	7,5	—	41,5	caroubes et raisins	170
11	8,7	9,9	80,4	semoule de maïs et miel	350

Tableau 7
Matière grasse ‰

	1939	1940	1941	1942	1943	1944
janvier	3,85	3,94	3,85	3,82	3,72	3,75
février	3,83	3,83	3,86	3,78	3,71	3,69
mars	3,71	3,81	3,75	3,73	3,62	3,60
avril	3,78	3,86	3,81	3,74	3,75	3,63
mai	3,81	3,97	3,86	3,76	3,73	3,59
juin	3,72	3,74	3,83	3,76	3,72	3,66
juillet	3,79	3,90	3,85	3,85	3,81	3,82
août	3,76	3,90	3,99	3,90	3,89	3,86
septembre	3,87	4,04	4,06	4,09	4,09	4,01
octobre	4,08	4,21	4,15	4,21	4,16	4,07
novembre	3,83	3,93	3,96	3,98	3,99	3,95
décembre	3,84	3,87	3,86	3,82	3,85	3,85
moyenne de l'année	3,822	3,902	3,903	3,870	3,837	3,790

Referat von Dr. E. Jaag, Biel, über:

Textile Prüfungen durch Viskositätsmessungen an Celluloselösungen

Der Grossteil unserer gebräuchlichen Textilien besteht aus Cellulose, sei es in Form nativer Cellulose (Baumwolle, Leinen), oder in Form regenerierter Cellulose (Kunstseide, Zellwolle). Der Gebrauchswert dieser Textilien ist, abgesehen von ihren natürlichen Grundeigenschaften, abhängig von ihrer fabrikatorischen Aufarbeitung bis zum verkaufsfertigen Produkt, d. h. von der Fabrikationsphase und von ihrer Behandlung resp. Misshandlung im praktischen Gebrauch, beispielsweise in der Wäscherei. Die Einflüsse auf das Textilgut sind entweder chemischer oder mechanischer Natur. Zur Prüfung dieser Einflüsse stehen bereits eine Reihe von Methoden zur Verfügung.

Unter den quantitativen Prüfmethoden liegen die mechanisch-physikalischen stark im Vordergrund, als wichtigste die Bestimmung der Reissfestigkeit. Diese Prüfung vermag uns aber nur ein Bild über die gesamthaft eingetretenen Veränderungen zu geben, also die Summe von mechanischen und chemischen Einflüssen, nicht hingegen den prozentualen Anteil der einen oder der andern.

Was die üblichen chemischen Prüfmethoden betrifft, geben sie wohl sehr wertvolle qualitative Aufschlüsse, hingegen keine oder nur ungenügende quantitative; ich denke beispielsweise an die *Markertsche* Quellungsreaktion für Baumwolle, die Natronabkochung, die Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung, die Bestimmung der Permanganatzahl, der Kupferzahl usw.

Die Möglichkeit, chemische und mechanische Angriffe getrennt und quantitativ bestimmen zu können, ist aber in vielen Fällen von ausschlaggebender Bedeutung. Dies ist z. B. auf dem Gebiet der Wäschereikontrolle in der Regel der Fall, denn gerade hier wirken mechanische und chemische Kräfte in allen Variationen auf das Waschgut ein. Unser Laboratorium stellte sich deshalb die Aufgabe, die Möglichkeiten zu prüfen, diesen Fragen beizukommen.

Aufbauend auf den Arbeiten über das viskosimetrische Verhalten von Celluloselösungen, wie sie *Staudinger*, englische und amerikanische Forscher, sowie in neuerer Zeit die Universität Bern durchführten, stellten wir eine Reihe weiterer Versuche an hinsichtlich einer praktischen Verwendbarkeit in der Faserprüfung.

Bekanntlich stellt die Cellulose einen aus Glukoseresten aufgebauten makromolekularen Stoff dar, der in die Gruppe der Linearkolloide gehört, also aus Fadenmolekülen aufgebaut ist, wie beispielsweise der Kautschuk, die Pektine, das Fibrogen usw. Die Grundeigenschaften aller Cellulosefasern hängen einerseits ab von der Länge dieser Fadenmoleküle, anderseits von ihrer Anordnung in der Faser. Liegen nun zwei Fasermaterialien gleicher Struktur vor, so spielt

für die Festigkeitseigenschaften nur noch die Moleküllänge eine ausschlaggebende Rolle und entspricht beispielsweise bei ungeschädigter Cellulose einem DP (Durchschnittspolymerisationsgrad) von ca. 2000.

Durch bestimmte chemische Einflüsse, wie sie bei der Einwirkung von Säuren, Bleichmitteln oder selbst Luftsauerstoff vorliegen, treten Aufspaltungen der Cellulose-Molekülketten ein, und entsprechend geht die Festigkeit des Fasermaterials zurück. Das kann so weit gehen, dass unter einer bestimmten Moleküllänge (DP tiefer als 150) der Zusammenhang überhaupt verloren geht, wie dies die interessanten Untersuchungen *Staudingers* an ägyptischen Mumien gezeigt haben, die im Laufe der Zeit zu Staub zerfallen sind.

Praktisch erfolgt die Spaltung der Moleküle ausschliesslich durch chemische Einflüsse. Wohl sind bei sehr intensiver mechanischer Bearbeitung des Fasermaterials Molekülspaltungen in grösserm Masstabe festgestellt worden, jedoch nur in sehr extremen Fällen, beispielsweise bei der Behandlung des Cellulosematerials in der Kolloidmühle. In der Fabrikationsphase der Textilien wie auch im praktischen Gebrauch können die mechanischen Einflüsse bezüglich Molekülspaltung jedoch vollkommen vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Moleküllänge stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung:

1. röntgenographische Messungen,
2. Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultra-Zentrifuge,
3. osmotische Messungen,
4. Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung,
5. Viskosimetrische Messungen an Celluloselösungen.

Von diesen Methoden interessiert für praktische Zwecke vor allem die letzte. Hier stellt sich als Grundproblem das Inlösungbringen der Cellulose; als einziges Lösungsmittel kommt das *Schweizer-Reagens* in Frage, eine ammoniakalische Kupferlösung. Weitgehend abgebaute Cellulose (DP 600 und darunter) ist allerdings auch löslich in Natronlauge. Da die meisten Kunstseide- und Zellwollsorten keinen höhern Polymerisationsgrad aufweisen, ist es für diese Faserarten möglich, Natronlaugeösungen davon herzustellen und diese viskosimetrisch zu prüfen. Auf dieser Grundlage haben denn auch *Schwartz* und *Zimmermann* im Jahre 1941 eine Prüfmethodik publiziert, nach welcher es möglich ist, entsprechende Polymerisationsgradbestimmungen durchzuführen, wobei die gleiche Formel Gültigkeit hat, wie sie *Staudinger* für Celluloselösungen in Kupferoxyd-Ammoniak aufstellte und einzig und allein die Konstante, die in der Formel enthalten ist, eine Änderung erfährt. Der Nachteil der Methode liegt jedoch darin, dass sie nur bis zu einem Polymerisationsgrad von ca. 600 anwendbar ist, also bei weitem nicht hinaufreicht ins Gebiet der nativen Cellulose, wo wir es mit Polymerisationsgraden bis über 2000 zu tun haben.

Eine weitere Möglichkeit, Cellulose in Lösung zu bringen, ist gegeben auf dem Umweg über Celluloseester, z. B. Cellulosenitrat. Ich verweise hier auf die Arbeiten von *Signer* und *Vivian*. Diese Prüfung erfordert jedoch einen grossen Arbeits- und Zeitaufwand, sodass sie sich z. B. für eine Betriebskontrolle weniger eignet.

