

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	38 (1947)
<b>Heft:</b>	2-3
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die 58. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 20. und 21. September 1946 in Solothurn = Compte-rendu de la 58 Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 20 et 21 septembre 1946 à Soleure

#### 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  
LEBENSMITTELUNTERRICHTUNG 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. 15.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 2.75  
Suisse fr. 15.— par année. Prix des fascicules fr. 2.75

---

BAND XXXVIII

1947

HEFT 2/3

---

**Bericht über die 58. Jahresversammlung  
der Schweizerischen Gesellschaft  
für analytische und angewandte Chemie**

am 20. und 21. September 1946 in Solothurn

**Compte-rendu de la 58<sup>e</sup> Assemblée annuelle  
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

les 20 et 21 septembre 1946 à Soleure

*Teilnehmer – Participants*

*A. Gäste — Invités*

Regierungsrat O. Stampfli, Solothurn	Prof. Dr. H. Krombach,
Stadtammann Dr. P. Haefelin, Solothurn	Inst. Grand-Ducal de Luxembourg
Bürgerammann Dr. E. Moll, Solothurn	Prof. Dr. A. Willems,
Oberförster E. Burki, Solothurn	Inst. Grand-Ducal de Luxembourg
Prof. Dr. H. Goldstein, Präsident der Schweiz. Chem. Ges., Lausanne	Herr und Frau E. Adam, Solothurn W. Ammann, Grenchen

E. Berger, Dielsdorf  
H. Bucher, Attisholz  
G. Burkhardt, Attisholz  
F. Christen, Dielsdorf  
E. Frey, Basel  
F. Gerber, Bern  
K. Huber, Basel-Pratteln  
A. Hüni, Brugg S.B.S.

R. Lehner, Attisholz  
A. Loosli, Thun  
H. Siegfried, Zürich  
A. Schnyder, Solothurn  
E. Schütz, Attisholz  
G. Viollier, Basel  
G. Zimmermann, Zürich

*B. Einzelmitglieder — Membres individuels*

F. Achermann, Neuchâtel  
F. Adam, Luzern  
O. Allemann, Genève  
E. Arbenz, Bern  
F. Bachmann, Zürich-Oerlikon  
P. Balavoine, Genève  
M. Betschart, Brunnen  
G. Bonifazi, Lausanne  
M. Bornand, Lausanne  
E. Briner, Genève  
E. Briquet, Genève  
A. Bürgin, Bern  
E. Bürgin, Schaffhausen  
R. Burkard, Zürich  
Ph. Clottu, Neuchâtel  
E. Crasemann, Zürich  
L. Deshusses, Genève  
K. Escher, Kemptthal  
Th. von Fellenberg, Bern  
H. Forster, Zürich  
E. Frei, Zürich  
J. Geering, Zürich-Oerlikon  
L. Geret, Rorschach  
E. Gerhard, Liestal  
F. Gisiger, Basel  
L. Gisiger, Liebefeld-Bern  
R. Grand, Aarau  
F. von Grünigen, Liebefeld-Bern  
H. Hadorn, Bern  
P. Haller, Bern  
W. Hauschild, Solothurn  
E. Helberg, Zürich  
O. Högl, Bern

H. Hostettler, Liebefeld-Bern  
K. Hüni, Liebefeld-Bern  
J. Hux, Zug  
E. Jaag, Biel  
R. Jahn, Bern  
H. Jucker, Zürich  
E. Junker, Zürich  
F. Kägi, Liebefeld-Bern  
F. Kauffungen, Solothurn  
A. Knapp, Bern  
F. Kutter, Zürich  
H. Lahrmann, Zürich  
R. de Landerset, Fribourg  
J. Lutz, Flawil  
E. Märki, Zürich  
G. Meyer, Lenzburg  
H. Mohler, Zürich  
E. Moor, Liebefeld-Bern  
M. Morgenthaler, Vevey  
C. Mosca, Chur  
E. Müller, Schaffhausen  
M. Obrecht, Neukirch-Egnach  
H. Pallmann, Zürich  
Ch. Perriard, Sion  
U. Pfenninger, Zürich-Oerlikon  
M. Potterat, Bern  
J. Pritzker, Basel  
F. Richard, Zürich  
W. Ritter, Liebefeld-Bern  
H. Schellenberg, Steinebrunn/Thg.  
C. Schenk, Thun  
A. Schmal, Zürich  
W. Schoch, Liebefeld-Bern

E. Schüpbach, Steffisburg	J. Venetz, Sion
A. Schürch, Zürich	R. Viollier, Basel
A. Seebach, Zürich	H. Vogel, Glarus
R. Senglet, Zofingen	F. von Weber, Bern
J. Stalé, Lausanne	U. Weidmann, Liebefeld-Bern
M. Staub, Zürich	G. Wick, Gümligen
A. Stettbacher, Zürich-Oerlikon	A. Widmer, Zürich
M. Streuli, Basel	E. Wieser, St.Gallen
J. Terrier, Genève	K. Wiss, Aarau
A. Torricelli, Bern	C. Zäch, Wädenswil
E. Truninger, Bern	E. Zolliker, Kempttal
P. Urech, Neuhausen	M. Zürcher, Zürich
G. Vegezzi, Bern	A. Züst, Luzern

### *C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs*

Bell AG., H. Wyttensbach, Basel  
 Berneralpen Milchgesellschaft, A. Jaton, Stalden i. E.  
 Ciba AG., H. Egli, W. Eppenberger, Basel; P. Kohler, Monthey  
 Chocolats Camille Bloch S.A., A. Weil, Courtelary  
 Chocolat Suchard S.A., Ph. Sjöstedt, O. Schetty, Neuchâtel  
 Geigy AG., R. Meyer, R. Wiesmann, Basel  
 Gelatinefabrik Winterthur, A. Collet, Winterthur  
 F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., M. Kubli, Basel  
 Unipektin AG., Zürich, F. Häusermann, Aarau

### **1. Sitzung**

Freitag, den 20. September 1946, 14.10 Uhr  
 im Kantonsratsaal

Die von Kollege Dr. *W. Bissegger* sorgfältig vorbereitete Jahresversammlung weist wiederum die stattliche Teilnehmerzahl von über 100 Mitgliedern auf. Der Präsident, Dr. *R. Viollier*, begrüßt die Anwesenden mit folgenden Worten:

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

Après un an de rétablissement et de travail dans une atmosphère de paix relative, nous voici de nouveau réunis pour échanger des idées et renouer des liens d'amitié dans la jolie ville de Soleure, dont nous avons déjà été deux fois les hôtes en septembre 1890 et en mai 1919. — Je vous y souhaite la plus cordiale

bienvenue et vous remercie d'avoir répondu à notre appel en plus grand nombre encore qu'à l'occasion de l'assemblée de Lugano.

Nous sommes tout particulièrement heureux de saluer ici parmi nos invités deux représentants du Grand-duché de Luxembourg, Monsieur le Professeur *Willem*s et Monsieur le Dr. *Krombach*, et nous les remercions d'avoir bien voulu se rendre à notre invitation. Leur présence à notre assemblée est un gage de réussite pour la mission que s'est donnée la Suisse de reprendre les relations internationales aussi bien dans le domaine scientifique que sur le plan économique et ceci avant tout avec les petits pays qui ont été si durement éprouvés par la guerre et qui, comme elle, sont petits par leur territoire, mais grands pourtant par leur tradition et leur esprit.

Je remercie aussi chaleureusement nos amis et nos membres, qui ont bien voulu contribuer par l'apport de leurs conférences ou de leurs communications au succès scientifique de nos deux journées, et tout spécialement les jeunes collègues de Romandie qui nous ont mis à même de composer un programme dans lequel notre deuxième langue nationale est représentée de façon assez digne de l'ancienne résidence de l'ambassadeur du roi de France.

Comme notre programme est un peu chargé, et que les multiples attraits de la cité de l'Aar nous invitent à profiter après la séance de quelques instants de liberté, je n'allongerai pas ce préambule et je donne immédiatement la parole à M. le Docteur *Georges Violier* pour sa conférence:

### **Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung der Proteine**

Wenn ich als Arzt zu Ihnen über die physikalisch-chemische Charakterisierung der Proteine spreche, so geschieht dies vor allem aus dem Grunde, weil auf diesem Gebiet Mediziner und Biologen an der Zusammenarbeit mit Chemikern und Physikern ein grosses Interesse haben. Vielleicht darf hier daran erinnert werden, dass die ersten physikalisch-chemischen Untersuchungen der Eiweisskörper durch Ärzte ausgeführt wurden. In den letzten 20 Jahren wurden aber unsere Kenntnisse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Eiweisskörper durch zahlreiche bahnbrechende Arbeiten von Chemikern und Physikern in entscheidender Weise gefördert. Das eigentliche Ziel der Eiweisschemie: die restlose Aufklärung der Molekülstruktur, liegt noch in weiter Ferne. Doch haben die bisher gewonnenen Erkenntnisse einen Stand erreicht, in dem zahlreiche biologische Probleme neubearbeitet werden können. Der weitere Fortschritt auf diesem Gebiet hängt von der planmässigen Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden durch möglichst viele Beobachter ab.

Diejenigen Verfahren, welche zur Charakterisierung der Proteine immer häufiger gebraucht werden, benützen äussere Kraftfelder, die man entweder mit

Hilfe der Zentrifugalkraft oder mittels des elektischen Stromes erzeugt und auf Proteinlösungen einwirken lässt. Unter diesen Methoden erwiesen sich die Ultrazentrifugierung und die Elektrophorese deshalb als besonders wertvoll, weil die zu diesen Apparaten entwickelten optischen Systeme 1. die Homogenität einer gegebenen Eiweissfraktion und 2. zugleich auch die relativen Mengen der einzelnen Bestandteile eines Proteingemisches zu bestimmen gestatten. Diesen beiden Methoden gegenüber sind die Anwendungsmöglichkeiten der Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit, der Strömungsdoppelbrechung, der Viscosität, des Dipolmomentes und des Lichtstreuungsvermögens — so wichtig und notwendig ihre Ergebnisse für die Erforschung einzelner Proteine sein mögen — beschränkt, weil die erhaltenen Daten mehr zur Charakterisierung dieser oder jener speziellen Eiweissart geeignet sind.

Unsere Kenntnisse über Grösse und Gestalt der Eiweissmoleküle vermehren sich fortwährend und in einem raschen Tempo. Wenig ist hingegen über die eigentliche chemische Struktur dieser Körper bekannt. Wir wissen, dass als Spaltstücke der reinen Proteine bisher nur  $\alpha$ -Aminosäuren erhalten wurden, dass diese Aminosäuren durch Peptidbindung miteinander verknüpft sind, und dass man immer wieder die gleichen Aminosäuren (allerdings in wechselnden Mengen) aus den verschiedensten Eiweisskörpern isolieren kann. Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass in weitaus den meisten Fällen — und gerade bei den Eiweisskörpern mit spezifischen biologischen Funktionen, wie z. B. bei Enzymen und Hormonen — andere Stoffe, Vitamine, Kohlenhydrate oder Lipide, als prosthetische Gruppen an das Eiweissmolekül gebunden sind. Wenn also ein Protein sich in physikalisch-chemischer Hinsicht als ein einheitlicher Körper erweist, ist damit noch lange nicht gesagt, dass dies auch in chemischem oder physiologischem Sinne der Fall zu sein braucht. Im Folgenden werden nur solche Methoden erwähnt, die uns, unabhängig von chemischen und biologischen Kriterien, über Einheitlichkeit, bzw. über Grösse und Form der Eiweissmoleküle Auskunft zu geben vermögen. Die eigentliche Strukturaufklärung wird die Aufgabe der Chemiker und Biologen in den nächsten zwanzig Jahren sein.

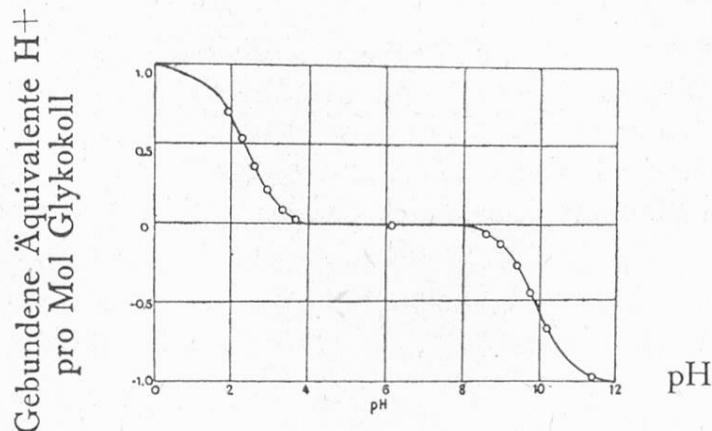
### *I. Proteine als Säuren und Basen*

Da die Proteine, wie die Aminosäuren, amphotere Substanzen — sogenannte Ampholyte — sind, tragen sie je nach dem pH des umgebenden Milieus entweder eine negative oder eine positive Ladung. Sie sind bei stark saurem pH als Kationen  $R^+$  vorhanden und daher positiv geladen. Im alkalischen Gebiet sind sie hingegen als Anionen  $R^-$  vorhanden. Zwischen diesen beiden Extremen existiert ein pH-Bereich, bei dem das Eiweiss weder als Kation noch als Anion, sondern als Zwitterion  $R^\pm$  aufgefasst werden muss. Diesen pH-Bereich nennt man den isoelektrischen Punkt.

Nun ist es für den Chemiker und Biologen interessant zu erfahren, wie gross bei einem gegebenen pH, beim pH des Blutes zum Beispiel, die Zahl der freien

Ladungen einer bestimmten Eiweissart sein kann. Hängen doch von der Grösse der Ladung einerseits die Pufferungskapazität eines Proteins, andererseits aber auch dessen Reaktionsvermögen mit Elektrolyten, Kolloiden und anderen Eiweisskörpern ab.

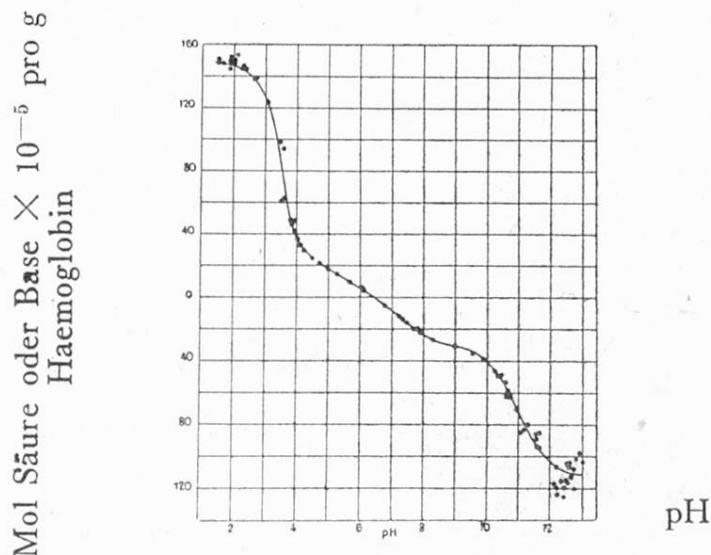
Nach Brönsted<sup>1)</sup> wird jeder Stoff, der ein Proton abzugeben imstande ist, als Säure bezeichnet. Eine Base hingegen ist jede Substanz, die ein Proton aufzunehmen vermag. Auf die Eiweisskörper und Aminosäuren angewandt, ergibt diese Definition folgendes: in stark saurer Lösung ist z. B. Glykokoll als Kation  $+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  vorhanden. Die Ammoniumgruppen sind maximal dissoziert, die Carboxylgruppen dagegen nicht. Bei der Neutralisation einer solchen Glycinlösung ionisieren zuerst die Carboxylgruppen immer stärker und geben an die zur Neutralisation verwendete Lauge Protonen ab. Ist einmal der isoelektrische Punkt, in welchem die Dissoziation sämtlicher Gruppen maximal ist, erreicht, so beginnen jetzt die Ammoniumgruppen beim weiteren Zusatz von Lauge  $\text{H}^+$  abzugeben und verlieren dadurch ihre positive Ladung, während die Carboxylgruppen dissoziert bleiben. In alkalischer Lösung ist daher Glykokoll als Anion  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  vorhanden. Im isoelektrischen Punkt existiert es als Ion-Dipol oder Zwitterion  $+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Gegen Alkalien verhalten sich die Aminosäuren wie Säuren, d. h. ihre Ammoniumgruppen geben Protonen ab. Im sauren Milieu nehmen die Carboxylgruppen  $\text{H}^+$  auf: die Aminosäuren haben hier basischen Charakter. Die Eiweisskörper verhalten sich, je nach dem pH des umgebenden Milieus, wie die Aminosäuren.



Figur 1  
Dissoziationskurve von Glykokoll bei  $18^\circ$  und Ionenstärke 0,1  
Von Hitchcock<sup>2)</sup> aus Soerensen's klassischen pH-Messungen umgerechnet.

Es ist üblich, dieses amphotere Verhalten der Eiweisskörper in Kurvenform darzustellen, und zwar so, dass man die durch 1 g Protein gebundene Säuren- oder Laugenmenge zu dem dazugehörigen pH in ein Koordinatensystem einträgt. Auf diese Weise erhält man Kurven, die sowohl für die Proteine wie auch für die Aminosäuren charakteristische Merkmale aufweisen. Typisch für die einfachen Aminosäuren, wie z. B. für das Glykokoll, ist der breite pH-Bereich

im isoelektrischen Gebiet (Fig. 1). Man sieht aus diesem Bild, dass man bei den einfachsten Eiweissbausteinen nicht von einem scharf definierten isoelektrischen «Punkt» sprechen kann. Die Titrationskurven der Proteine (Fig. 2) und Peptide verlaufen hingegen im isoelektrischen Gebiet steil zu der Abszisse, so dass der isoelektrische Punkt bei diesen Substanzen eine gut charakterisierbare Grösse darstellt.



Figur 2  
Titrationskurve von Pferdehaemoglobin nach Cohn und Edsall<sup>3)</sup>

Die erste Frage, die man sich beim Studium der Dissoziation der Proteine vorlegen muss, heisst: Welche Aminosäuregruppen bestimmen die sauren oder basischen Eigenschaften eines Proteins? Da der grösste Teil der  $\alpha$ -Ammonium- und  $\alpha$ -Carboxylgruppen in den Eiweisskörpern in Peptidbindung enthalten ist, können diese Gruppen weder als Säuren noch als Basen funktionieren. Möglich wäre es allerdings, dass in stark sauren oder alkalischen Regionen das Protein teilweise schon hydrolysiert würde. Doch wäre der Fehler gering. Ebenso können die Oxygruppen des Serins, des Threonins, des Oxyprolins oder der Oxyglutaminsäure weder Protonen abgeben noch solche aufnehmen. Endlich fallen als dissoziierende Gruppen die Amide der Asparaginsäure und der Glutaminsäure ausser Betracht.

- Als Säuren oder Basen können also nur die folgenden Gruppen dissoziieren:
- die freien Carboxylgruppen der Asparagin-, Glutamin- und Oxyglutaminsäure, sowie die freien Sulfhydryl- und Oxyphenylgruppen des Cysteins und Tyrosins, und
  - die freien Guanidinkerne des Arginins, die Imidazolreste des Histidins und die  $\epsilon$ -Ammoniumgruppen des Lysins.

Diese etwas summarischen Erörterungen liefern uns die Grundlagen zu dem Versuch, die Proteine als Säuren und Basen soweit zu charakterisieren, wie möglich ist. Die Ergebnisse zahlreicher Messungen wurden von Pauli und Valkó<sup>4)</sup>

tabellarisch zusammengestellt. Hier sollen nur einige Beispiele besprochen werden \*).

Die zweite Frage, die es zu beantworten gilt, heisst: Bei welchem pH dissoziieren die freien Carboxyl- und Ammoniumgruppen? — Da die Aminosäuren Ampholyte sind, müssen sie mindestens je eine saure und eine basische Gruppe besitzen.

Die Dissoziation dieser Gruppen wird durch zwei Dissoziationskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  definiert, deren negative Logarithmen man als  $pK_1$  und  $pK_2$  bezeichnet. Sie betragen z. B. für die einfachste Aminosäure, das Glykokoll oder Glycin: 2,34 bzw. 9,60. Die  $pK$ -Werte der Aminosäuren und ihrer Derivate (Peptide, Amide usw.) sind heute genau bekannt. Die meisten Aminosäuren haben einen  $pK$ -Wert von 2,0 bis 2,5, der der Dissoziation der sauren Gruppen entspricht, und einen zweiten zwischen  $pK$  9 und 10, der der Dissoziation der basischen Gruppen entspricht. Der isoelektrische Punkt liegt meistens bei pH 6. Bei den  $\alpha$ -Aminosäuren kann man, z. B. beim Glykokoll, die Lage der beiden Dissoziationskonstanten an den beiden Wendepunkten der S-förmigen Kurvenstücke (Fig. 1) im sauren und im alkalischen Gebiet ablesen. Der Verlauf der Titrationskurve wird durch diese beiden Punkte fast vollständig charakterisiert. Bei den Eiweisskörpern und höheren Peptiden sind hingegen nur wenige Abschnitte der Titrationskurve durch deutliche Wendepunkte abgrenzbar. Immerhin kann man, wie Cohn<sup>5)</sup> gezeigt hat, die Titrationskurven von Gelatine, Casein und Eieralbumin aus 3 bis 5 Dissoziationskonstanten mit guter Annäherung an die experimentell gefundenen Kurven berechnen. Kennt man den  $pK$ -Wert einer dissoziierenden Gruppe, so besteht in den meisten Fällen über die Natur dieser Gruppe praktisch kein Zweifel mehr. Für die Konstitutionsaufklärung des Penicillins war z. B. die Kenntnis der Dissoziationskonstante dieser Substanz ausschlaggebend. Die Titrationskurve des Penicillins ist durch einen  $pK$ -Wert im sauren Gebiet charakterisiert. Diese Beobachtung führte Chain bereits 1943 zur Aufstellung der  $\beta$ -Lactamformel des Penicillins, in der das zweite Stickstoffatom — dem niederen  $pK$ -Wert entsprechend — keinerlei basische Eigenschaften mehr haben konnte. (Vergleiche hierzu: «Chemistry of Penicillin», Nature, 145, 766, 1945.)

Meistens bestehen aber bei den Eiweisskörpern nicht die gleichen regelmässigen Zusammenhänge zwischen Dissoziation und chemischer Struktur wie bei den Aminosäuren und einfachen Peptiden. Einer kritischen Prüfung halten bis jetzt nur die Beziehungen zwischen Säurebindungsvermögen und Hexonbasengehalt stand. Das Säurebindungsvermögen erreicht bei den meisten Prote-

\*) Einem Referat über die Charakterisierung der Eiweisskörper müsste eine quantitative Darstellung der Dissoziation der Aminosäuren, Peptide und Proteine vorausgehen. Diese Fragen können hier nur gestreift werden. Wer sich dafür interessiert, sei auf das kürzlich erschienene Buch von Edwin J. Cohn und John T. Edsall «Proteins, Amino-Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions»<sup>3)</sup> verwiesen, dem die Tabelle 1 und die Figuren 2 und 4 entnommen sind.

*Tabelle 1*  
*Säurebindungsvermögen und Gehalt an basischen Aminosäuren*  
*verschiedener Proteine*

Legende: H = Histidin A = Arginin L = Lysin	Aminosäurenreste pro g Protein mal 10 <sup>5</sup>				Geb. Säure in Mol pro g Protein mal 10 <sup>5</sup>		Gebund. Phosphat in Mol pro g Protein mal 10 <sup>5</sup>
	Aus N-Verteilung		Aus Isolierung oder Analyse		Zellen mit   ohne Salzbrücke		
	einzeln	total	einzeln	total			
Eier- albumin	H A L			9,8 32,5 34,0 } 32,5 34,0 }	76,3	80	78
Insulin	H A L			69,0 17,5 8,6 } 17,5 8,6 }	95,1	101	103
Zein	H A L			5,3 9,2 0,0 } 9,2 0,0 }	14,5	17,8	
Gliadin	H A L	21,6 18,0 4,7 } 18,0 4,7 }	44,3	21,3 14,8 } 14,8 }	36,1	34	
Casein	H A L	16,3 20,6 57,4 } 20,6 57,4 }	94,3	16,1 21,4 42,8 } 21,4 42,8 }	80,3	76	80
Lacto- globulin	H A L			9,9 16,6 66,7 } 16,6 66,7 }	93,2	115	
Edestin	H A L	25,3 90,3 25,7 } 90,3 25,7 }	141,3	15,6 96,3 16,2 } 96,3 16,2 }	128,1	127	134
Gelatine	H A L	18,9 47,9 40,5 } 47,9 40,5 }	107,3	49,9		89	96
Haemo- globin (Pferd)	H A L	49,9 23,6 65,4 } 23,6 65,4 }	138,9	49,3 20,6 55,4 } 20,6 55,4 }	125,3	148	149
Myosin (Kaninch.)	H A L			11,2 40,4 68,0 } 40,4 68,0 }	119,6	155	150
Serum- albumin (Pferd)	H A L	21,9 28,1 90,3 } 28,1 90,3 }	140,3			140	138

inen ein deutliches Maximum zwischen pH 1 und 2. In diesem Bereich gehen die Titrationskurven der meisten Proteine in ein horizontales Plateau über, während um pH 12 sich die Kurven mit steigender Alkalinität asymptotisch der Horizontalen nähern (Fig. 2). Die Werte für die maximale Basenbindung sind daher unzuverlässig. Selbst bei einem pH-Wert von 13 behält ein merklicher Teil der Guanidingruppen der Argininreste ihre positiven Ladungen bei.

Die aus der Literatur erhältlichen Daten über das Säurebindungsvermögen der Proteine sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen der Säurebindungskapazität und dem nach verschiedenen Methoden ermittelten Gehalt an Histidin, Arginin und Lysin eine gute. Wesentliche Abweichungen sind nur beim Myosin des Kaninchenmuskels, beim Lactoglobulin und beim Pferdehaemoglobin zu verzeichnen. In allen drei Fällen ist die Säurebindungskapazität höher als der chemisch bestimmbare Gehalt an Hexonbasen. Möglicherweise sind hier die Resultate der chemischen Analysen, die auf Isolierung der Hexonbasen aus Hydrolysaten beruhen, zu niedrig. Bei den übrigen Proteinen stimmen jedoch die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Werte überein. Neuerdings wurde von Perlmann<sup>6)</sup> eine weitere physikalisch-chemische Methode zur «Titrierung» der basischen Gruppen eines Proteins vorgeschlagen, bei der Metaphosphorsäure verwendet wird. Den Gehalt an basischen Aminosäuren berechnet man aus der einfachen Phosphorbestimmung im Niederschlag. Voraussetzung dieser Methode ist, dass die Metaphosphorsäure sich nur mit den positiv geladenen Gruppen der Eiweißmolekel verbindet. Die bisherigen Resultate (in Tabelle 1 angeführt) stehen mit denjenigen der übrigen Methoden in Einklang.

Der Verlauf der Titrationskurve kann durch chemische Reagenzien, welche bestimmte Aminosäurereste in spezifischer Weise angreifen und blockieren, verändert werden. So wird z.B. durch Zusatz kleiner Mengen von Formaldehyd die Titrationskurve der Proteine im Dissoziationsbereich der freien Ammoniumgruppen und der Imidazolreste deutlich beeinflusst<sup>7)</sup>. Durch Zusatz von Alkohol wird dagegen die Dissoziation der Carboxylgruppen beeinträchtigt<sup>7)</sup>, doch ist die Wirkung des Alkohols auf die Titrationskurven von Proteinen nicht immer leicht zu beurteilen, weil meistens Denaturierungserscheinungen auftreten. Weitere chemische Reagenzien, deren Wirkung auf den Verlauf der Titrationskurve von Proteinen studiert wurde, sind salpetrige Säure und Jod. Ob letzteres lediglich in den Benzolkern des Tyrosins eintritt (wobei Dijodotyrosin entsteht mit einem pK-Wert von 6,5, statt etwa 10 wie beim Tyrosin selbst) oder ob das Jod auch Sulfhydrylgruppen angreift und durch Oxydation in Disulfide überführt, ist noch umstritten<sup>8)</sup>. Von der salpetrigen Säure weiss man hingegen, dass sie in spezifischer Weise die  $\epsilon$ -Ammoniumgruppe des Lysins angreift. Die Titrationskurve eines mit salpetriger Säure behandelten Proteins unterscheidet sich demnach von der ursprünglichen Kurve nur durch den Wegfall der  $\epsilon$ -Ammoniumgruppen<sup>7, 9)</sup>. Derartige Untersuchungen werden oder sind bereits mit ähnlichen und anderen Reagenzien durchgeführt worden. Es wäre sowohl

für die chemische als auch für die biologische Bearbeitung der Eiweissprobleme von grossem Nutzen, wenn weitere Reagenzien gefunden würden, die in spezifischer Weise und ohne Denaturierung diese oder jene Gruppe der Eiweissmolekel anzugreifen vermöchten.

## *II. Proteine als Ion-Dipole*

Durch eingehende Analyse der Titrationskurven können, wie *Cohn* und *Pauli* an verschiedenen Beispielen gezeigt haben, Zahl und Natur der bei einem bestimmten pH dissoziierenden Gruppen in befriedigender Weise definiert werden. Vollständig charakterisiert wird ein Protein aber erst, wenn man auch die Verteilung der Ladungen an der Molekoloberfläche berücksichtigt. Sind z. B. positive und negative Ladungen gleichmässig über die Molekel verteilt, so heben sich einzelne Kräftepaare — nach ihren elektrostatischen Eigenschaften — auf. Derartige symmetrisch gebaute Proteine werden durch andere elektrisch geladene Kolloide oder Elektrolyte der Umgebung kaum beeinflusst. Liegen aber mehrere gleichgeladene Gruppen an der Proteinoberfläche eng beieinander, so können sich beträchtliche elektrische Kraftfelder einstellen, selbst im isoelektrischen Punkt, wo das Eiweiss gleichviel positiv wie negativ geladene Gruppen aufweist, und die Gesamtladung der Molekel Null beträgt. In diesem Fall können die Proteine durch andere elektrisch geladene Stoffe der Umgebung beeinflusst werden (Flockungsreaktionen).