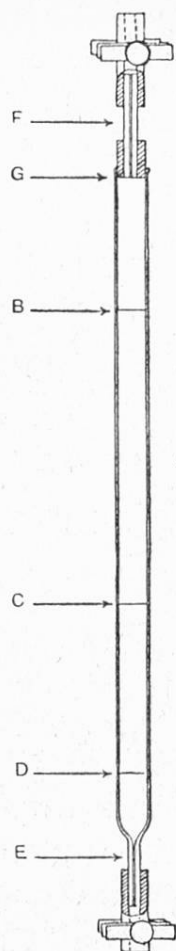
Demgegenüber bietet eine modifizierte Methode mit Kupferoxyd-Ammoniak, die ich nachfolgend als Cuoxammethode bezeichnen will, wesentliche Vorteile. Wir haben deshalb vor allem diese Methode weiterentwickelt und ihre Anwendungsmöglichkeiten für die Zwecke der praktischen Forschung und Betriebskontrolle geprüft.

Die Versuchsmethodik ist die folgende: Als Lösungsmittel dient eine Cuoxamlösung ganz bestimmter Zusammensetzung; sie soll pro Liter enthalten:

15 g Cu
200 g NH_3
weniger als 0,5 g Nitrit

Die genaue Zusammensetzung dieser Lösung ist eine Hauptbedingung sowohl hinsichtlich des Lösungsvermögens für Cellulose als auch bezüglich Viskositätseigenschaften. Die Herstellung der Lösung hat mit grosser Vorsicht zu geschehen, da sie sowohl luft- als auch lichtempfindlich ist. Einmal hergestellt und unter Luft- und Lichtabschluss aufbewahrt, ist sie jedoch sehr beständig und genügt während ein bis zwei Jahren den gestellten Anforderungen.

Was die zu verwendenden Viskosimeter betrifft, ist vor allem zu berücksichtigen, dass Zutritt von Luft zur Celluloselösung vermieden wird, weil schon kleinste Mengen von Sauerstoff genügen, Cellulose in der ammoniakalischen Kupferlösung zu oxydieren. Aus diesem Grunde eignet sich weder das *Ostwald*-sche noch das Kugelfallviskosimeter, ausgenommen wenn man beispielsweise unter Stickstoff oder Wasserstoff arbeitet, was jedoch sehr umständlich ist. *Clippens* und *Gaeke* prüften deshalb als Erste die Verwendungsmöglichkeit eines Kapillarviskosimeters und verwendeten hierfür einen Typ, welcher gestattet, die Cellulose im Viskosimeter selbst aufzulösen unter Ausschluss von Luft. Wir verwenden für unsere Untersuchungen Viskosimeter gleichen Prinzips. Die Konstruktion des Viskosimeters ist die folgende:



Viskosimeter für Celluloselösung in Kupferoxydammoniak

- A = Viskosimeter
- B, D = Zeitmarken
- C = Halbwertsmarke
- E = Kapillare
- G, F = Gummistopfen mit Glasröhrchen

Es besteht aus einer 10 mm weiten Röhre, die mit drei Zeitmarken versehen ist und unten trichterförmig in eine Kapillare ausmündet. Die Zeitmarken sind so verteilt, dass die Durchlaufzeit der zu prüfenden Lösung von der obersten bis zur mittleren Marke gleich gross ist, wie von der mittleren zur untersten Marke. Für die nachfolgenden Berechnungen wird zwar die Halbzeit nicht benützt, sie gewährt jedoch bei den Prüfungen eine gewisse Kontrolle. Enthält die zu prüfende viskose Lösung beispielsweise gröbere Verunreinigungen, die nicht beachtet werden, so zeigt sich dies darin, dass die beiden Halbzeiten nicht übereinstimmen.

Da es technisch nicht möglich ist, alle Viskosimeter genau gleich herzustellen, ist es notwendig, jedes Instrument genau zu eichen. Als Eichflüssigkeit kann irgend eine reine, wohldefinierte Flüssigkeit von mittlerer Viskosität verwendet werden, deren absolute Viskosität genau bekannt ist. Wir verwenden beispielsweise eine Glycerinlösung vom spez. Gew. 1,1681, entsprechend einer absoluten Viskosität von 0,1464 Poise resp. dem reziproken Wert 6,83, welcher als Flüssigkeitszahl oder Fluidität bezeichnet wird. Die Eichung der Viskosimeter geschieht bei genau 20° C; bei gleicher Temperatur werden die praktischen Viskositätsmessungen durchgeführt.

Im Bereich mittlerer Viskositäten berechnet sich die Fluidität sehr einfach nach der Formel:

$$\text{Fluidität} = \frac{\text{Viskosimeterkonstante}}{\text{Ausflusszeit in Sek.}}$$

wobei die Viskosimeterkonstante jene Zahl bedeutet, die mit Hilfe der Standard-glycerinlösung für jedes Viskosimeter ermittelt wurde.

Bei abnormal rasch ausfliessenden Lösungen ist die obige Berechnung allerdings nicht mehr ganz genau, da zufolge Wirbelbildung Störungen im kapillaren Durchfluss auftreten. In diesem Fall tritt noch die sog. kinetische Energiekonstante in die Berechnung, die sich für jedes Viskosimeter leicht bestimmen lässt. Da unsere Versuchsanordnung, wie wir sehen werden, jedoch derart eingestellt ist, dass extrem hohe Ausflussgeschwindigkeiten normalerweise nicht eintreten, kommt man praktisch ohne diesen Korrekturfaktor aus.

Was schliesslich die Konzentration betrifft, bei der wir arbeiten, ist folgendes vorzuschicken: Das Prinzip der viskosimetrischen Messung beruht darauf, dass Lösungen linearmakromolekularer Stoffe schon bei geringen Konzentrationen hohe Viskosität aufweisen, im Gegensatz zu Sphärokolloiden (Glykogen, Albumin, Globulin usw.), die auch bei sehr hohen Polymerisationsgraden niederviskose Lösungen darstellen. Die letzteren gehorchen bis zu relativ hohen Konzentrationen dem *Einsteinschen* respektive *Hagen-Poiseuilleschen* Gesetz. Das anormale Verhalten der Linearkolloide ist auf die langgestreckte Gestalt und die Länge der Moleküle zurückzuführen. Die Viskosität von beispielsweise 1%igen Celluloselösungen schwankt deshalb entsprechend dem Polymerisationsgrad in weiten Grenzen.

Die spezifische Viskosität andererseits steigt nicht proportional mit der Konzentration an, sondern bedeutend rascher, da von bestimmten, schon relativ kleinen Konzentrationen an die Moleküle sich gegenseitig beeinflussen, sich also nicht mehr frei bewegen können. Rückschlüsse auf den Zustand des gelösten Stoffes, z. B. auf den Polymerisationsgrad, können deshalb nur bei sehr starken Verdünnungen gemacht werden, wo die Fadenmoleküle sich noch frei bewegen. Bei entsprechenden Untersuchungen hat sich also die Konzentration dem Polymerisationsgrad anzupassen. Nach *Staudinger* soll die Viskosität der Lösung nicht mehr als 20 % über derjenigen des Lösungsmittels liegen. Man muss hier also den DP zuerst abtasten oder ungefähr kennen. Allgemein kommen 0,1 bis 0,6 %ige Lösungen in Frage.

Nur in diesen hohen Verdünnungen hat das *Hagen-Poiseuillesche* Gesetz, nach welchem $\text{Druck} \times \text{Durchflusszeit}$ konstant sind, Gültigkeit. Für praktische Zwecke erweist sich diese Versuchsanordnung jedoch zu kompliziert und zeitraubend, besonders dann, wenn man es mit vollkommen unbekanntem Cellulosematerial zu tun hat, dessen DP in den weiten Grenzen von ca. 200 bis 2000 schwankt.

In der Praxis wird deshalb aus methodischen Gründen wesentlich vorteilhafter mit Cellusolösungen höherer Konzentration gearbeitet. Hier ist zudem die Viskosität noch in verstärktem Masse abhängig von der Molekülgrösse, anderseits aber machen sich bei höhern Polymerisationsgraden Abweichungen vom *Hagen-Poiseuilleschen* Gesetz bemerkbar. Die Viskosität bedeutet also keine Materialkonstante mehr, sie ist vielmehr weitgehend abhängig von der Art des Viskosimeters. Unter Voraussetzung möglichst gleicher Viskosimeter erhält man aber sehr gute Vergleichswerte.