Die unsymmetrische Gruppierung der Ladungen an der Teilchenoberfläche bestimmt das sog. elektrische Moment der Eiweissmolekel. Was verstehen wir unter dem elektrischen Moment einer Eiweissmolekel? Hat z. B. eine Aminosäure zwei gleiche, jedoch entgegengesetzte Ladungen e, die um den Abstand d voneinander entfernt sind, so ist das elektrische Moment dieser Molekel  $\mu = de$ . Das elektrische Moment eines kompliziert gebauten Körpers, wie z. B. eines Proteins, lässt sich aus dem elektrischen Moment jedes einzelnen Ladungspaares berechnen, wobei man die Vektorensumme aller dieser Einzelmomente erhält. Gemessen wird das elektrische Moment an der Zunahme der Dielektrizitätskonstante D. Ist ein Stoff in dipolfreien Lösungsmitteln (wie  $C_6H_6$  oder  $CCl_4$ ) löslich, so ist die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante leicht, d.h. man misst zuerst die Kapazität der mit der Lösung gefüllten Versuchszelle und vergleicht den erhaltenen Wert mit der Kapazität der Zelle, wenn diese nur das Lösungsmittel enthält. Aminosäuren und Proteine sind aber in allen nicht polaren Lösungsmitteln unlöslich, so dass die Messung der Dielektrizitätskonstante sich hier etwas schwieriger gestalten würde. Doch gibt es einen Ausweg: die Dielektrizitätskonstante der Aminosäuren und Proteine ist, man kann sagen glücklicherweise, eine lineare Funktion ihrer Konzentration.

Bei den Aminosäuren wird die Zunahme  $\delta$  der Dielektrizitätskonstante D als lineare Funktion der molaren Konzentration C angegeben. Diese lineare Funktion ist selbst für die höchsten bisher untersuchten Konzentrationen gültig

und für jede Aminosäure charakteristisch. Die meisten Stoffe besitzen in wässriger Lösung negative  $\delta$ -Werte, und zwar auch hochpolare Substanzen wie Aceton, Acetonitril und Acetamid. Dagegen weisen Malonamid, Harnstoff, Thioharnstoff und Dimethylharnstoff positive  $\delta$ -Werte auf. Beim Harnstoff z. B. beträgt die Zunahme der Dielektrizitätskonstante 2,7, was einem elektrischen Moment von 8,6 *Debye Einheiten* entspricht <sup>\*)</sup>). Beim Glykokoll hingegen findet man für die Zunahme der Dielektrizitätskonstante einen Wert von 22,6. Daraus ergibt sich bei diesem Stoff ein elektrisches Moment von ungefähr 15 D.E. Mit zunehmendem Abstand zwischen den Carboxyl- und Ammoniumgruppen werden die Werte für  $\delta$  noch grösser. Beim Glycyl-glycin z.B. beträgt die Zunahme der Dielektrizitätskonstante 70, beim Glycinheptapeptid 290, bei der Lysylglutaminsäure mit zwei freien Ammoniumgruppen und zwei Carboxylgruppen 345 usw. Die höchsten Werte für die Zunahme der Dielektrizitätskonstante wurden aber bei den Proteinen gefunden.

Die relativ kleine Molekel des Eieralbumins hat (bei einer Länge von 120 Å) ein Dipolmoment von 250 D.E. Wären hier nur je eine positiv und negativ geladene Gruppe an jedem Ende der Polypeptidkette vorhanden, so könnte das Dipolmoment niemals diesen hohen Wert erreichen. In Wirklichkeit besitzt die Eieralbuminmolekel 27 positive und 27 negative Gruppen. Wären aber alle positiven Gruppen an einem Ende und alle negativen Gruppen am anderen Ende der Molekel zusammengelagert, so würde nach dieser Verteilung das elektrische Moment des Eieralbumins 5400 D.E. betragen. Es müssen also eine Reihe von Einzeldipolen derart an der Molekelloberfläche angeordnet sein, dass sich die daraus entstehenden Vektoren beinahe aufheben, wodurch ein bedeutend kleineres Gesamtmoment von 250 D.E. resultiert. Das elektrische Moment der Eiweisskörper geht ihrem Molekulargewicht nicht parallel. (Siehe Tabelle 2.) Verglichen mit dem Albumin hat z. B. das Pseudoglobulin des Pferdeserums ein bedeutend höheres Moment, als dem Molekulargewicht entsprechen würde. Dieses hohe Dipolmoment äussert sich u.a. in der erhöhten Reaktionsbereitschaft des Pseudoglobulins gegenüber Kolloiden (Antikörper — Antigenreaktion).

Aus den Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten konnten eine Reihe von Anhaltspunkten über Gestalt und Grösse der Proteinmoleküle gewonnen werden, welche hier kurz erörtert werden sollen. Wenn man irgendeinen Stoff zwischen die Platten eines geladenen Kondensators bringt, so erhält bekanntlich jedes Teilchen in einem dielektrischen Medium ein positives und ein negatives Ende. Die Moleküle werden zu Dipolen, wobei ihre negativen Gruppen gegen die positiv geladene Kondensorplatte gerichtet sind, während die positiven Enden sich der negativen Seite zukehren. Nun sind die Aminosäuren und Proteine selbst in Abwesenheit eines äusseren elektrischen Feldes Dipole. Bringt man

<sup>\*)</sup> 1 D.E. =  $10^{-18}$  E.S.E. Die Ladung eines Elektrons ( $-\epsilon$ ) beträgt  $4,8 \cdot 10^{-10}$  E.S.E., der Abstand zwischen den einzelnen Atomen in den Molekülen ist etwa von der Grössenordnung von 1 Å (=  $1 \cdot 10^{-8}$  cm). Ein Dipol bestehend aus den Ladungen  $+\epsilon$  und  $-\epsilon$  im Abstand von 1 Å hat daher ein Moment von  $4,8 \cdot 10^{-18}$  E.S.E. oder 4,8 D.E.

derartige Stoffe — permanente Dipole — in ein elektrisches Feld, so stellen sich die Moleküle in einer bestimmten Richtung ein: sie orientieren sich. Diese Orientierung wird aber durch andere Kräfte im entgegengesetzten Sinne beeinflusst. In erster Linie kommen hier die Wärmebewegungen und die Reibung durch Nachbarmoleküle in Betracht. In einem festen Felde stellt sich daher immer ein Kompromiss zwischen den richtenden und den hemmenden Kräften ein. In einem Wechselfeld, das seine Richtung ständig und in einem bestimmten Rhythmus ändert, wird man je nach der Frequenz entweder keine oder eine ausgesprochene Orientierung der Proteinmoleküle beobachten. Bei niederen Frequenzen z.B. ist die Dauer der elektrischen Einwirkung lang genug, um die innere Reibung zu überwinden: die Dipole orientieren sich, die Dielektrizitätskonstante ist gross. Bei hohen Frequenzen von der Größenordnung eines Megahertz (was 300 m Radio-Wellenlänge entspricht) kommen hingegen die Dipole nicht mehr nach. Die Reibungskräfte gewinnen die Oberhand, die Dielektrizitätskonstante bleibt zwar konstant aber klein. Geht man sukzessive von niederen Frequenzen zu höheren, so werden von einem bestimmten Grenzwert an nicht mehr alle Moleküle orientiert. Die Dielektrizitätskonstante zeigt demnach Dispersion.

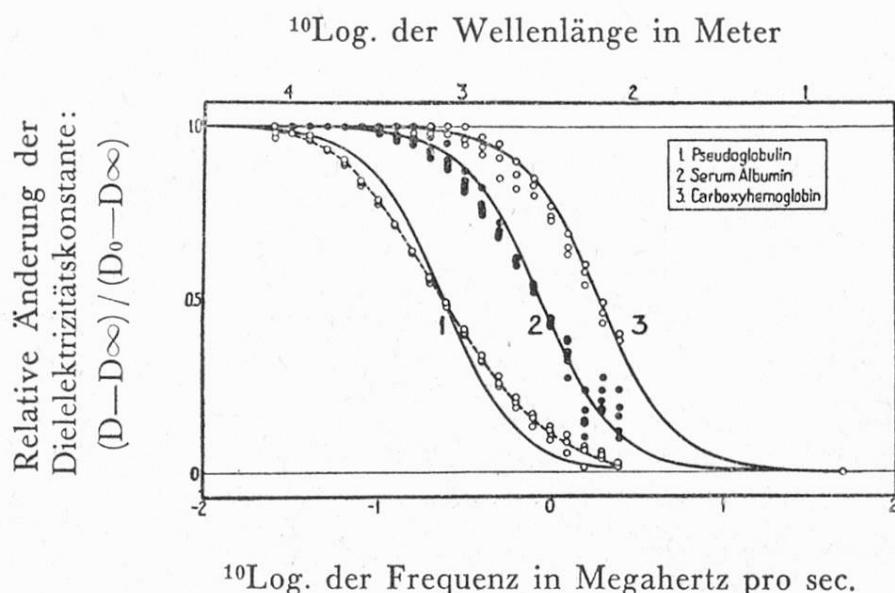
*Tabelle 2*

*Zunahme der Dielektrizitätskonstante und elektrisches Moment einiger Proteine*

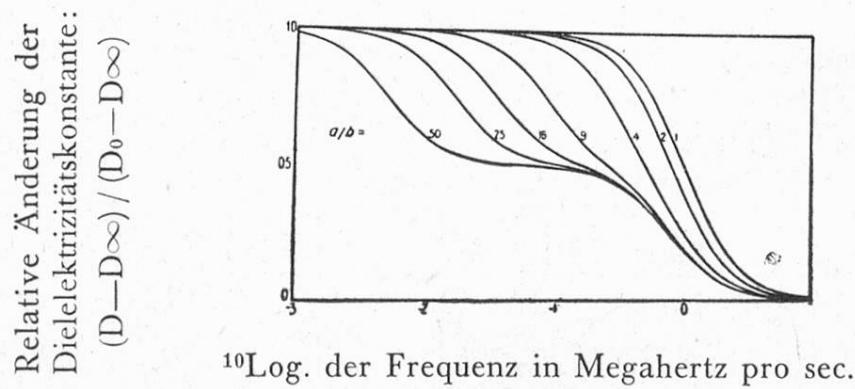
Protein	Zunahme der Di- elektrizitäts- konstante D/g	Molekulargewicht	Elektrisches Moment in Debye- Einheiten	Achsen- verhältnis a/b
Eieralbumin	0,17	44 000	250	5
Pferdeserum-Albumin	0,24	70 000	380	6
Pferde-Hämoglobin	0,42	67 000	480	(1,6)
Pferdeserum-Pseudoglobulin	1,14	142 000	1100	9
Insulin	0,38	40 000	360	—
Lactoglobulin	1,58	40 000	730	4
Edestin	0,80	310 000	1400	9
Gliadin	0,10	42 000	190	8
Secalin	1,00	24 000	440	10
Zein	0,45	40 000	380	7

Die Art der Dispersion, d. h. des Abfalls der Dielektrizitätskonstante, ist im wesentlichen eine Funktion der Länge und der Breite der Moleküle. Trägt man die gefundenen Werte während des Abfalls der Dielektrizitätskonstante zum Logarithmus der dazugehörigen Frequenzen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man für jedes Protein eine charakteristische Dispersionskurve (Fig. 3). Aus diesen Kurven lassen sich die Achsenverhältnisse der Moleküle berechnen.

Die Eiweissmolekeln werden bei solchen Berechnungen, etwas schematisierend, als Rotationsellipsoide mit einer langen (Symmetrie-) Achse  $a$  und einer Querachse  $b$  aufgefasst. Weicht nun die Dispersionskurve eines Proteins vom idealen



Figur 3  
Dispersionskurven der Dielektrizitätskonstanten der Bluteiweisskörper<sup>10)</sup>



## Berechnete Dispersionskurven der Dielektrizitätskonstanten von Rotationsellipsoiden mit verschiedenem Achsenverhältnis $a/b$

Verlauf ab, so hat man einen länglich gebauten Körper vor sich: das Achsenverhältnis  $a/b$  wird grösser als 1. Die verschiedenen Grade der Abweichung von der Idealkurve sind in Figur 4 graphisch dargestellt. Schmiegt sich z. B. eine experimentell gefundene Kurve der Idealkurve sehr eng an, so liegt das Achsenverhältnis  $a/b$  um 1. Dies ist für das Pferdehaemoglobin der Fall ( $a/b = 1,6$ ). Beim Serumalbumin und beim Pseudoglobulin der gleichen Tierart erreicht hingegen das Achsenverhältnis 6 bzw. 9, die Dispersionskurven verschieben sich in Figur 3 immer mehr nach links. Das Haemoglobin hat demnach das kleinste

Achsenverhältnis, doch ist sein elektrisches Moment grösser als z. B. dasjenige des Serumalbumins, das eine Länge von 160 Å besitzt. Unter den Bluteiweisskörpern weist das Albumin die grösste Symmetrie auf. Die Pseudoglobuline hingegen haben bei einer Länge von 290 Å ein Dipolmoment von 1100 D.E., was für ihren unsymmetrischen Bau spricht und ihre ausgesprochene Praecipitationsbereitschaft erklärt.

### III. Die Strömungsdoppelbrechung der Proteine

Unter der Einwirkung von Strömungskräften wird in Eiweisslösungen eine ganz ähnliche Orientierung der Moleküle erzeugt, die man an der ausgesprochenen optischen Anisotropie solcher strömenden Lösungen nachweisen kann. Gemessen wird die sog. Strömungsdoppelbrechung mit Hilfe folgender Versuchsanordnung.

Durch ein *Nicol'sches Prisma* wird gewöhnliches Licht polarisiert, d. h. die durchgelassenen Lichtstrahlen schwingen nur in einer Ebene und können durch ein zweites *Nicol'sches Prisma*, das senkrecht zum ersten steht, ausgelöscht werden. Wird nun eine Lösung von länglich gebauten — anisodiametrischen — Molekülen zwischen zwei gekreuzten *Nicols* in eine Fliessbewegung versetzt, so lässt das zweite Prisma wieder Licht durchtreten. Die Strömungskräfte haben die Moleküle orientiert und dabei die Doppelbrechung verursacht. Während also bei der Messung der Dielektrizitätsdispersion die Orientierung mit Hilfe eines Wechselfeldes erzeugt wird, benutzt die Methode der Strömungsdoppelbrechung hydrodynamische Kräfte, wie sie etwa in einem strömenden Fluss herrschen, in welchem Baumstämme, je nach der Fliessgeschwindigkeit, entweder sich der Länge nach einstellen oder (z. B. an Orten mit geringem Strömungsgefälle) ganz unregelmässig durcheinander geraten.