Man drückt deshalb die Resultate nicht in Polymerisationsgraden aus, sondern einfach als Viskosität resp. reziproke Viskosität, d. h. als Flüssigkeitszahl oder Fluidität. Immerhin ist es praktisch nicht günstig, alle Messungen bei ein und derselben Konzentration durchzuführen, da hochpolymere Cellulosen ausserordentlich lange Ausflusszeiten ergeben würden, niederviskose anderseits derart kurze, dass die Zeitabmessung beim Viskosimetrieren ungenau würde und zudem die kinetische Energiekonstante mit in Rechnung gezogen werden müsste. Als sehr einfache und praktische Lösung ging deshalb die folgende hervor: Bei nativer Cellulose (Baumwolle, Leinen) arbeitet man mit 0,5%igen Cellusolösungen, bei Kunstfasern mit 2%igen Lösungen; dies sind rund 100 mal grössere Konzentrationen, als wie sie *Staudinger* für seine Polymerisationsgradmessungen verwendet. Trotzdem ist aber sehr wenig Versuchsmaterial notwendig; die Einwagen für unsere Viskosimeter bewegen sich in der Gegend von 0,1 g für native Cellulose, 0,4 g für regenerierte Cellulose.

Damit sind wir theoretisch so weit, dass wir an eine praktische Messung gehen können: Die zu prüfende Cellulose wird in der Cuoxamlösung im Viskosimeter selbst gelöst. Die Konstruktion der Viskosimeter gestattet das Einfüllen unter Ausschluss von Luft. Als Rührkörper dient etwas Quecksilber. Unter Bewegung (einspannen der gefüllten Viskosimeter in ein langsam laufendes Rad) geht die Lösung der Cellulose vor sich. Native Cellulose erfordert 8—12 Stunden, regenerierte 1—2 Stunden. Anschliessend wird bei genau 20° C viskosimetriert. Die Fluiditätszahl errechnet sich ganz einfach aus dem Quotienten C/T (C = Viskosimeterkonstante, T = Ausflusszeit).

Die Ausflusszeiten betragen je nach dem Grad des chemischen Abbaus der Cellulose minimal 40 Sek. (ungefähre Ausflusszeit der reinen Cuoxamlösung) bis zu 15—20 Min (ungebleichtes, natives Cellulosematerial). Eine zufolge niedriger Viskosität kurze Ausflusszeit entspricht einer hohen Flüssigkeitszahl und ist gleichbedeutend mit einem starken Molekülabbau.

Hunderte von Reissfestigkeitsbestimmungen an mehr und weniger stark abgebautem Fasermaterial bekannter Flüssigkeitszahl machten es uns im fernern möglich, Relationen aufzustellen zwischen Flüssigkeitszahl und chemisch bedingtem Festigkeitsabfall. Wird also beispielsweise von einem Fasermaterial vor und nach dem Bleichen, Waschen usw. die Fl. Zahl bestimmt, so lässt sich anhand der Relationskurve ohne weiteres feststellen, welchen Festigkeitsabfall das Gewebe durch rein chemische Einflüsse erlitten hat. Ist der auf dem Festigkeits-

messer gemessene Festigkeitsverlust grösser, so muss neben der chemischen Schädigung noch eine rein mechanische eingetreten sein, die aus der Differenz leicht zu berechnen ist. Damit hat man aber die Möglichkeit, chemische Schäden neben mechanischen quantitativ zu bestimmen. Es seien nachfolgend einige Beispiele aus der Praxis angeführt.

1. Beispiel

Chemischer Angriff von Baumwolle durch Javelle-Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Die Gewebe wurden 10 mal während je 15 Min. in einer stehenden Bleichlauge von 0,5 g akt. Chlor/l behandelt, anschliessend gespült und mit Thiosulfat antichlort.

Behandlungs- temperatur	Flüssigkeits- zahl	% Festigkeitsabfall	
		a anhand der Relations- kurve bestimmt	b mit dem Reissfestigkeits- apparat bestimmt
20 ° C	4,5	1,2	1,5
40 ° C	7,9	5,9	5,4
60 ° C	18,5	24,1	25,2
80 ° C	32,0	55,4	54,2

Schlussfolgerung: Bei tiefen Temperaturen ist die *Javelle*-Bleiche ungefährlich, sehr aggressiv hingegen bei höhern Temperaturen. Ein mechanischer Angriff liegt nicht vor, da die Kolonnen a und b praktisch übereinstimmen.

2. Beispiel

Einfluss von Wasch- und Bleichprozessen auf Leinen

Ein Leinengewebe wurde während der Fabrikationsphase sowie nach einer grössern Anzahl von Waschprozessen geprüft.

	Flüssigkeitszahl	% Festigkeitsabfall		
		a anhand der Relationskurve bestimmt (chem. Angriff)	b mit dem Reissfestigkeitsapparat bestimmt (chem. plus mech. Angr.)	c mechanischer Angriff (b minus a)
1. Leinengewebe roh	2,5	—	—	—
2. Leinengewebe gebleicht	7,0	5,0	5,7	0,7
3. Gebl. Gewebe (2) 20 mal gewaschen in einem Maschinen-Kochwaschprozess mit 3 g Soda und 3 g Seife/l	9,2	9,1	13,2	4,1
4. Wie 3, jedoch zusätzlich 1 g Perborat/l	19,3	26,5	32,4	5,9

Schlussfolgerung: Der Perboratzusatz verursachte erhöhten chemischen Angriff. Im Waschprozess erfolgte ausser dem chemischen ein gewisser mechanischer Angriff.

3. Beispiel

Beurteilung eines Wäscheschadens

Ein Tischtuch aus Halbleinen zeigte nach ca. 20 Wäschen sog. Harfenlöcher (Kettfäden intakt, Schussfäden teilweise zerstört).

Flüssigkeitszahl der Kettfäden (Baumwolle)	12,5
Flüssigkeitszahl der Schussfäden (Leinen)	21,3
Flüssigkeitszahl des Saumfadens (Baumwolle)	11,1

Schlussfolgerung: Das Leinenmaterial wurde bereits in der Garnbleiche überbleicht. Wäre der Angriff im Waschprozess erfolgt, so müssten auch die Kett- und Saumfäden entsprechend geschwächt sein. — Die Bestimmung der Festigkeit auf dem Reissfestigkeitsapparat erübrigte sich im vorliegenden Fall.

Die beschriebene Prüfmethode beschränkt sich selbstverständlich nicht auf rein textile Fragen; überall dort, wo es sich um die Bestimmung des Abbaus von Cellulosematerial handelt, ist ihre Anwendung möglich.

Die paar Beispiele mögen jedoch genügen zu zeigen, dass es mit Hilfe einer einfachen Methode möglich ist, viele Fragen abzuklären, die mit den allgemein üblichen Methoden nicht erfasst werden können. Die Bestimmung der Flüssigkeitszahl erfordert zudem sehr wenig Zeit und kann von jedem Laboranten durchgeführt werden, wenn die paar apparativen Einrichtungen zur Verfügung stehen. Ein Vorteil liegt auch darin, dass schon geringe Mengen Versuchsmaterial genügen, nämlich, wie bereits früher erwähnt, je nach Art des Cellulosematerials 0,1 bis 0,4 g. Dass die Prüfmethode auch der industriellen Praxis dienlich sein kann, dürfte daraus hervorgehen, dass unser Laboratorium jährlich ca. 500 Flüssigkeitszahlbestimmungen für eine Reihe von Textilfirmen durchzuführen hat.

Referat von *H. Sollberger*, Neuchâtel, über:

Analyses d'eaux du Lac de Neuchâtel

La ville de Neuchâtel ayant souffert plusieurs fois de disette d'eau a désiré en pomper dans le lac.

Diverses villes suisses utilisent depuis de nombreuses années de l'eau de lac, et dans celui de Neuchâtel, des pompages sont effectués depuis longtemps déjà à Cortaillod, Bevaix et Saint-Aubin sur la rive nord; il y a peu de temps a été inaugurée à Grandson la nouvelle station de pompage d'Yverdon et d'ici peu une même installation sera mise en service à Cudrefin sur la rive sud.