Die gebräuchlichsten Apparate, mit denen man in einer Flüssigkeit Strömungsanisotropie hervorrufen kann, sind die sog. Zylinderrotationsapparate. Ein solcher Apparat besteht z.B. aus einem äusseren Zylinder, welcher fest steht, und aus einem (inneren) Vollzylinder, der sich drehen lässt<sup>11)</sup>. Bringt man eine Proteinlösung in den Raum zwischen den beiden Zylindern, so wird sie — sobald der innere Zylinder zu rotieren beginnt — in eine Fliessbewegung gesetzt. Die Fliessgeschwindigkeit hängt von der Tourenzahl ab, sie wird aber gegen aussen immer kleiner. In der Nähe des rotierenden Zylinders hat die Strömungsgeschwindigkeit ihr Maximum, in der unmittelbaren Nachbarschaft des Außenzynders ruht die Flüssigkeit. Der Gradient der Fliessgeschwindigkeit — das sog. Strömungsgefälle — steht senkrecht zu der Fliessrichtung. Bei einheitlichen Flüssigkeiten mit leicht beweglichen Molekülen braucht man sehr hohe Gefälle, um eine Doppelbrechung auftreten zu lassen. In Kolloidlösungen (mit weniger beweglichen Teilchen) genügen hingegen oft Gradienten geringerer Grösse, bei Myosinlösungen z. B. genügt das Umschwenken eines Becherglases, um eine Strömungsanisotropie hervorzurufen.

Die Doppelbrechung wird durch Beobachtungsfenster, die im Deckel und im Boden des Zylinderapparates angebracht sind, geprüft. Man untersucht dabei meistens eine bestimmte, mit einer Blende begrenzte Stelle des Spaltes zwischen den beiden Zylindern. Das vom Analysator-*Nicol* kommende polarisierte Licht passiert (parallel zur Zylinderachse) die Flüssigkeitsschicht. Lässt man den Zylinder rotieren, so entsteht — wenn die Flüssigkeit strömungsanisotrop ist — eine Doppelbrechung. Diese wird mit den üblichen Hilfsmitteln (gekreuzte *Nicols*, Messeinrichtung für die Grösse des Gangunterschiedes usw.) genau wie bei einer Kristallplatte unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Man bestimmt wie dort die Auslöschrückrichtung, das Vorzeichen und die Grösse der Doppelbrechung. Wichtig ist vor allem die Auslöschrückrichtung, gemessen nach dem Winkel zum Strömungsgefälle (= Zylinderradius). Dieser Winkel, den man den Auslöschwinkel nennt, kann aus hydrostatischen Gründen nur 45 bis 90° zum Strömungsgefälle betragen. 90° entspricht der Richtung der Stromlinien. Manche Autoren zählen diesen Winkel von 45 bis 0°, wobei 0° der Richtung der Stromlinien entspricht. Unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen (gleiche Strömungsgeschwindigkeit, gleiche Viscosität und Temperatur der Lösung) ist der Auslöschwinkel eine Funktion der Länge der gelösten Partikel. In «alten» Vanadinpentoxyd-Solen, in denen sich sehr lange Nadeln von  $V_2O_5$  befinden, beträgt der Auslöschwinkel z. B. 70°. Ein «junges» Sol hat hingegen einen Auslöschwinkel von nur 45°<sup>12)</sup>.

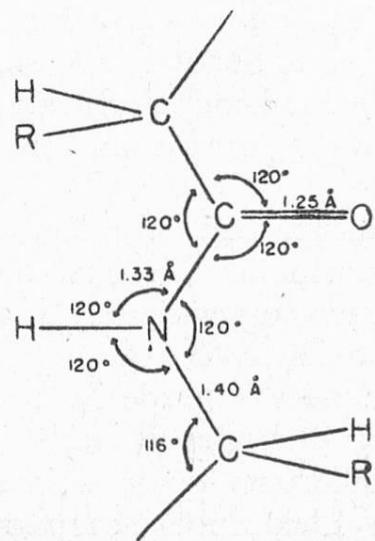
Genau gleich wie anorganische Sole verhalten sich die verschiedenen strömungsanisotropen Eiweisskörper, wie z. B. Gelatine<sup>13)</sup>, Fibrinogen<sup>14)</sup> und Fibrin<sup>15)</sup> mit einem Auslöschwinkel von 55°, oder Myosin<sup>16)</sup> und Linsenalbumoid<sup>17)</sup> mit einem solchen von 70—80°, oder endlich Ovoglobulin<sup>18)</sup> und Stromaeiweiss<sup>19)</sup> der roten Blutkörperchen mit einem Auslöschwinkel von 90°.

Zur exakten Berechnung der Teilchenlängen aus solchen strömungsoptischen Messungen hat *Werner Kuhn*<sup>20)</sup> genauere Formulierungen entwickelt, die hier jedoch nicht weiterbehandelt werden sollen<sup>21)</sup>. Es sei lediglich erwähnt, dass nach *Kuhn* aus der Strömungsdoppelbrechung und aus Viscositätsmessungen — ähnlich wie bei der Dielektrizitätsdispersion — das Verhältnis der Längsachse zur Querachse der Partikel bestimmt werden kann. Obwohl die Erscheinungen der Strömungsdoppelbrechung theoretisch nicht vollständig geklärt sind, erhält man mit Hilfe dieser Methode wertvolle Anhaltspunkte über Form und Gestalt derjenigen Eiweisskörper, welche für die fibrilläre und die lamelläre Feinstruktur der Gewebe verantwortlich sind.

In diesem Zusammenhang werden heute hauptsächlich zwei Probleme diskutiert: 1. die Frage nach den optischen Eigenschaften der Partikel selber und 2. die Möglichkeit einer durch mechanische Beanspruchung eintretenden Deformierung der Einzelteilchen. In Lösungen kristalloider Substanzen haben wir unzweifelhaft Teilchen mit eigener Doppelbrechung vor uns. Diese bestehen hauptsächlich aus Molekülpaketen. In solchen Fällen ist das Phänomen der Strömungsanisotropie verhältnismässig leicht zu erklären.

Ob diese Auffassung auch für Eiweissmoleküle gilt, ist nicht entschieden. Beim Myosin weisen die einzelnen Partikelchen eine beträchtliche Eigendoppelbrechung auf. In Myosinlösungen befinden sich keine eigentlichen Fadenmoleküle, sondern aus gebündelten Hauptvalenzketten bestehende Fadenmizellen. Nach der Theorie von Staudinger<sup>22)</sup> müssten hingegen Fadenmoleküle in verdünnten Lösungen isoliert sein. Die Querdurchmesser dieser fadenförmigen Partikel wären gegenüber den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sehr klein, und man dürfte sich fragen, ob solche Gebilde eine Doppelbrechung verursachen könnten. Aus diesem Grunde nehmen manche Autoren, wie z. B. Freundlich<sup>23)</sup>, an, dass in Eiweisslösungen die gelösten Partikel keine eigene Anisotropie aufweisen, und dass eine Strömungsdoppelbrechung erst nach intensiver mechanischer Beanspruchung und der damit verbundenen Deformierung der einzelnen Eiweissteilchen entsteht.

Werner Kuhn<sup>24)</sup> hat die Erscheinung der Strömungsanisotropie als Stütze für seine Theorie des geknäuelten Fadenmoleküls benutzt. Nach Kuhn sollen sich in Lösungen der strömungsanisotropen Eiweisskörper und der Polypeptide keine gestreckten Fadenmoleküle oder Fadenmizellen befinden, sondern zu elliptischen Gebilden geknäuelte Hauptvalenzketten, sog. statistische Knäuel. In der zickzackförmigen Polypeptidkette wechseln bekanntlich C-C-Bindungen und N-C-Bindungen miteinander ab. Ein Bild vom Bauprinzip der Proteine vermittelt das nachstehende Schema von Corey<sup>25)</sup>.



Kuhn schliesst auf Grund statistischer Überlegungen, dass bei solchen Fadenmolekülen infolge der Valenzwinkelung und der freien Drehbarkeit der C-C-Abschnitte das Minimum der potentiellen Energie dann erreicht ist, wenn sich ein elliptisches, luftig gespultes Knäuel gebildet hat. In einer strömenden Lösung wirken auf solch ein elliptisches Knäuel Zug- und Druckkräfte ein, wodurch die Partikel anisotrop werden. Kuhn ist der Ansicht, dass die Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden (Viscositätsdaten, Dielektrizitätsdispersion und Ultrazentrifugierung) mit der Modellvorstellung eines statistischen Knäuels in

besserer Übereinstimmung stehen als mit der Annahme gestreckter Fadenmoleküle \*). Staudinger<sup>22)</sup> kommt hingegen auf Grund von Viscositätsmessungen an Lösungen von Kettenmolekülen mit sehr verschiedenem Aufbau zu der Annahme von gestreckten formbeständigen Ketten. Die Drehbarkeit der C-C-Bindung dürfte in langen Polypeptidketten stark eingeschränkt sein, so dass die Partikel sich, sowohl bei der Untersuchung auf Strömungsdoppelbrechung wie auch in der Dielektrizitätsdispersion, wie starre, höchstens etwas gebogene Stäbchen verhalten \*\*). Andererseits erhält man aber aus Messungen der Zunahme der Dielektrizitätskonstante bei zyklischen Aminosäuren und bei tetrapolaren Peptiden, wie z.B. bei Cystindiglycin, Cystindidiglycin und Diglycylcystin, Werte, die auf eine gewisse «freie» Drehbarkeit der C-C-Bindungen hinweisen<sup>28) 29)</sup>. Die Ansichten von Kuhn werden gegenwärtig in Amerika sehr beachtet. Ob sich die Theorie vom statistisch geknäuelten Eiweissmolekül durchsetzen wird, kann nur die Zukunft zeigen.

#### *IV. Das Wandern der Proteine im elektrischen Feld*

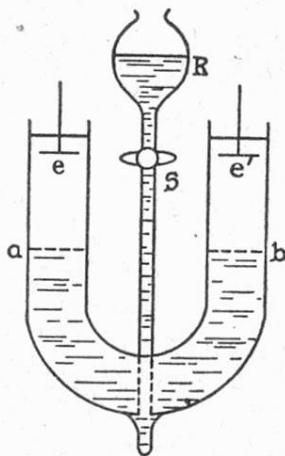
Ich habe am Anfang meines Vortrages gesagt, dass diejenigen Methoden den Eiweisschemiker und Biologen besonders interessieren, die einerseits über die Homogenität einer gegebenen Eiweissfraktion und andererseits über die relativen Mengen der einzelnen Bestandteile eines Proteingemisches Aufschluss zu geben vermögen. Unter diesen Methoden nimmt die von Arne Tiselius zu höchster Präzision entwickelte Methode der Elektrophorese, zusammen mit der Bestimmung der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge, den ersten Platz ein.

Die ersten Beobachtungen über die Wanderung von Partikelchen im elektrischen Feld stammen vom russischen Physiker Reuss<sup>30)</sup> aus dem Jahre 1807, als er das Verhalten in Wasser suspendierter Tonpartikelchen beim Anlegen einer elektrischen Spannung studierte. Durch weitere Arbeiten während des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurde die Natur der elektrophoretischen Erscheinungen weitgehend aufgeklärt. Im Jahre 1899 beobachtete Sir William Hardy<sup>31)</sup> als erster die Wanderung von Eiweisspartikelchen im elektrischen Feld. In der Folge wurden Elektrophoreseapparate für die verschiedensten Zwecke ausgebildet. Meistens haben sich diese Apparate aus einem einfachen U-Rohr entwickelt. Die zu untersuchende Lösung wurde in das U-Rohr gegossen und Elektrodenbleche in die beiden Schenkel eingetaucht. Diese Versuchsanordnung war jedoch sehr primitiv und mangelhaft, da sich an den Elektrodenblechen sekundäre elektrolytische Produkte bildeten. Hardy<sup>32)</sup> verwendete als erster ein

\*) Mit dem Bild eines Knäuels ist die Doppelbrechung von Nitrocellulose als Trockensubstanz und in Lösung<sup>26)</sup> schlecht vereinbar.

\*\*) Die Frage der Drehbarkeit der C-C-Bindung bei langen Ketten für die Gestalt dieser Ketten wurde von Bier<sup>27)</sup> kürzlich eingehend diskutiert.

U-Rohr, in welchem er durch Unterschichten einer Elektrolytlösung mit Ovalbumin, das in demselben Ionenmilieu gelöst war, eine scharfe Grenzschicht zwischen Eiweiss und Elektrolyt erzeugte (Fig. 5). Auf jeder Seite des U-Rohrs liess er die Elektroden in die Elektrolytlösung über dem Eiweiss eintauchen. Nach Einschalten des Stromes konnte er die Beweglichkeit der Eiweiss/Elektrolytgrenzschicht bei verschiedenen pH messen. Dies war dank der Opaleszenz der untersuchten Eiweisslösung möglich. *Hardy*<sup>\*)</sup> fand, dass die Beweglichkeit der Eiweisskörper etwa von der gleichen Größenordnung war wie diejenige von gewöhnlichen Ionen. Im Prinzip ist also das Messen der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloiden die gleiche Aufgabe wie das Messen der Ionenwanderungsgeschwindigkeit. Nur erfordern die Kolloide — wie die Eiweisskörper — einige spezielle Vorsichtsmassnahmen, die erst von *Tiselius* richtig erkannt und bei der Ausarbeitung seiner optischen Messmethoden dementsprechend berücksichtigt wurden.