Les eaux de lac étant reconnues depuis longtemps aptes à l'alimentation humaine, surtout après épuration physique ou chimique, il nous a paru intéressant de chercher à connaître quelques-unes des propriétés de l'eau du lac de Neuchâtel, aussi bien pour pouvoir renseigner le service des Eaux de la Ville de Neuchâtel que pour contribuer, dans une très modeste mesure, à l'avancement de la limnologie suisse.

Les données chimiques et bactériologiques précises concernant l'eau du lac de Neuchâtel sont rares. Quoique de nombreux travaux sur le lac aient été publiés dans diverses revues, les résultats obtenus concernent essentiellement la zoologie, la botanique et la thermique du lac. Les notions chimiques et bactériologiques réunies jusqu'à ce jour ont été peu nombreuses et fragmentaires.

L'endroit du futur pompage a été choisi pour des raisons techniques et financières surtout, devant la partie ouest de la ville, à 700 m. environ au sud-sud-est de l'embouchure du Seyon, soit à une distance de 475 m. du rivage, par 40 m. de profondeur et à un endroit où le fond se trouve à 53 m. environ de la surface.

Les prélèvements ont été exécutés tous les mois, dès mars 1944, sauf de mai à juillet de chaque année durant la poussée du plancton où des échantillons ont été pris plus fréquemment. Grâce à un bateau de la Compagnie de Navigation frété par le service des Eaux de la ville, nous avons pu exécuter tous les sondages voulus à l'endroit du futur pompage, quels qu'aient été le temps et l'agitation du lac.

Les prélèvements en vue de l'analyse bactériologique ont été effectués au moyen de ballons en verre, scellés, à vide partiel, descendus et remplis à la profondeur voulue au moyen de l'appareil décrit par *Jeanprêtre* dans les Trav. chim. alim. 1, 169 (1910).

Pour l'analyse chimique de l'eau, c'est l'appareil à prélèvements de la maison *Friedinger* de Lucerne qui a été utilisé à notre entière satisfaction.

Enfin, pour l'analyse planctonique, 1 m³ d'eau a été prélevé à 40 m. de profondeur au moyen d'une pompe à moteur installée sur le bateau et a passé à travers un filtre à plancton immédiatement à la sortie du tuyau d'aspiration.

Simultanément, diverses mesures physiques (température, transparence, etc.) ont été faites pour compléter les données météorologiques de l'Observatoire relevées à chaque expédition.

Les analyses chimiques et bactériologiques ont toutes été exécutées selon les prescriptions du Manuel¹⁾, en général au laboratoire, sauf pour le cas des gaz dissous qui ont été dosés à bord du bateau.

Voici quelques-unes des observations que nous avons pu faire au cours de cette campagne:

Durant les premiers mois, les analyses chimiques ont été faites sur des échantillons prélevés de 10 en 10 m. depuis la surface; les résultats obtenus ayant été peu variables entre eux lors de chaque expédition, il nous a été possible, pour restreindre la durée des opérations, de procéder dorénavant à la seule analyse chimique de l'eau prise à 40 m. Toutefois, et pour plus de sécurité dans l'appréciation de la qualité de l'eau, les analyses bactériologiques ont continué à être effectuées chaque fois sur des échantillons provenant simultanément de 10, 20, 30 et 40 m. de profondeur.

L'idée nous est venue de comparer les résultats des déterminations du nombre de colonies microbiennes sur les échantillons prélevés simultanément avec l'appareil *Jeanprêtre* et avec la bouteille de *Friedinger*. Nous avons pu constater que le nombre de colonies obtenues par culture sur gélatine en 5 jours, et pour autant que ce nombre ait été inférieur à 100 par cm³ d'eau, ne différait pas beaucoup, que l'échantillon provienne du ballon en verre ou de la bouteille d'acier. Par contre, pour des nombres de colonies supérieurs à 100 par cm³, la bouteille de *Friedinger* a conduit aux résultats les plus forts. Lors de prélèvements simultanés à diverses profondeurs en eau partout fortement souillée, les variations du nombre de colonies avec la profondeur ont été également plus grandes avec l'appareil *Friedinger* qu'avec l'appareil *Jeanprêtre*.

Nous n'avons, en conséquence, et pour ne pas nuire à nos recherches, conservé que les résultats obtenus au moyen de l'appareil imaginé et construit par l'ancien chimiste cantonal de Neuchâtel²⁾. Nous restons, cependant, persuadés que l'on peut, lorsque la rapidité du travail ou la limitation du matériel à transporter l'exige, utiliser pour l'analyse bactériologique d'eau pas trop souillée, les échantillons prélevés en profondeur au moyen de la bouteille de *Friedinger*.

D'une manière générale, les chiffres obtenus en 1945 concordent assez bien avec ceux de 1944, et nous prévoyons que les travaux en cours confirmeront, jusqu'à la fin de l'hiver prochain, ces résultats.

Pour plus de clarté, les graphiques se rapportant à nos mesures ont été répartis en 4 tableaux, le premier relatif aux données physiques, le second et le troisième se rapportant aux analyses chimiques, et le quatrième spécialement réservé aux résultats biologiques. Sur les quatre ont été reportées, comme points de repère, les courbes du niveau du lac et de la température à 40 m.*)

Au moyen des courbes relatives à nos mesures, on peut se rendre compte que la température au point de prélèvement a varié, suivant la profondeur, comme il fallait s'y attendre (Tableau 1): Nous n'avons pu constater la présence

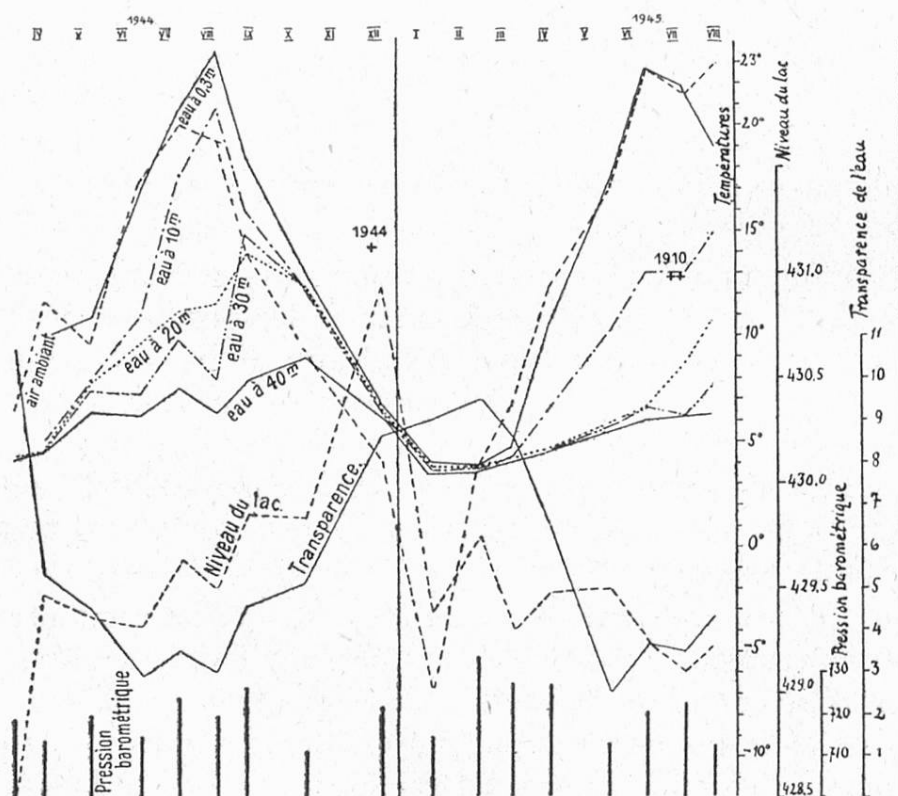


Tableau 1

Températures ; pression barométrique ; transparence ; niveau du lac

* Les niveaux maxima atteints par le lac lors des crues de 1910 et de 1944 sont figurés par les signes: + et ++ respectivement. Les pressions barométriques sont reportées pour mémoire seulement.

d'un saut thermique que durant les mois de mai, juillet et août des deux années, et en septembre 1944 et mai 1945 le phénomène de l'inversion thermique explicable par une circulation lamellaire en retour et plus profonde d'eaux primitivement voisines de la surface et plus chaudes. Quoi qu'il en soit, les températures observées à 40 m.: maximum $8,9^{\circ}$, minimum $3,6^{\circ}$, moyenne $5,8^{\circ}$, font de l'eau qui sera pompée et qui se réchauffera nécessairement dans les installations, une eau à température acceptable pour la consommation.