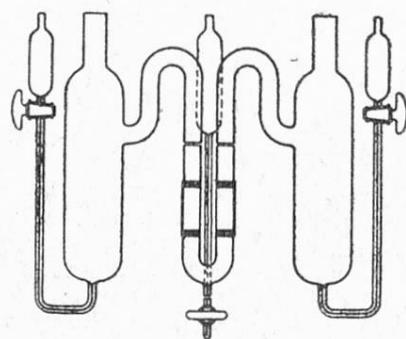
Figur 5

Primitives Beispiel eines U-Rohres zur Beobachtung der Grenzschichtbewegungen (moving boundary) an opaleszierenden Kolloidlösungen

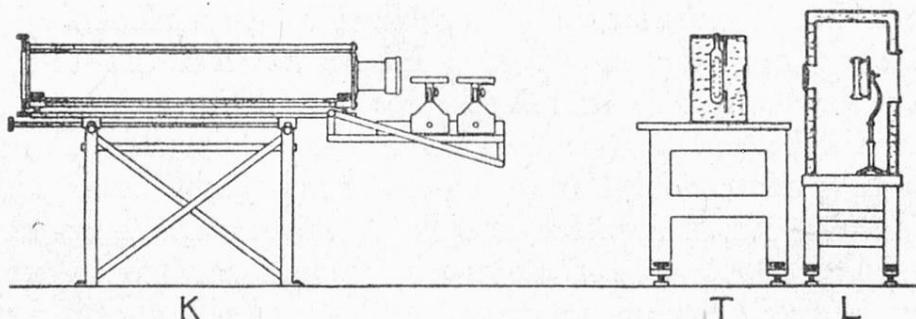
*Tiselius* hat die ganze Apparatur, ihre Fehlermöglichkeiten und die Resultate von zahlreichen Versuchen in seiner klassisch gewordenen Dissertation<sup>33)</sup> beschrieben. Jeder, der sich mit Elektrophorese beschäftigen will, wird diese grundlegende Arbeit konsultieren müssen. Sie enthält *in nuce* bereits alles, was für den späteren Weiterausbau der Methode gebraucht wurde. Das Prinzip der Methode war folgendes: das Wandern der Grenzschicht unter der Stromeinwirkung wurde aus der Absorption der Proteinlösung für kurzwelliges Ultraviolett-Licht (unter 3000 Å) auf photographischen Platten in verschiedenen Zeitintervallen registriert und die jeweilige Lage der Grenzfläche mit einem Mikrophotometer genau bestimmt. Die Verwendung des Photometers gestattete die Gegenwart von weiteren, mit verschiedener Geschwindigkeit wandernden

<sup>\*)</sup> Hardy ist eigentlich der Begründer der sogenannten «moving boundary method», d. h. derjenigen Methode, bei welcher die Wanderung der Proteine an der Verschiebung der Grenzfläche Eiweiss/Elektrolytlösung gemessen wird.

Eiweissfraktionen festzustellen. Das U-Rohr, in dem die Grenzschicht ebenfalls durch Unterschichten der Pufferlösung mit Eiweiss erzeugt wurde, bestand aus Quarz (Fig. 6). Die Elektrodengefässen waren verhältnismässig gross, damit die Grenzschichten nicht durch störende elektrolytische Vorgänge an den Elektroden beeinträchtigt wurden. Die Verbindung zwischen Elektrodengefässen und Quarzrohr wurden aussen durch Gummimanschetten abgedichtet. Ein kleiner Metallhalter in der Mitte des U-Rohrs diente zugleich als Blende für den Durchtritt des U.V.-Lichtes. Die ganze Apparatur wurde in einen gut regulierbaren Wasserthermostaten mit kräftigem Rührwerk gestellt (Fig. 7). Die Temperatur betrug  $20,0^{\circ}$  und schwankte um  $\pm 0,01^{\circ}$ . Am Thermostat befanden sich zwei Quarzfenster für den Durchtritt des U.V.-Lichtes. Die Lichtquelle, eine Hanau-Lampe, war in einem mit Wasser gekühlten Gehäuse untergebracht, in das je nach Bedarf verschiedene Filter eingesetzt werden konnten. Um Fehler durch Parallaxe zu vermeiden, war die Brennweite der Kameralinse lang, und der Abstand zwischen Objektiv und photographischer Platte so gross, dass die Abbildung des abgegrenzten U-Rohrstückes etwa in natürlicher Grösse erschien.



Figur 6  
U-Rohr nach Tiselius (Modell 1930), Mittelstück aus Quarz  
Grosse Seitengefässer zur Aufnahme der Elektroden

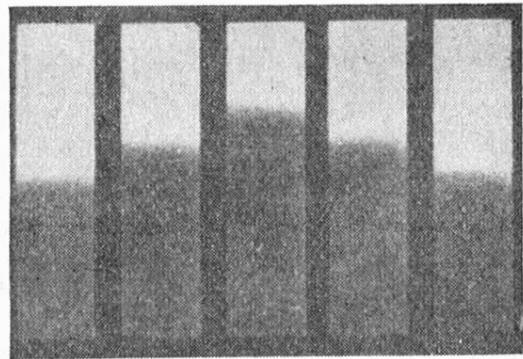


Figur 7  
Elektrophoreseapparat nach Tiselius (1930)

L = Ultraviolettlampe in Gehäuse mit  
Kühleinrichtung

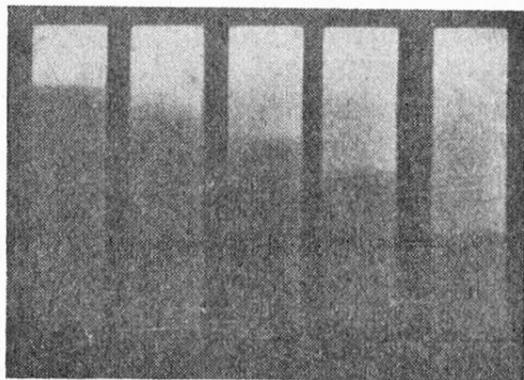
T = Thermostat  $20^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$   
K = photographische Kamera

Unter diesen Kautelen blieb die Grenzschicht («boundary») scharf und leicht nachweisbar, falls die Analysenlösung ein einzelnes Protein enthielt (Fig. 8). Handelte es sich hingegen um ein Gemisch von zwei verschiedenen Eiweisskörpern (Fig. 9), so erschienen im Laufe der Elektrophorese zwei Grenzschichten.



Figur 8

Protein/Puffergrenzschicht an der U.V.-Lichtabsorption : einheitlicher Eiweisskörper. Nach Umpolen wandert das Eiweiss zur Ausgangslage zurück.  
(*Tiselius* 1930)



Figur 9

Gemisch zweier Eiweisskörper von verschiedener Beweglichkeit : Eieralbumin und Bence Jones-Eiweiss  
(*Tiselius* 1930)

*Tiselius* untersuchte zuerst die Bedingungen, bei denen die Protein/Puffer-grenzschicht während der Elektrophorese die geringsten Störungen aufweist. Es ist leicht einzusehen, dass solche Störungen oder «Anomalien» dann am geringsten sind oder überhaupt eliminiert werden können, wenn der Elektrolytgehalt der Proteinlösung und derjenige des überstehenden Puffers möglichst die gleichen sind. Der Elektrolytgehalt muss aber, wie *Tiselius* nachgewiesen hat, genügend hoch sein, damit die Leitfähigkeit des Proteins selbst vernachlässigt werden kann. Die Höhe dieser Elektrolytkonzentration hängt letzten Endes auch von den Ionen ab, die vom Eiweiss gebunden werden. Da aber zu hohe Salzkonzentrationen mit zu gutem Leitvermögen durch Wärmebildung die «boundary» während des Elektrophoreseversuches stören könnten, musste die kleinste noch mögliche Elektrolytkonzentration eruiert werden. Für Natriumacetatpuffer fand *Tiselius*, dass die Konzentration von 0,02 n bei einem Eiweissgehalt von 0,35 % gerade noch genügend war, um solche Störungen zu vermeiden. Sinkt der Natriumacetatgehalt unter 0,02 n, so wird die Leitfähigkeit der Proteinlösung im Verhältnis zur Leitfähigkeit des Puffers zu gross.

Aus zahlreichen Messungen an verschiedenen Proteinen konnte der Beweis erbracht werden, dass zwischen dem pH der Pufferlösung und der elektrophoretischen Beweglichkeit eines Eiweisskörpers eine nahezu lineare Beziehung besteht. Trägt man die Werte für die Beweglichkeiten zu den dazugehörigen

pH in ein Koordinatensystem ein, so kann man durch Extrapolation (am Schnittpunkt der Kurve mit der Null-Linie) den isoelektrischen Punkt eines Proteins sehr genau bestimmen. Diese Methode ermöglicht die Ermittlung des isoelektrischen Punktes von Proteinen, die im IEP schwer löslich sind oder sogar ausfallen.

Die Beweglichkeit eines Proteins, z.B. von Eieralbumin, ist aber nicht nur vom pH des puffernden Milieus, sondern auch von der Ionenkonzentration oder Ionenstärke abhängig \*). Ein Beispiel ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Versuche 1 bis 5 der Tabelle 3 wurden in Natriumacetatpuffer ausgeführt, Versuch Nr. 6 im Bariumacetatpuffer, Versuch Nr. 7 im Phosphatpuffer und Versuch Nr. 8 in einer ungepufferten Lösung. Man sieht, dass die Beweglichkeit von Eieralbumin in Natriumacetatpuffer von pH 5,04 eine Grösse von  $4,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ , in Bariumacetatpuffer bei pH 5,11 hingegen nur einen Wert von  $3,0 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  erreicht.

## V. Die Beziehungen zwischen Elektrophorese und Ultrazentrifuge

Aus der elektrophoretischen Beweglichkeit und aus der Masse der Proteinmolekel, wie sie aus der Bestimmung der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge erhalten wird, kann auch die Ladung eines Proteins bei einem bestimmten pH berechnet werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind jedoch nicht exakt, weil aus den umgebenden Elektrolytionen eine Ionenhülle oder Ionенatmosphäre rund um die Kolloidteilchen gebildet wird. Diese Ionenhülle ändert die Feldstärke in der unmittelbaren Nachbarschaft der Eiweißmolekülen und macht daher die Bestimmung der wirklichen freien Ladungen eines Proteins unsicher. Aus den Titrationskurven der Proteine lässt sich hingegen die Zahl der bei einem bestimmten pH vorhandenen positiven oder negativen Gruppen viel besser ermitteln.

Schon in seiner ersten Arbeit<sup>33)</sup> konnte Tiselius zeigen, dass ein Protein, welches sich in der Ultrazentrifuge als homogen erwies, bei der Elektrophorese unter Umständen in verschiedene Fraktionen aufgeteilt werden kann, wie z.B. die Serumglobuline. Auch der umgekehrte Fall, dass ein Protein sich bei der

\*) Als Ionenstärke bezeichnet man nach Lewis und Randall<sup>34)</sup> die halbe Summe von sämtlichen in der Lösung vorhandenen Ionen, und zwar ausgedrückt in Mol pro Liter, mal dem Quadrat ihrer Wertigkeit:

$$\Gamma/2 = 1/2 \sum c_i Z_i^2$$

Für uni-univalente Salze ist die Ionenstärke gleich der Molarität, für uni-divalente Salze (wie z.B. BaCl<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) beträgt die Ionenstärke das Dreifache der Molarität, für di-divalente Salze (wie MgSO<sub>4</sub>) das Vierfache.

*Tabelle 3*  
*Elektrophoretische Beweglichkeit einiger Proteine bei 20°*

Versuchsnummer	Protein	pH	Wanderungsrichtung	$\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \cdot 10^{-5}$
1	Eieralbumin	4,27	K	3,1
		4,44	K	1,4
		4,68	A	1,4
		4,90	A	3,4
		5,04	A	4,9
		5,27	A	6,6
2	Serumalbumin	4,21	K	6,0
		4,40	K	4,4
		4,68	K	2,0
		4,95	A	0,7
		5,13	A	2,4
		5,34	A	4,2
3	Haemocyanin	4,36	K	5,8
		4,67	K	2,9
		5,39	A	2,3
4	Bence Jones-Eiweiss	4,37	K	4,7
		4,67	K	2,9
		5,34	A	0,9
		5,65	A	2,6
5	C-Phycocyan	4,07	K	7,6
		4,34	K	4,4
		4,68	K	0,7
		4,87	A	0,9
		4,97	A	1,6
		5,35	A	3,7
6	Eieralbumin	4,27	K	3,6
		4,51	K	1,1
		5,11	A	3,0
7	Eieralbumin	5,98	A	11,0
		6,93	A	14,6
		7,71	A	18,0
8	C-Phycocyan	4,26	K	5,6
		5,70	A	5,9

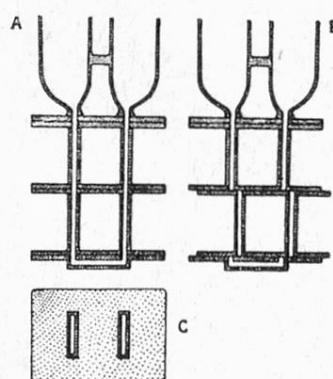
Elektrophorese wie ein einheitlicher Stoff verhält, während die Ultrazentrifugierung mehrere Bestandteile aufdeckt, wurde von *Tiselius* beschrieben. Ein Beispiel hierfür bilden jene Proteine, welche, wie die Phycoerythrine, bei Änderung des pH in einzelne Fragmente von gleicher Beweglichkeit, aber von verschiedener Masse zerfallen. Die beiden im Laboratorium von *Svedberg* entwickelten Methoden der Ultrazentrifugierung und der Elektrophorese ergänzen sich also in idealer Weise.

## VI. Die Vervollkommnung der optischen Anordnung

Den ersten grundlegenden Versuchen von *Tiselius* aus dem Jahre 1930 wurde grosse Beachtung geschenkt. Die Methode der Elektrophorese setzte sich jedoch erst 7 Jahre später allgemein durch, nachdem sie von *Tiselius* in wesentlichen Punkten vervollkommenet wurde. Sie stellt heute eine der wichtigsten Methoden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der Proteine dar. Ihre Bedeutung für die Lösung von biologischen und chemischen Fragen wird immer grösser. Die angebrachten Verbesserungen sind<sup>35)</sup>:

1. Bildung von scharfen Grenzschichten durch Verschiebung von Zellschliffen gegeneinander,
2. Senkung der Temperatur im Wasserthermostat etwas unterhalb des Dichtemaximums des Wassers, und
3. Einführung der *Foucault-Toepler'schen* Schlierenmethode zur Sichtbarmachung der Protein/Puffergrenzschicht.

ad 1. Die Zelle, in der die Grenzschicht zwischen Protein und Puffer erzeugt und während der Elektrophorese beobachtet wird, besteht aus vier Teilen: zwei gleichen mittleren Stücken, einem oberen und einem unteren Teil (Fig. 10),



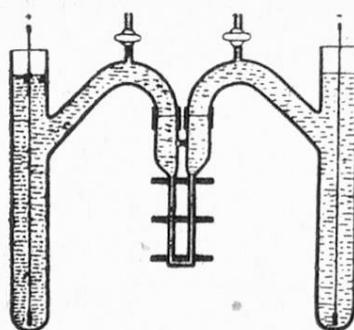
Figur 10

Vierteiliger Zellsatz nach *Tiselius* (Modell 1937)