Les valeurs obtenues pour les résidus d'évaporation et de calcination, de même que les duretés totale, temporaire et permanente, n'accusent pas de variation caractéristique ou spécialement intéressante (Tableau 2).

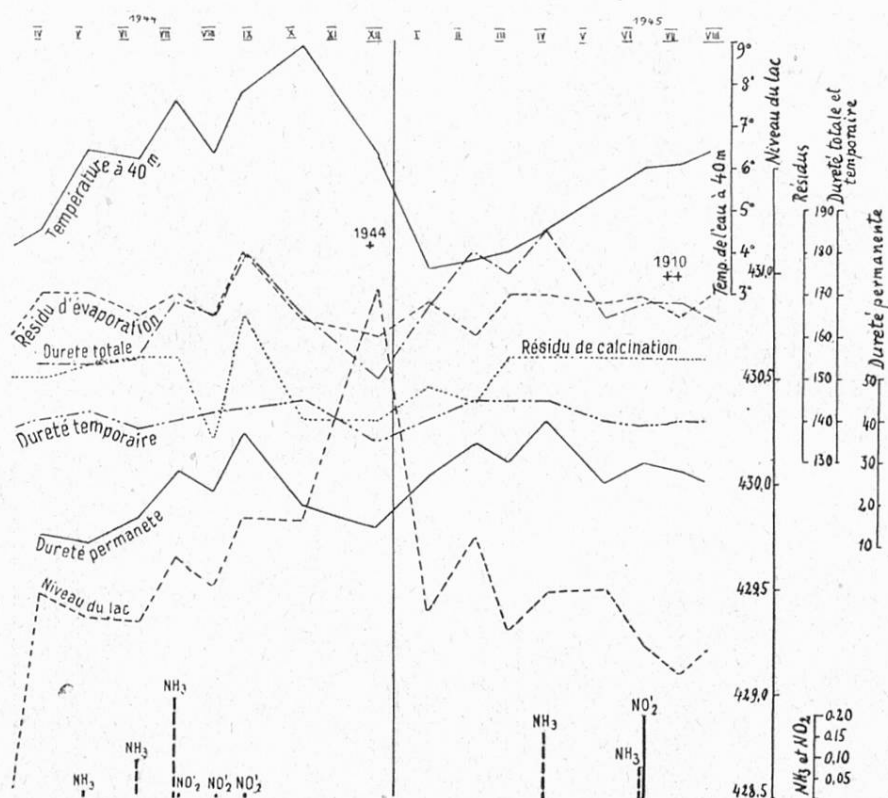


Tableau 2

Température à 40 m.; résidus d'évaporation et de calcination; duretés; ammoniaque libre; azotites; niveau du lac

L'ammoniaque libre et les azotites ont, dans nos recherches, un caractère presque sporadique. Nous avons obtenu, pour l'ammoniaque libre, des valeurs ne dépassant pas $0,38 \text{ mg NH}_3/\text{L}$, avec une moyenne de $0,10 \text{ mg NH}_3/\text{L}$. La teneur en azotites a été, en moyenne, de quelques traces et n'a jamais dépassé $0,8 \text{ mg NO}_2/\text{L}$. Nous avons essayé de trouver une relation entre ces apparitions d'ammoniaque libre et d'azotites d'une part et la température d'autre part: en 1944, comme en 1945, la présence de ces deux constituants s'est manifestée lors de la plus forte augmentation de température de l'eau profonde. En comparant

les quantités dosées à 40 m. avec celles titrées dans l'eau située au même endroit mais immédiatement au-dessus du fond (Tableau 4), nous pensons que la présence d'ammoniaque et d'azotites peut être attribuée à une remontée d'eau de fond, tout spécialement sous l'effet de la température. Enfin, à une exception près, cette présence d'ammoniaque et d'azotites correspond à l'abaissement de la teneur en oxygène dissous, les eaux de fond étant également appauvries en oxygène par rapport aux eaux de surface.

Nous n'avons, jusqu'ici, jamais pu déceler la présence d'azotates, ni de gaz carbonique agressif pour la chaux. La teneur en gaz carbonique libre s'est révélée remarquablement constante (Tableau 3): elle a oscillé presque continuellement entre 4,4 et 5,5 mg CO₂/L.

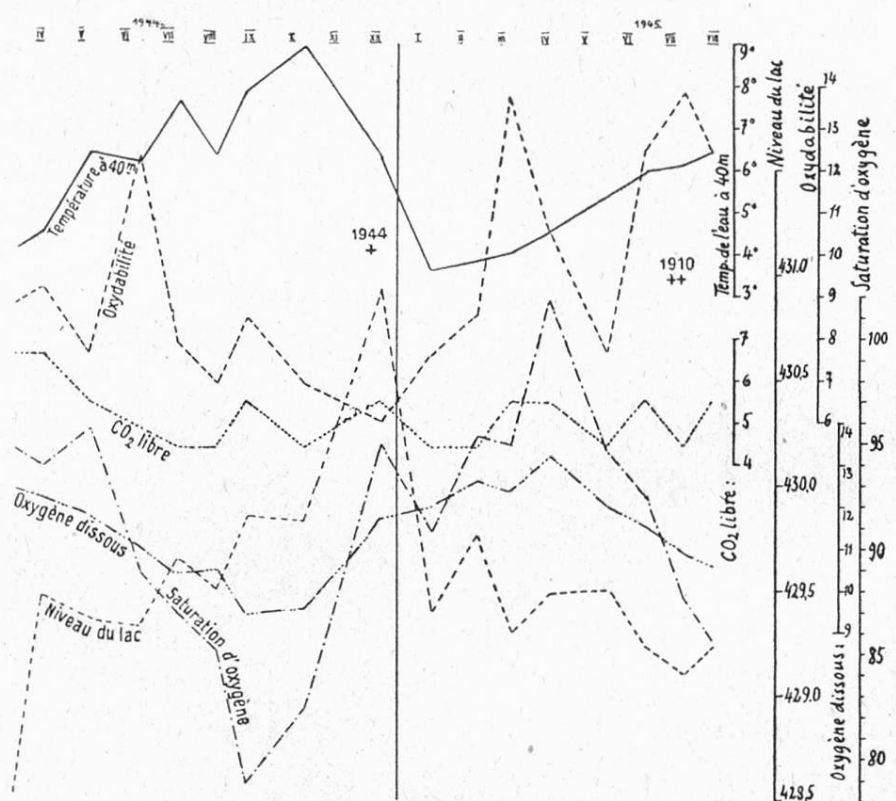


Tableau 3

Température à 40 m.; oxydabilité; gaz carbonique libre; oxygène dissous; saturation d'oxygène; niveau du lac

Les matières oxydables par MnO₄K accusent une teneur peu supérieure au maximum admis par le Manuel en ce qui concerne les eaux de source, et cela, bien que les prélèvements aient été effectués à une distance relativement faible de la ville. La sédimentation des matières fécales est donc rapide même à peu de distance d'un grand nombre d'égouts disposés de part et d'autre de l'endroit de prélèvement et tout le long du rivage.

Tableau 4

Composition moyenne de l'eau de fond à l'endroit du futur pompage
(profondeur: 52 m.)