A = Längsschnitt bei offenem Kanal

B = Längsschnitt mit verschobenem unteren Mittelstück

C = Schliffläche mit den zwei rechteckigen Kanalöffnungen im Querschnitt

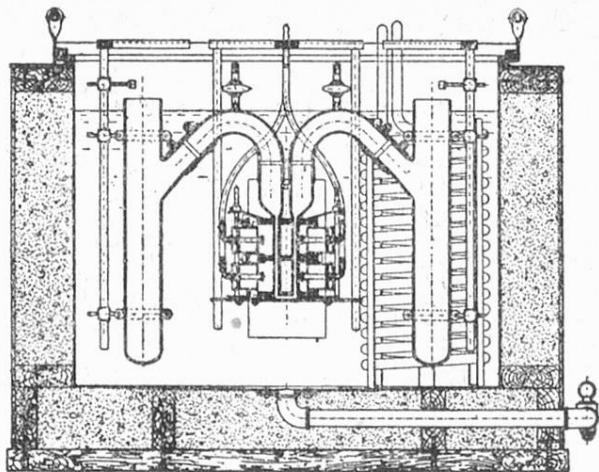


Figur 11

Zellensatz und Elektrodengefäße mit Flüssigkeit gefüllt (schematisiert)

welche durch Schliffflächen gegeneinander verschiebbar sind. Der Querschnitt des U-Rohres ist nicht mehr rund, sondern rechteckig. Diese Form gestattet einen maximalen Temperaturausgleich. Lässt man ferner den Lichtstrahl an der schmalen Seite der Zelle einfallen, so durchschreitet er eine genügend hohe Schicht der Analysenflüssigkeit, um Konzentrationsunterschiede an der Brechung des einfallenden Lichtes erkennen zu lassen. Zur Füllung werden die Grundkammer und das untere der mittleren Zellenstücke mit der zu untersuchenden Proteinlösung beschickt. Es folgt die Verschiebung des unteren Mittelstückes nach der Seite, so dass der U-förmige Hohlraum an zwei Stellen unterbrochen wird. Die oberen Zellenteile werden nun gereinigt und mit dem gleichen Puffer gefüllt, in welchem das zu untersuchende Eiweiß aufgelöst wurde. (Die Eiweißlösung muss zuerst 2—3 Tage bei 2—4° C gegen Puffer dialysiert werden.) Beim Zurückziehen des unteren Mittelstückes bis zur Deckung mit den oberen Teilen entstehen in der Schliffebene in beiden Schenkeln der Zelle zwei scharfe Grenzflächen. Das Vor- und Rückwärtsziehen der Schliffe erfolgt mit Hilfe eines pneumatischen Druckes. Die Zelle steht in Verbindung mit den beiden Elektrodengefäßen, welche durch zwei Gummiringe festgehalten werden (Fig. 11). Nachdem nun die Zelle und die Elektrodengefäße gefüllt sind, wird die ganze Apparatur in den Thermostaten eingesetzt und der Temperaturausgleich abgewartet. Ein Bild über die gesamte Einrichtung zeigt Fig. 12. Beim Durchtritt des Stromes von der einen Elektrode zur anderen bewegen sich die Grenzschichten, je nach pH und Ladung des eingefüllten Stoffes, auf der einen Seite nach oben, d. h. in die Pufferlösung («rising boundary»), und auf der anderen Seite nach unten («descending boundary»).

ad 2. Wird der Versuch bei niedriger Temperatur, etwa bei 2° C durchgeführt, so fallen die störenden Einflüsse der Konvektionsströmungen praktisch weg. Beim Durchtritt des Stromes entstehen im Inneren des U-Rohres Temperaturunterschiede, und zwar ist die Temperatur in den mittleren Abschnitten etwas höher als an den Wänden der Zelle. Es wird sich also in der Mitte ein Gebiet finden, in dem ein Dichtigkeitsminimum existiert. Die schwere Flüssigkeit an den Wänden wird sich senken, während in der Mitte die leichtere Flüssigkeit

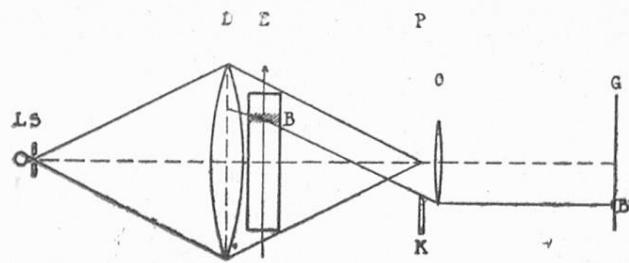


Figur 12

Gesamtansicht der Zelle mit Mechanismus zur Verschiebung der beiden Mittelstücke im Thermostat (*Tiselius*<sup>35</sup>)

zu steigen beginnt. Es entsteht so ein Konvektionsstrom, der die Grenzschicht zerstört. Wird aber die Temperatur so gewählt, dass Unterschiede der Dichte auf ein Minimum beschränkt sind, was in der Nähe des Dichtemaximums des Wassers der Fall ist, so fallen Konvektionseffekte praktisch weg.

ad 3. Eine der grössten Schwierigkeiten der «moving boundary method» war die Wahl eines geeigneten optischen Verfahrens zur Beobachtung der Grenzschichten. *Hardy* hatte bekanntlich die leichte Opaleszenz des koagulierten Eieralbumins verwendet, *Svedberg* in einer späteren Arbeit<sup>36)</sup> die Fluoreszenz im Ultraviolettlicht und *Tiselius* in seinen ersten grundlegenden Versuchen die UltraviolettabSORPTION der Proteinlösung. Diese Verfahren wurden für die neu konstruierte Zelle unbrauchbar. Die Einführung einer neuen optischen Methode zur Lokalisierung der Grenzschicht war daher notwendig. *Tiselius* fand ein solches Verfahren in der sog. *Foucault-Toepler'schen Schlierentechnik*<sup>37)</sup>, welche auf folgendem Prinzip beruht: in einem durchsichtigen Milieu mit ungleichmässigem Brechungsindex werden einfallende Lichtstrahlen gebrochen, und zwar werden die austretenden Lichtstrahlen nach der Seite des höheren Brechungsexponenten abgelenkt. Nun ist der Inhalt einer Elektrophoresezelle in der Höhe der Grenzschicht durch Änderung des Brechungsexponenten charakterisiert. Es besteht ein sog. Konzentrationsgradient. Wenn ein horizontales Strahlenbündel die Zelle durchtritt, werden daher diejenigen Lichtstrahlen, welche die Grenzschicht durchschreiten, nach unten abgelenkt. Schiebt man zwischen der Zelle und dem Objektiv der registrierenden Kamera eine wagrechte Blende ein, die gerade alle nach unten gebrochenen Strahlen abschirmt, so erscheint auf der photographischen Platte die Grenzschicht als schwarze Zone. Man nennt diese Zone auch den Schlierenschatten. Der Strahlengang ist in Figur 13 schematisch dargestellt. Die Lichtquelle L beleuchtet den horizontalen Spalt S mittelst einer Kondenslinse. Das Bild des horizontalen Spaltes wird durch die Schlierenlinse, den sog.

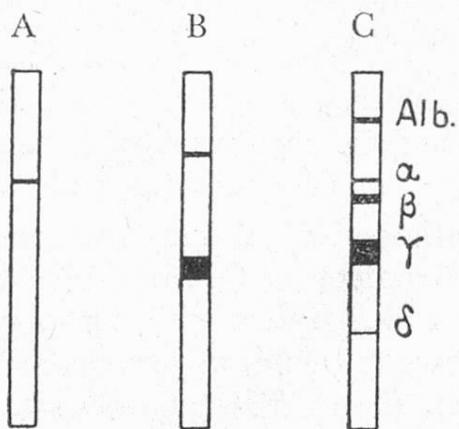


Figur 13

Strahlengang der einfachen Schlierenmethode

L = Lichtquelle	K = Schlierenblende
S = Horizontalspalt	P = Bild des Horizontalspaltes H
D = Schlierenlinse	O = Objektiv der Kamera
E = Elektrophoresezelle	B' = Bild der Grenzschicht B auf der
B = Grenzschicht (boundary)	photographischen Platte G

Schlierenkopf, gerade an die Stelle der wagrechten Blende vor dem Objektiv der Kamera projiziert. Auf der photographischen Platte erscheint das U-Rohr als dunkler senkrechter Streifen mit einem hellen Querstrich, der dem Bild B' der «boundary» B entspricht (Fig. 14 A). Nimmt man verschiedene Aufnahmen in bestimmten Zeitabschnitten auf, so kann man aus der Verschiebung des schwarzen Striches die Beweglichkeit des wandernden Stoffes bestimmen. Sind nun mehrere Proteine vorhanden (Fig. 14 B), so erscheinen nach einiger Zeit zwei oder mehr horizontale Banden. Mit dieser Methode konnte Tiselius einwandfrei den Nachweis mehrerer Globuline im Serum erbringen. Wie aus Figur 14 C hervorgeht, sind im Serum mindestens drei Globulinfraktionen vorhanden, die man als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Globulin bezeichnet. Das Albumin, das die grösste Beweglichkeit aufweist, findet sich im oberen Teil der Zelle. Es folgen hierauf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Globuline, während das  $\gamma$ -Globulin die geringste Beweg-



Figur 14

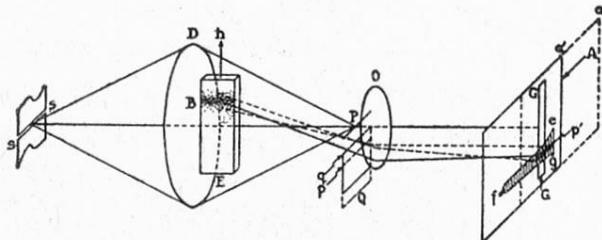
Schlierenschatten verschiedener Substanzen,  
wie sie auf der Mattscheibe erscheinen

A = einheitliches Eiweiss  
B = Gemisch von zwei Eiweissarten

C = Serum mit Albumin,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  
 $\gamma$ -Globulinen  
 $\delta$  = Elektrolytgradient

lichkeit zeigt. Bei der Untersuchung von Serum wurde noch eine fünfte Bande entdeckt, die sog.  $\delta$ -boundary. Sie ist nahezu unbeweglich und bleibt an der Ausgangslage, bei der der Versuch begonnen wurde, stehen. Es handelt sich nicht um einen Eiweissgradienten, sondern um einen Elektrolytgradienten, der durch die Wirkung des *Donnan-Gleichgewichtes* zwischen Puffer und Eiweisslösung zustandekommt \*).

Mit dieser einfachen Schlierenmethode konnten lediglich die Beweglichkeit und Einheitlichkeit der untersuchten Proteine festgestellt werden. Um aber in einem Proteingemisch das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander zu ermitteln, wurden ziemlich bald 3 Methoden ausgearbeitet. Von diesen haben sich zwei eingebürgert. Die von *Lamm*<sup>38)</sup> entwickelte «scale method» hat zwar den Vorteil einer einfachen Versuchsanordnung, benötigt jedoch sehr langwierige Rechenarbeiten zur Auswertung der Resultate. Da sie heute durch die beiden anderen Verfahren ersetzt ist, wird im folgenden nicht weiter auf die Skalenmethode eingegangen. Die beiden anderen Verfahren, die etwas ausführlicher besprochen werden sollen, sind: 1. die «Schlieren scanning method» von *Longsworth* und 2. die Schrägpalt-Zylinderlinsenmethode von *Philpot-Svensson*.



Figur 15

Strahlengang der «Schlieren scanning method» von *Longsworth*<sup>39)</sup>

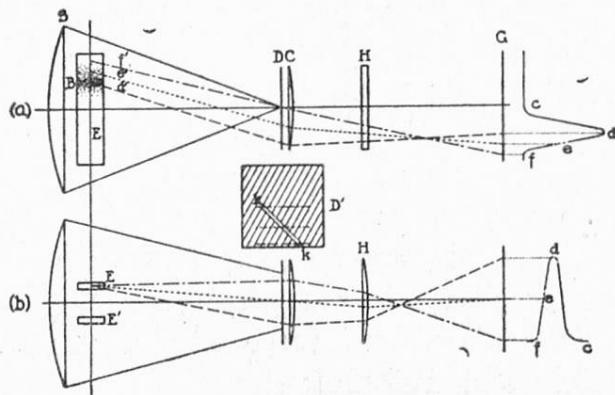
s = Horizontalspalt	O = Objektiv der Kamera
D = Schlierenkopf	A = zweite Blende
B = boundary	vor der photographischen Platte
Q = Schlierenblende	mit Vertikalspalt G

Die bewegliche Blende Q und die photographische Platte sind miteinander gekoppelt.

Die *Longsworth*-Methode ist in Figur 15 schematisch dargestellt. Dem Verfahren liegt folgender Gedanke zu Grunde: wie bei der einfachen Schlierenmethode wird im Punkt P durch den Schlierenkopf D ein Bild des Horizontalspaltes entworfen. Eine zweite Blende A mit einem Vertikalspalt G befindet sich vor der photographischen Platte. Bewegt man nun die Schlierenblende Q von unten nach oben, d.h. von p nach q, so werden zuerst die von der Protein/Puffergrenzschicht B am stärksten gebrochenen Lichtbündel abgeschirmt. Kop-

\*) Zwischen der reinen Pufferlösung und dem Proteinmilieu existiert trotz langer Dialyse ein Unterschied in der Elektrolytenkonzentration, der durch das *Donnan-Gleichgewicht* bedingt ist. Da nun beim Elektrophoreseversuch nur die Proteine wandern, bleibt dieser Unterschied an der ursprünglichen Grenzschicht bestehen. Es kommt so zu einem Elektrolytgradienten, der ebenfalls einen Schlierenschatten hervorruft.

pelt man mit der aufsteigenden Bewegung der Schlierenblende eine horizontale Gleitbewegung der photographische Platte von a nach a', so erscheint der Konzentrationsgradient nicht mehr als Horizontalband, sondern in Form einer Kurve, die auf Figur 15 schraffiert ist. Sind mehrere Gradienten vorhanden, so entstehen gleichzeitig verschiedene Zacken nebeneinander. Wie Longsworth<sup>40)</sup> gezeigt hat, ist der Flächeninhalt der in einer solchen Zache projizierten Gausskurve der Konzentration der betreffenden Eiweissfraktion proportional.



Figur 16

Strahlengang der Schrägschlitz-Zylinderlinsen-Methode von *Philpot-Svensson*

(a) = Längsschnitt	C = Objektiv der Kamera
(b) = Grundriss	H = Zylinderlinse
S = Schlierenkopf	G = Mattscheibe
B = boundary	f', e', d' = verschieden stark abgelenkte
D = Schrägschlitz	Strahlenbündel

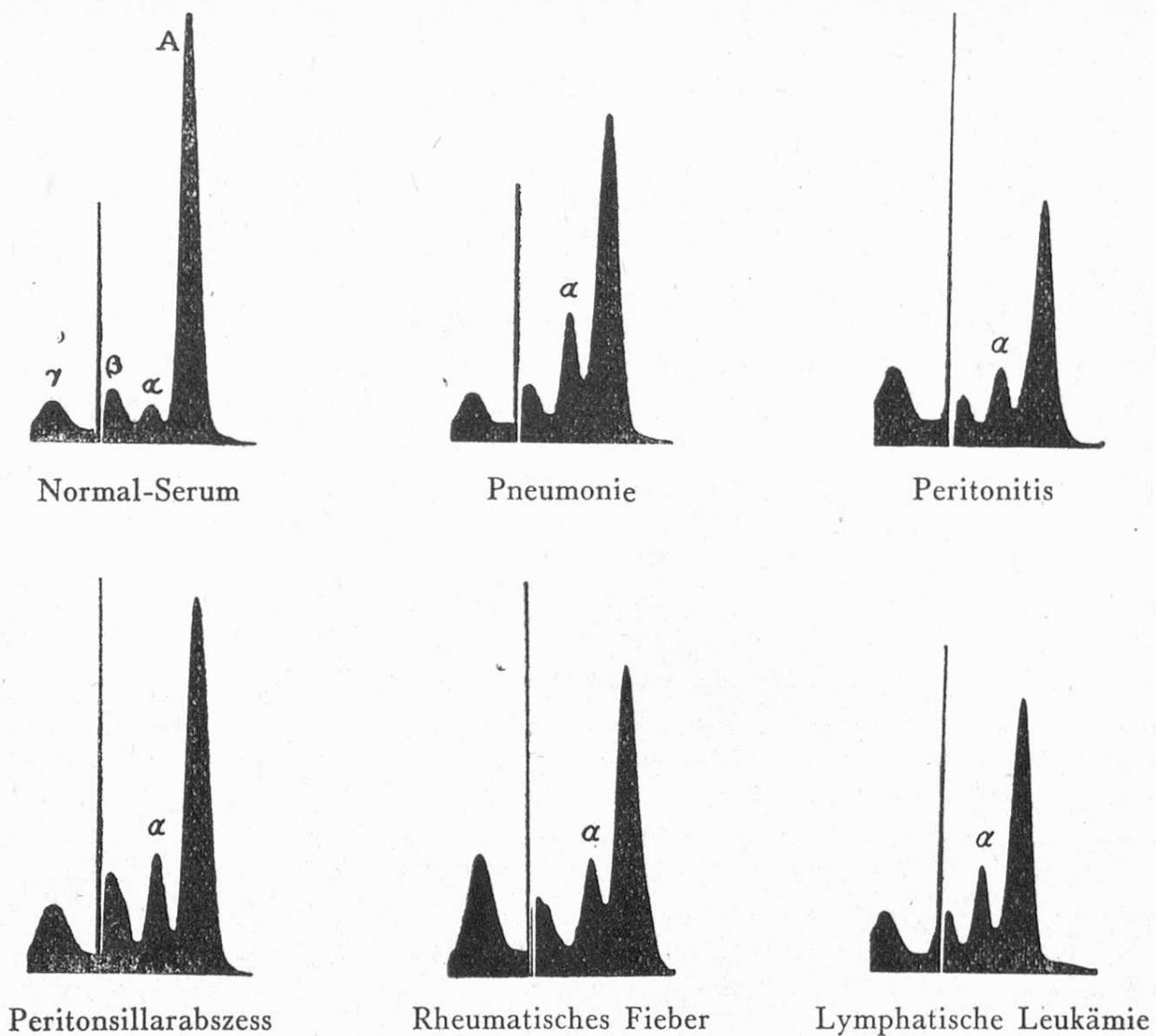
Die Schrägschlitz-Zylinderlinsenmethode<sup>41) 42) 43)</sup>, die in Figur 16 dargestellt ist, hat den Vorteil, dass die Kurve während der ganzen Dauer des Versuchs auf einer Mattscheibe sichtbar ist. An Stelle der wagrechten Schlierenblende wird ein zweiter schräger Spalt k vor dem Kameraobjektiv aufgestellt. Der Schlierenkopf entwirft auf diesem zweiten schrägen Spalt ein Bild des ersten, in Figur 16 nicht dargestellten Horizontalpaltes. Zwischen dem Kameraobjektiv und der Mattscheibe G ist eine Zylinderlinse H eingeschaltet, welche nur senkrechte Strahlenbündel ohne Ablenkung durchtreten lässt, dagegen beeinflusst die Zylinderlinse den Verlauf von Lichtstrahlenbündeln in der Horizontalebene. Durch den schrägen Spalt werden nun die vom Proteingradienten B nach unten abgelenkten Strahlenbündel in horizontaler Richtung verlagert und daher von der Zylinderlinse aus dem «normalen» Verlauf herausgenommen. Verfolgt man z.B. den nicht abgelenkten Lichtstrahl f', der durch den obersten Punkt des schrägen Spaltes tritt, so sehen wir, dass derselbe auf der Mattscheibe beim Punkt f abgebildet wird. Der abgelenkte Lichtstrahl e' trifft hingegen den Schrägschlitz in der Mitte, er wird etwas nach der Seite in horizontaler Richtung verschoben. Der Punkt e liegt daher nicht mehr auf der Basislinie f-c, sondern in einer gewissen Entfernung davon. Dasselbe gilt für den Lichtstrahl d' in noch viel

stärkerem Masse. Dieser durchtritt den Schrägschliff in der untersten Ecke, wird also am weitesten nach der Seite verlagert. Die Zylinderlinse entwirft ein Bild von ihm im Punkt d. Da nun die Grenzschicht nicht aus drei Punkten, sondern aus einem Kontinuum besteht, bildet sich auf der Mattscheibe die typische Kurve des Konzentrationsgradienten f-e-d-c ab. Die Apparatur der Medizinischen Universitätsklinik in Basel ist mit einer solchen Zylinderlinse ausgerüstet. Es gibt jedoch Laboratorien, welche beide Systeme an der gleichen Apparatur besitzen, so dass der Untersucher je nach dem Zweck bald diese, bald jene Methode verwenden kann.

## VII. Einige Ergebnisse der Anwendung der Elektrophorese

Seitdem Tiselius seine verbesserte Methode veröffentlicht hat, wurden mit dieser Apparatur in kurzer Zeit zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Eiweißkörper und anderer hochpolymerer Stoffe durchgeführt. Der grösste Teil dieser Studien bezieht sich auf biologische oder medizinische Fragen. Ganz allgemein ist aber die Methode zu einem der wichtigsten Hilfsmittel der Makromolekularchemie geworden. Sie leistet, wie die Ultrazentrifugierung, bei der Isolierung von hochmolekularen Substanzen wertvolle Dienste, indem sie den Chemiker fortlaufend über den Reinheitsgrad seiner Präparate orientiert. Ein ausgezeichnetes Beispiel hierzu bildet die Fraktionierung von menschlichem Blutplasma, wie sie von Cohn und Mitarbeitern<sup>44)</sup> in jahrelangen Studien am Physikalisch-chemischen Institut der Harvard Medical School ausgearbeitet wurde. Mit Hilfe eines sorgfältig ausgebauten Systems von wiederholten Alkoholfällungen war es möglich, aus menschlichem Blutplasma reines Albumin,  $\gamma$ -Globuline, Fibrinogen und Thrombin für die Bedürfnisse der Armee in grossem Maßstab, d.h. fabrikmäßig herzustellen und den Verwundeten und Kranken zuzuführen. Die Fällungsbedingungen der einzelnen Plasmafraktionen wurden je nach dem Ergebnis der elektrophoretischen Untersuchung und der Ultrazentrifugierung solange verfeinert und verbessert, bis das Produkt in physikalisch-chemischer Hinsicht einwandfrei war. Überraschenderweise zeigte es sich, dass diese reinen Produkte, selbst bei fünffach stärkerer Konzentration als im Blut, klinisch in ausgezeichneter Weise ertragen wurden. (Die elektrophoretische Untersuchung wird, neben der Ultrazentrifugierung, in der makromolekularen Chemie den Platz einnehmen, den die Schmelzpunktbestimmung oder die Gefrierpunktserniedrigung bei der Bestimmung des Molekulargewichtes der niedermolekularen Verbindungen innehaben, dagegen dürften präparative Arbeiten mit Hilfe der Elektrophorese oder der Ultrazentrifuge nur in beschränktem Umfang möglich sein, da die Ausbeuten mit Hilfe solcher, im Grunde genommen analytischer Apparate, gering sind.)

An dieser Stelle sollen jetzt einige typische Beispiele der Anwendung der Schlierenmethode auf die Untersuchung der Bluteiweißkörper erörtert werden.



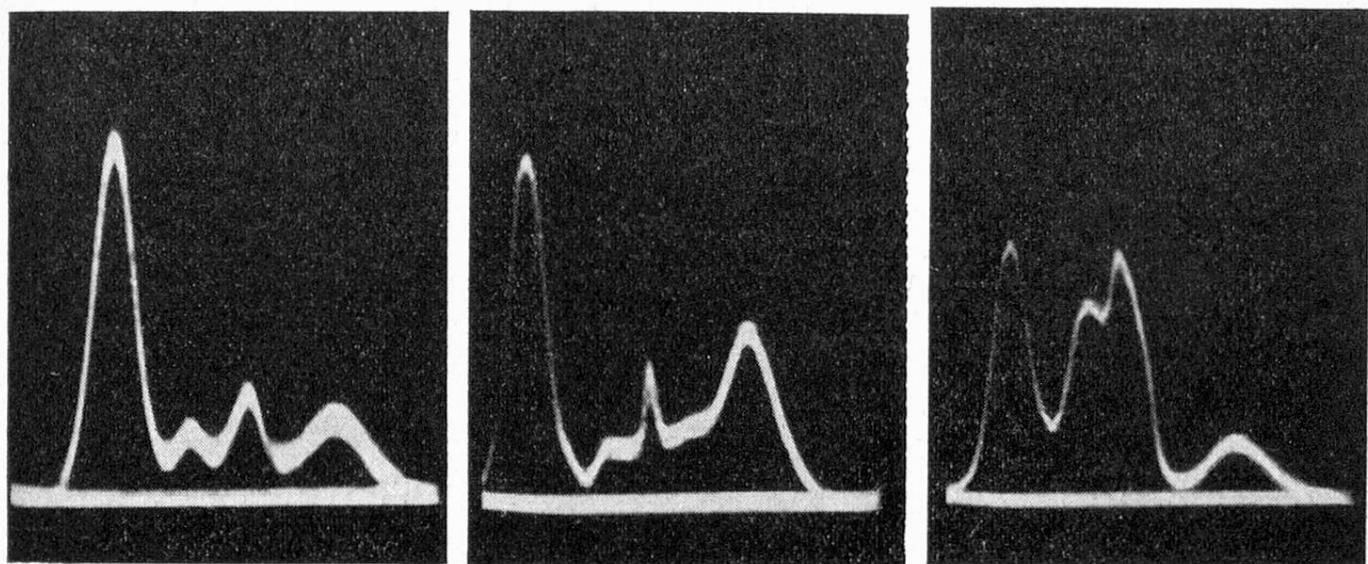
Figur 17

Schlierendiagramme (descending boundary) nach der *Longsworth-Methode* bei Patienten mit fieberhaften, entzündlichen Zuständen, nach *Longsworth, Shedlovsky und Mac Innes* <sup>45)</sup>

Der Nachweis der Heterogenität der Serumglobuline, von der wir bereits gesprochen haben, war eine ausserordentlich wichtige Entdeckung. Aus den in Figur 17 angeführten, mit der *Longsworth-Methode* erhaltenen Diagrammen geht die klinische Bedeutung solcher Untersuchungen deutlich hervor. Betrachten wir zuerst das Diagramm eines normalen menschlichen Serums, so sehen wir die typischen Zacken des Albumins und der drei Globuline. Eine gewisse Schwierigkeit in der Deutung der Resultate liegt in der sog. « $\beta$ -Globulin disturbance» der «descending boundary». Das normale Bild ist bei gesunden Individuen mit grosser Regelmässigkeit reproduzierbar, dasjenige von Kranken ist von dem der gesunden Menschen derart verschieden, dass zuerst die Interpretation dieser

pathologischen Befunde schwierig war. Mit der Zeit zeigten sich jedoch gewisse Richtlinien, so dass Schlussfolgerungen möglich wurden. Die Patienten der in Figur 17 dargestellten Seren hatten ein gemeinsames Merkmal: sie hatten Fieber. Das Charakteristische dieser Seren war, wie man ohne weiteres sieht, die Vermehrung des  $\alpha$ -Globulins. Diese Zunahme des  $\alpha$ -Globulins wurde immer wieder bei fiebераftigen Zuständen gefunden, oder allgemeiner gesprochen: bei Zuständen, die mit Entzündung und Einschmelzung von Geweben einhergingen.

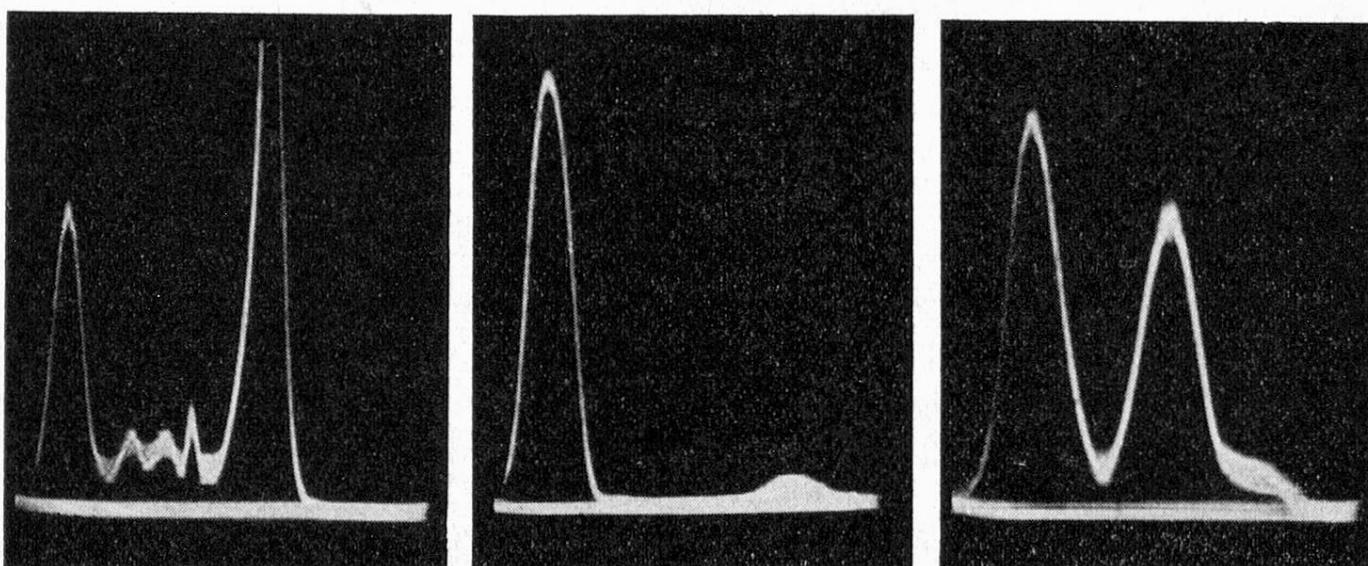
Zahlreiche Autoren haben sich mit der Untersuchung von normalen und pathologischen Seren beschäftigt. Es liegt bereits ein grosses Material darüber vor. In unserem Lande wurden bis jetzt hauptsächlich von Wiedemann<sup>46)</sup> <sup>47)</sup> <sup>48)</sup> in den Laboratorien der Firma Sandoz Basel solche Analysen durchgeführt. An der medizinischen Universitätsklinik in Basel untersuchen wir gegenwärtig Seren von Leberkranken nach der Philpot-Svensson-Methode. Das Bild eines solchen Hepatitis-Serums ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Das Hepatitis-Serum ist gekennzeichnet durch das Auftreten eines Plateaus zwischen den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Globulinen. Wir haben bisher feststellen können, dass bei allen Patienten, bei denen ein solches «Bödeli» bestand, der tödliche Ausgang der Erkrankung ein unvermeidlicher war. Daneben ist zum Vergleich das Bild eines normalen, sowie dasjenige eines nephrotischen Serums zu sehen. Auffallend ist am Nephroseserum die enorme Verminderung der Albuminfraktion, während eine Vermehrung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Globuline besteht. Bei Nephrose ist auch der Cholesteringehalt des Serums stark erhöht. Wie man heute weiss, sind die Lipoide des Serums, die Phosphatide, das Neutralfett und namentlich das Cholesterin in mehr oder weniger loser Bindung an die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Globuline gebunden (Lipoproteide). Das Serum eines multiplen Myeloms zeigt hingegen eine enorme Vermehrung der  $\gamma$ -Globuline, oder besser eines mit der  $\gamma$ -Globulinfraktion wandernden Eiweisskörpers. Es gibt aber auch Fälle von multiplen Myelomen, bei denen die  $\beta$ -Globuline vermehrt sind. Man unterscheidet heute deshalb  $\beta$ - und  $\gamma$ -Myelome. Das fünfte Bild stellt ein Musterbeispiel eines in physikalisch-chemischer Hinsicht einheitlichen Proteins dar. Es handelt sich um ein zufällig in unsere Hände geratenes Muster von menschlichem Albumin, das in der amerikanischen Armee, insbesondere bei der Marine und den Commandos zur Bekämpfung des Schockzustandes bei Schwerverwundeten verwendet wurde. Die Kurve verläuft ganz symmetrisch, irgendwelche Spuren einer Globulinfraktion sind nicht mehr vorhanden. Am Schluss des Bildes sieht man nur noch die sog.  $\varepsilon$ -Zacke, den Elektrolytgradienten, der durch das Donnan-Gleichgewicht bedingt ist. Schliesslich ist im letzten Diagramm das Untersuchungsergebnis eines wässrigen Extraktes aus der Augenlinse des Rindes reproduziert. Man sieht aus diesem Bild, dass die Linse, das eiweissreichste Organ des tierischen Körpers, hauptsächlich zwei Eiweissfraktionen enthält: das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystallin. Die beiden Proteine unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Beweglichkeiten, sowie auch durch ihren Gehalt an Sulfhydrylgruppen (nur das  $\beta$ -Krystallin gibt eine deutliche Nitroprussidreaktion). Sämtliche hier wiedergegebenen Versuche