Résidu d'évaporation	180	mg/L
Résidu de calcination	155	mg/L
Dureté totale	205	mg CO ₃ Ca/L
Dureté temporaire	145	mg CO ₃ Ca/L
Dureté permanente	60	mg CO ₃ Ca/L
Oxydabilité par MnO ₄ K	21,5	mg MnO ₄ K/L
Ammoniaque libre	0,70	mg NH ₃ /L
Azotites	1,0	mg NO ₂ /L
Azotates	0	

La saturation en oxygène a été en moyenne de 91,8 ‰ (elle n'a jamais été inférieure à 78,8 ‰ ni supérieure à 101,8 ‰) et nous avons pu, en la comparant aux valeurs obtenues par *Waser*³⁾ pour le lac de Zurich, constater qu'à des profondeurs correspondantes les deux lacs se comportent de manière semblable.

En ce qui concerne la quantité de microbes contenus dans l'eau à 40 m., les résultats peuvent s'inscrire sur une courbe d'allure désordonnée (Tableau 5); si

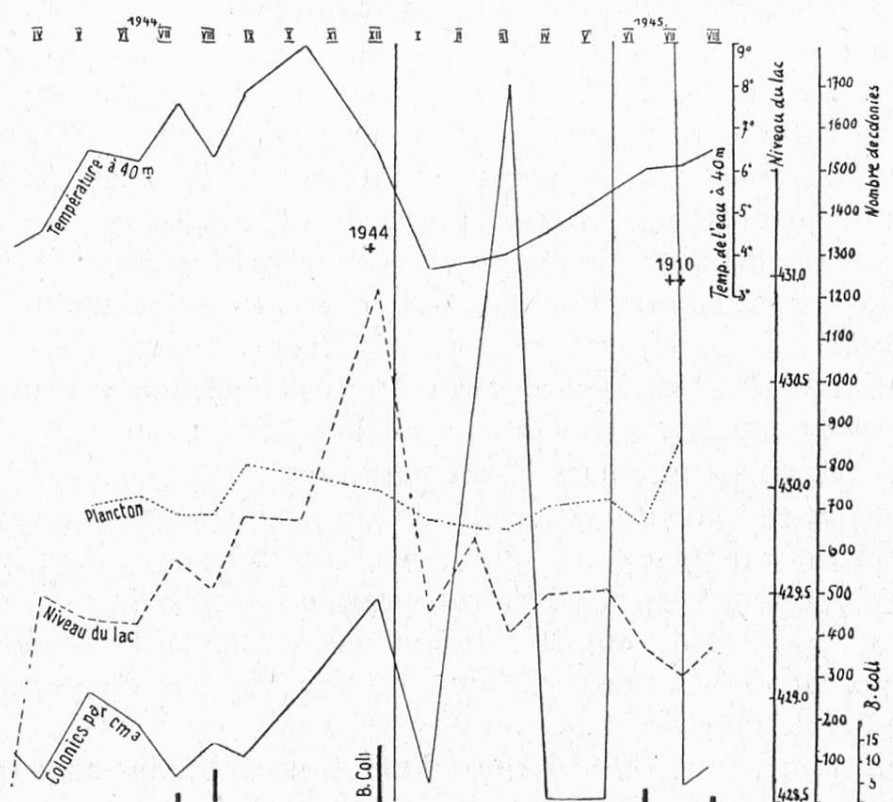


Tableau 5

Température à 40 m.; plancton; colonies; Bacterium Coli; niveau du lac

le nombre total de colonies observées après 5 jours de culture a oscillé très souvent autour de 200 à 300 (moyenne 285), il n'a dépassé que quelquefois le millier, mais a été aussi de l'ordre de quelques unités.

Comme on peut s'en rendre compte par ce même tableau, les cas où la présence de *Bacterium Coli* a pu être déterminée sont en nombre très restreint et les quantités de ce bacille apparaissant après 5 jours de culture restent inférieures à 15 colonies par cm^3 .

La teneur totale en plancton a suivi aussi, quoique de manière atténuée, les variations de la température: il n'y a donc rien de spécial à signaler dans ce cas.

Comparativement à l'eau des sources des gorges de l'Areuse alimentant actuellement la ville de Neuchâtel, l'eau du lac est plus douce; elle contient peu de matières oxydables de plus que l'eau du réseau actuel, approximativement la même quantité d'oxygène dissous, et des microbes en quantité qu'on ne peut qualifier d'exagérée pour une eau de lac. C'est ce qui apparaît d'ailleurs sur le Tableau 6 qui groupe les maxima, minima et moyennes de nos mesures en regard des chiffres relatifs à la composition de l'eau du réseau de distribution actuel.

Les fortes crues, causes des inondations de l'hiver 1944, ont laissé apparaître que, malgré des conditions exceptionnelles, et un brassage considérable dû à un apport anormal d'eaux de toutes provenances (ruissellements abondants, refoulement de l'eau de la Thièle, etc.), la composition de l'eau devant Neuchâtel n'a, pour ainsi dire, pas été influencée. Cela est explicable par le fait que la masse du lac est grande (14 km^3 environ) et que cette masse se comporte pratiquement comme si elle était inerte. De plus, le rivage ne présente pas, à l'endroit des prélèvements, des golfes où des masses d'eau de compositions très diverses pourraient s'accumuler: au contraire, la configuration sous-lacustre locale ressemble plutôt à un glacis propice au libre passage des courants.

Les résultats obtenus lors de nos sondages ont permis de vérifier l'existence de courants sous-lacustres non négligeables et, le plus souvent, de sens opposé au vent. L'existence de ces courants avait d'ailleurs été pressentie lors de certaines observations faites sur la dérive des filets des pêcheurs. Dans le cas présent, nous avons pu constater, en confrontant la direction du vent les jours précédant les prélèvements d'une part, et les variations de température, de l'oxydabilité, de la teneur en ammoniacque et en azotites, ainsi que celle du nombre de colonies microbiennes d'autre part, que le vent du sud-ouest, bien que soufflant du point de prélèvement vers la ville, transporte en profondeur de l'eau chargée de déjections urbaines, influant très faiblement cependant la composition de l'eau, tandis que la bise du nord-est, au contraire, ramène de l'eau plus propre sans modification sensible de la composition de l'eau.

Comme on a pu le voir, les résultats analytiques obtenus sont tels que cette eau de lac pourrait, pendant une bonne partie de l'année tout au moins, être utilisée telle quelle, l'épuration artificielle n'intervenant que pour renforcer la sécurité de l'installation.

Tableau 6
Récapitulation des résultats obtenus en 1944 / 1945

	Lac			Réseau	
	Min.	Moy.	Max.	Moy.	
Température ambiante	— 7,0		22,7		° C
Transparence	1,95		10,7		mètres
Température à 0,3 m.	3,8	14,6	23,5		° C
Température à 10 m.	3,6	10,7	20,8		° C
Température à 20 m.	3,6	8,3	14,0		° C
Température à 30 m.	3,6	6,6	14,8		° C
Température à 40 m.	3,6	5,8	8,9		° C
Niveau du lac (côte féd.)	428,55		430,94		
Résidu d'évaporation	160	168	180	204	mg/L
Résidu de calcination	135	153	165	200	mg/L
Dureté totale	150	166	185	199	mg CO ₃ Ca/L
Dureté temporaire	118	139	145	185	mg CO ₃ Ca/L
Dureté permanente	10	26	47	14	mg CO ₃ Ca/L
Oxydabilité par MnO ₄ K	6,0	9,4	17,0	4,9	mg MnO ₄ K/L
Ammoniaque libre	0	0,10	0,38	0,08	mg NH ₃ /L
Azotites	0	traces	0,8	0	mg NO ₂ '/L
Azotates	0	0	0	0	mg NO ₃ '/L
Gaz carbonique libre	4,4	5,2	8,2	12,6	mg/L
CO ₂ agressif pour CaO	0	0	0	2,2	mg/L
Oxygène dissous	9,4	11,5	13,2	11,3	mg/L
Saturation d'oxygène	78,8	91,8	101,8	95,5	‰
Colonies par cm ³ (en 5 jours)		285		3	

Par «réseau», il faut entendre: Eau du réseau actuel de distribution, purifiée par le chlore.

Il nous a donc paru intéressant de signaler déjà maintenant que, dans les conditions où elle a été examinée, l'eau du lac de Neuchâtel ne diffère, quant à sa composition, que peu de celle d'autres lacs suisses déjà étudiés, et nous prévoyons que des résultats ultérieurs confirmeront cette manière de voir.

Littérature

- 1) Manuel suisse des denrées aliment., éd. franç. IV. p. 198—227.
- 2) Ces Trav. **1**, 169 (1910).
- 3) *Waser und Blöchliger*, Untersuchung des Zürichsees, 1936—38.

Referat von Dr. P. Urech, Neuhausen, über:

Die kolorimetrische Bestimmung des Magnesiums

Für den Vortragenden bestand die Problemstellung in der Ausarbeitung eines analytischen Verfahrens zur schnellen und genauen Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen. Es sollte die bisher übliche Methode der gravimetrischen Bestimmung des Mg durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat und Wägung als Pyrophosphat durch eine moderne Schnellmethode abgelöst werden.

Wie schon vor 2 Jahren in Freiburg mitgeteilt wurde, werden von der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft namentlich 3 physikalisch-chemische Verfahren entwickelt und gefördert, nämlich:

Spektrographie, Kolorimetrie und Polarographie.

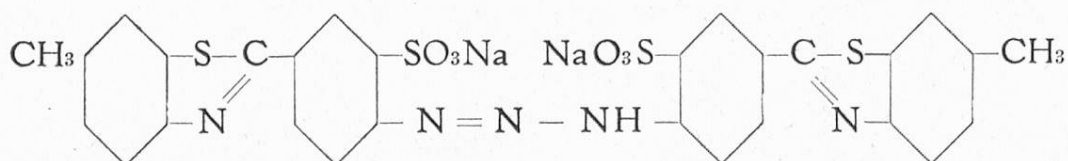
Die *Spektrographie* findet bis heute fast ausschliesslich Anwendung für die Analyse von Roh-Umschmelz-Aluminium und Legierungen. Man arbeitet mit festen Elektroden, d. h. Stäbchen. Im Falle Magnesium wurden bis dato keine befriedigenden Resultate erhalten. Die Reproduzierbarkeit lässt zu wünschen übrig. Es gibt viel Ausreisser. Es ist dies wahrscheinlich auf die leichte Verdampfbarkeit des Mg zurückzuführen.

Die *Polarographie* scheidet von vornherein aus, weil das Magnesium zu den polarographisch nicht wirksamen Elementen gehört.

Wir versuchten schliesslich, das Magnesium mit Hilfe der *Kolorimetrie* zu bestimmen, obschon Farbreaktionen des Mg nicht bekannt und theoretisch auch nicht zu erwarten sind.

Beim Prüfen des Verhaltens verschiedener Farbstoffe zu Mg beobachtet man, dass dasselbe als Metallhydroxyd eine ausserordentliche Adsorptionsfähigkeit für organische Farbstoffe besitzt. Soll diese Erscheinung für kolorimetrische Zwecke Bedeutung haben, so ist es erforderlich, dass bei Eintreten der Adsorption sich eine Farbänderung einstellt. Dieser Forderung entsprechen einige Diazofarbstoffe. Der Vorgang ist so empfindlich, dass durch solche Farbänderung die Gegenwart kleinster Mengen Magnesium in einer Lösung bestimmt werden kann.

Kolthoff hat zuerst vorgeschlagen, geringe Spuren Mg mittelst *Titangelb*, dem Na-salz der Methylbenzolphthiazol (1,3) 4,4-Diazoaminobenzol (2,2) disulfosäure:



zu bestimmen.

Wird Magnesiumhydroxyd in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Titan- gelb gefällt, so wird der Farbstoff oberflächlich mit himbeerroter Farbe adsorbiert. Für eine genaue kolorimetrische Auswertung ist die Reaktion nicht ohne weiteres zu verwerten, weil die Lösungen durch ausgeschiedenes Magnesiumhydroxyd mehr oder weniger getrübt werden.

Urbach umging diese Schwierigkeiten, indem er der Mg-Lösung ein Schutzkolloid zusetzte, um das Ausflocken zu verhindern. Auf diesem Weg haben *Kreibisch* und *Bäumler* eine Methode zur Bestimmung des Mg in Aluminiumlegierungen bekanntgegeben. Die Methode ist jedoch nach unserer Erfahrung nicht sorgfältig genug ausgearbeitet und kann nicht ohne weiteres verwendet werden.

Die grundlegenden Verhältnisse bei der Kolorimetrie mittelst Titangelb, wie überhaupt die Verwendung organischer Farbstoffe, weichen insofern von den klassischen Methoden mit anorg. Farbstoffen ab, als hier stets neben dem sog. Farblack auch ein Farbstoff zugegen ist. Da Farblack und Farbstoff verschieden gefärbt sind, resultiert eine Mischfarbe, die gemessen wird. Es ist selbstverständlich, dass unter diesen Verhältnissen nur mit Hilfe eines optisch einwandfreien Gerätes gemessen werden kann. Dazu eignet sich das *Zeiss'sche* Photometer nach *Pulfrich*, doch stehen heute auch photoelektrische Geräte zur Verfügung, die in ihrer Empfindlichkeit den meisten Ansprüchen genügen dürften. Es sind dies das lichtelektrische Kolorimeter von *B. Lange* und das Spektralphotometer von Prof. Dr. *G. Kortüm*, Tübingen. Auch in England und USA werden ähnliche Apparate gebaut und kommen in den Handel.

Ein sehr wichtiger Faktor für die einwandfreie photometrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb ist das genaue Einhalten einer *bestimmten Temperatur*. Schon beim Zusammengiessen der verschiedenen Lösungen muss darauf geachtet werden, dass alle Flüssigkeiten konstante Temperatur haben. Als günstigste Arbeitstemperatur erwiesen sich 20° C. Der Einfluss der Temperatur auf die Extinktionswerte geht aus Abb. 1 hervor.

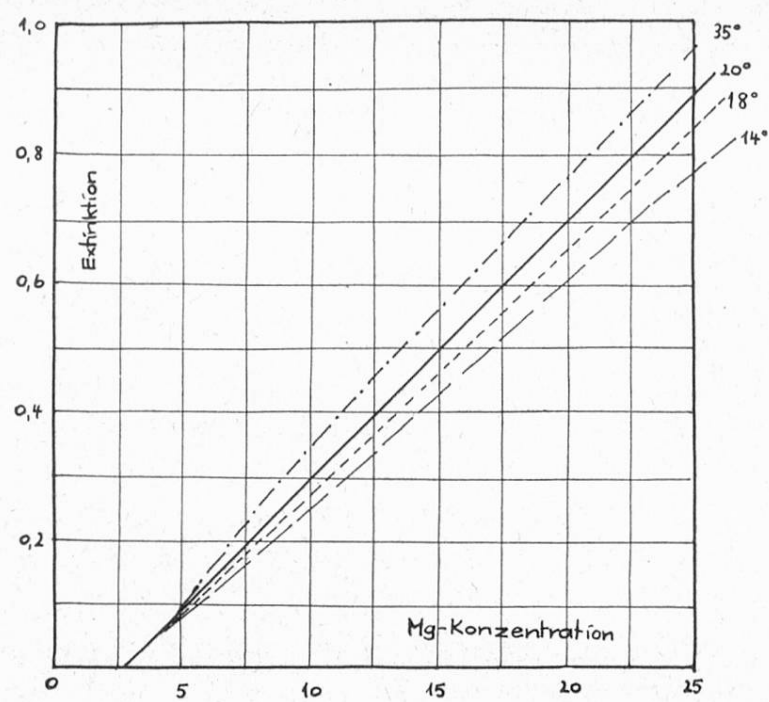


Abb. 1

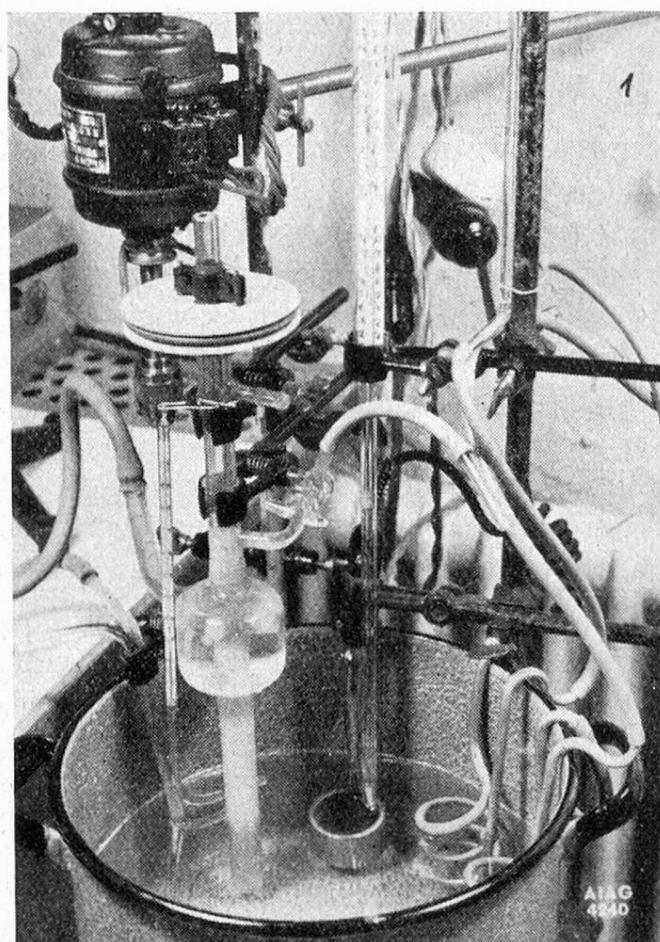


Abb. 2

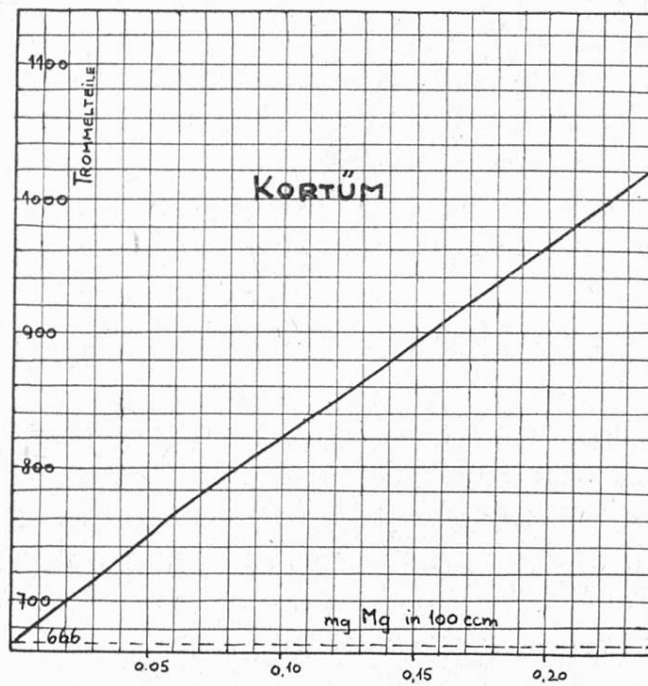


Abb. 3

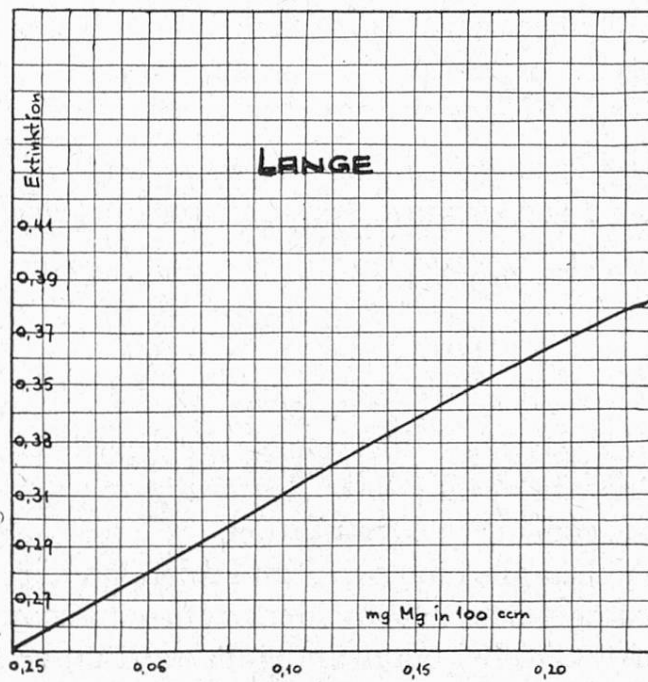


Abb. 4

Um die Forderung einer konstanten Temperatur zu erfüllen, haben wir uns selbst einen Thermostaten gebaut, wie aus Abb. 2 ersichtlich. Er besteht aus einem 12 Liter Emailgefäß für das Thermostatenwasser. Für die Heizung des Wassers dient ein 600 W Tauchsieder, der mit einem Regulierthermometer verbunden mit Schaltschutz ein- und ausgeschaltet wird. Zur Kühlung des Wassers dienen 1 oder 2 Kühlschlangen aus Aluminium, die von Leitungswasser durchflossen werden. Zum Umwälzen des Thermostatenwassers benutzen wir eine Jenaer Umlaufpumpe aus Glas. Die Temperaturschwankungen betragen $\pm 0,1^{\circ}$ Celsius.

Für die Bestimmung des Magnesiums mittelst Titangelb ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

Einen aliquoten Teil der Mg-haltigen Lösung ($\text{pH} = 5-10$) versetzt man in einem Messkölbchen von 100 cm^3 Inhalt mit 10 cm^3 0,05 %iger Titangelblösung. Dazu kommen 10 cm^3 1 %ige Stärkelösung (Stärke nach *Zulkowsky*), worauf man auf 50 cm^3 verdünnt. Dann lässt man unter Umschütteln 8 cm^3 2n NaOH zufließen und füllt zur Marke auf, mit dest. Wasser. Arbeitstemperatur 20°C . Photometrierung nach 30 Min.

Eichkurven wurden für das Photometer von *Kortüm* und dasjenige von *Lange* aufgestellt. Diese sind aus Abbildung 3 und 4 ersichtlich. Sie zeigen einen konstanten gradlinigen Anstieg und erfüllen somit die Forderung an eine gute Eichkurve.

Auf diese Weise haben wir Magnesium bis zu einer Konzentration von $250 \gamma / 100 \text{ cm}^3$ bestimmt. Bei höheren Konzentrationen treten Störungen auf. Andererseits konnten wir das Magnesium hinunter zu

$10 \gamma / 100 \text{ cm}^3$ mit dem *Lange*- und
 $5 \gamma / 100 \text{ cm}^3$ mit dem *Kortüm*-Photometer

bestimmen.

Den Abschluss der Tagung bildet eine prächtige Seefahrt nach Capolago mit Extraschiff, das uns von der Tessiner Regierung zur Verfügung gestellt worden ist. Nach einer ausgedehnten Degustation in den «Cantine di Mendrisio», als Gäste der Fratelli Valsangiacomo, wird im Freien, an der herrlichen Tessiner-sonne, das allseitig wohlgeschätzte Abschiedsmahl eingenommen; letzte Trinksprüche werden getauscht, wobei unter anderem auch unser erster ausländischer Gast nach dem Krieg, Herr Prof. *R. Casares* aus Madrid, seine grosse Sympathie den schweizerischen Kollegen gegenüber zum Ausdruck bringt. Aus den Worten aller Sprechenden klingt die grosse Befriedigung über die soeben zu Ende gegangene 57. Jahresversammlung.

Der Aktuar: *E. Jaag*