Normal-Serum

Hepatitis

Nephrose



Myelom

U.S.A.-Albumin

Rinderlinseneiweiss

Figur 18

Schlierendiagramme (descending boundary), aufgenommen nach dem *Philpot-Svensson*-Verfahren mit der Apparatur der medizinischen Universitätsklinik Basel

wurden im Veronalpuffer nach *Michaelis*<sup>49)</sup> bei pH 7,9 und einer Ionenstärke von  $\Gamma/2 = 0,1$  ausgeführt.

Die Methode der Elektrophorese wurde auch auf andere Körperflüssigkeiten und Gewebsextrakte ausgedehnt. Tuberkulin z.B. wurde von *Seibert*<sup>50)</sup> elektrophoretisch untersucht. Es ist mir nicht möglich, in diesem Rahmen auf alle diese



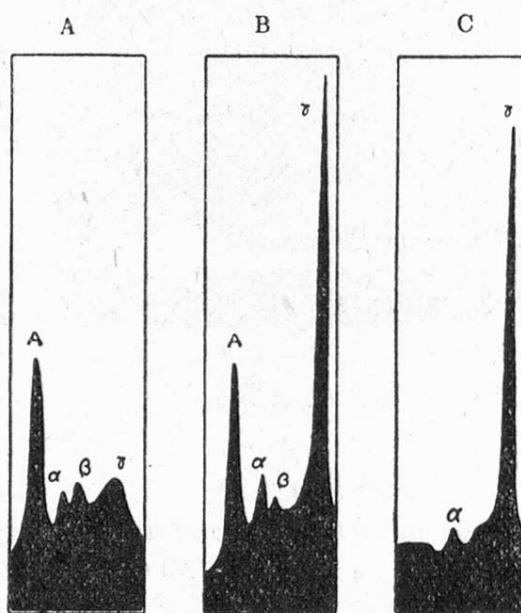
Figur 19

Fortschritte im Reinigungsgrad eines Hypophysenhormons

A = noch nicht vollständig gereinigt      B = vollständig gereinigt  
Nach *Shedlovsky und Mitarbeitern*<sup>51)</sup>

Arbeiten einzugehen. Ein Gebiet, welches dem Chemiker näherliegt, ist die Verwendung der Elektrophorese als Kontrollmethode für die Reinigung von Hormonen, die Eiweissnatur besitzen. In Figur 19 ist der Fortschritt im Reinigungsgrad eines Hypophysenhormons deutlich zu sehen.

In der Immunitätslehre war die Anwendung der Elektrophorese, sowohl in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht, ganz besonders aufschlussreich. *Tiselius*<sup>52)</sup> zeigte als erster, dass die Antikörper eines künstlich immunisierten Kaninchens in der  $\gamma$ -Globulinfraktion enthalten sind. Später<sup>53)</sup> untersuchte er hochgereinigte Antikörper und fand, dass sie sich bezüglich ihrer Beweglichkeit nur wenig von den  $\gamma$ -Globulinen eines normalen Serums unterschieden. Figur 20 zeigt eine ähnliche Untersuchungsreihe von *Moore, Van der Scheer und Wyckoff*<sup>54)</sup> am Pferdeserum. Das erste Bild zeigt ein normales Pferdeserum, das



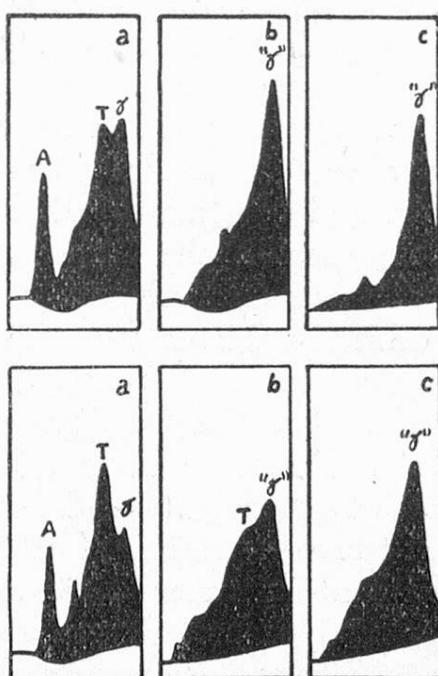
Figur 20  
Antikörperbildung beim Pferd

A = normales Pferdeserum  
B = Serum des gleichen immunisierten Tieres

C = Antikörperkonzentrat

Nach *Moore, van der Scheer und Wyckoff*<sup>54)</sup>

zweite Bild dasjenige eines immunisierten Tieres und das dritte das eines Antikörperkonzentrates. Für die Serotherapie der Infektionskrankheiten wäre es natürlich von grosser Wichtigkeit, wenn ein Verfahren zur Anreicherung der Antikörper gefunden werden könnte. Bei der Injektion von Antiseren stellen die übrigen Eiweisskörper, das Albumin, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Globuline nur Ballaststoffe dar. Letztere würden bei der Verwendung von reinen  $\gamma$ -Globulinen wegfallen. Die Versuche zur Anreicherung der Antikörper sind noch in vollem



Figur 21

Wirkung von peptischen Fermenten auf antitoxisches Pferdeserum  
obere Serie antidiphtherisches, untere Serie antitetanisches Serum  
a = vor, b und c = nach der peptischen Verdauung

Nach van der Scheer und Wyckoff<sup>55)</sup>

Fluss. In den Vereinigten Staaten ist kürzlich eine Methode ausgearbeitet worden, welche durch Einwirkung von eiweisspaltenden Fermenten auf Antiseren angeblich eine Konzentrationssteigerung der « $\gamma$ »-Globuline, d. h. der Antikörper erreicht. Zwei derartige Fälle sind in Figur 21 wiedergegeben. Es handelt sich um antitoxische Seren, d.h. um Seren, die gegen Bakterientoxine gerichtet sind. Charakteristisch für diese antitoxischen Pferdeseren ist im Gegensatz zu den antibakteriellen Seren das Auftreten einer T-Zacke in der Nähe der  $\gamma$ -Globulinfraktion. In beiden Fällen wird als Folge der peptischen Verdauung eine Anreicherung von  $\gamma$ -Globulin, bzw. von Antikörpern erreicht. Ob sich die Methode der enzymatischen Anreicherung von Antikörpern bewähren wird, ist fraglich.

## VIII. Schlussbetrachtungen

Damit bin ich am Schluss meiner Ausführungen angelangt. Ich hoffe, Ihnen ungefähr gezeigt zu haben, in welcher Richtung und in welchem Umfang die Charakterisierung der Proteine durch physikalisch-chemische Methoden möglich ist. Ausgehend von den amphoteren Eigenschaften der Aminosäuren, Peptide und Proteine wurden die Dissoziationskonstanten und Titrationskurven dieser Stoffe besprochen. Es wurde die Bestimmung der Zahl der freien Ladungen und die Bedeutung der Dielektrizitätsdispersion und Strömungsdoppelbrechung zur Charakterisierung der Proteine gestreift. Es wurde ferner die Entwicklung der Methode der Elektrophorese historisch beleuchtet, die Technik dieser Methode und die optische Versuchsanordnung etwas näher betrachtet. Schliesslich wurden verschiedene Resultate auf dem Gebiet der Untersuchung der Bluteiweisskörper, der Reinigung von Hormonen und von immunisierenden Stoffen erörtert.

Zum Schluss sei noch eine persönliche Bemerkung gestattet. Wenn heute die Charakterisierung der Proteine sich ganz nach der physikalisch-chemischen Richtung zu orientieren scheint, so dürfen die vielen analytischen und biochemischen Untersuchungen nicht vergessen werden. In Zukunft wird auch der chemischen Charakterisierung der Proteine Beachtung geschenkt werden müssen. Bei den physikalisch-chemischen Methoden handelt es sich um die Anwendung der gleichen Prinzipien, die sich schon bei der Erforschung der niedermolekularen Verbindungen bewährt haben — nur auf die Ebene der Makromoleküle übertragen. Diese Methoden sind in erster Linie analytische Methoden und stellen daher einen Teil der analytischen Chemie dar. Zwar ist es heute für einen Physiker leichter, in die Chemie einzudringen, als umgekehrt für einen Chemiker, sich in die physikalische Denkweise einzuarbeiten. Dass aber durch ein solches gegenseitiges Durchdringen Fortschritte in der Erkenntnis der Lebensvorgänge erzielt werden können, darf nach dem Stand der Dinge mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden. Jede neue Erkenntnis über die Chemie oder physikalische Chemie der Eiweisskörper bringt uns einen Schritt näher zur Lösung der Frage nach den Lebensvorgängen. Denn wo in der Natur Eiweiss ist, da ist auch Leben.

### Literatur

- <sup>1)</sup> *J. N. Brönsted*, Chem. Rev., 5, 231 (1928).
- <sup>2)</sup> *C. L. A. Schmidt*, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins, Thomas, Springfield, 1938. Addendum to the Chemistry of the Amino Acids and Proteins, Thomas, Springfield, 1943.
- <sup>3)</sup> *E. J. Cohn and J. T. Edsall*, Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions, Reinhold, New York, 1943.
- <sup>4)</sup> *W. Pauli und E. Valkó*, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1933.
- <sup>5)</sup> *E. J. Cohn*, Physiol. Rev., 5, 349 (1925).

- <sup>6)</sup> G. Perlmann und H. Herrmann, Biochem. J., **32**, 926 (1938).  
<sup>7)</sup> I. Lichtenstein, Biochem. Z., **303**, 13 (1939).  
<sup>8)</sup> A. Neuberger, Biochem. J., **28**, 1982 (1934).  
<sup>9)</sup> D. I. Hitchcock, J. Gen. Physiol., **6**, 95 (1923—24).  
<sup>10)</sup> E. J. Cohn, Chem. Rev., **24**, 203 (1939).  
<sup>11)</sup> K. Umlauf, Wied. Ann., **45**, 304 (1892).  
<sup>12)</sup> G. Boehm, Abderhalden's Handb. Biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, 3939 (1939).  
<sup>13)</sup> Y. Björnstahl, Inaug.-Diss., Uppsala, 1924.  
<sup>14)</sup> G. Boehm und R. Signer, Klin. Wschr., **11**, 599 (1932).  
<sup>15)</sup> G. Boehm, Biochem. Z., **294**, 325 (1937).  
<sup>16)</sup> A. L. v. Muralt und J. T. Edsall, J. Biol. Chem., **89**, 315 (1930).  
<sup>17)</sup> G. Boehm, Klin. Monbl. Augenhk., **92**, 347 (1934).  
<sup>18)</sup> G. Boehm und R. Signer, Helv. Chim. Acta, **14**, 1370 (1931).  
<sup>19)</sup> G. Boehm, Biochem. Z., **282**, 32 (1935).  
<sup>20)</sup> W. Kuhn, Koll. Z., **62**, 272 (1933).  
<sup>21)</sup> J. T. Edsall, Advances Coll. Sci., **1**, 269 (1942).  
<sup>22)</sup> H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 2. Auflage (1939).  
<sup>23)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, Akad. Verlagsgesell., Leipzig, Vol. **2**, 357 (1932).  
<sup>24)</sup> W. Kuhn, Z. angew. Chemie, **49**, 858 (1936).  
<sup>25)</sup> R. B. Corey, Chem. Rev., **26**, 227 (1940).  
<sup>26)</sup> R. Signer und H. Gross, Z. Physikal. Chem., **165**, 184 (1933).  
<sup>27)</sup> G. Bier, Experientia, **2**, 82 (1946).  
<sup>28)</sup> J. P. Greenstein und J. Wyman, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2341 (1938).  
<sup>29)</sup> J. P. Greenstein, F. W. Klemperer und J. Wyman, J. Biol. Chem., **125**, 515 (1938); **129**, 681 (1939).  
<sup>30)</sup> F. F. Reuss, Mém. Soc. Nat. Moscou, **2**, 327 (1809).  
<sup>31)</sup> W. B. Hardy, J. Physiol., **24**, 288 (1899).  
<sup>32)</sup> W. B. Hardy, J. Physiol., **33**, 251 (1905).  
<sup>33)</sup> A. Tiselius, Inaug.-Diss., Uppsala (1930).  
<sup>34)</sup> G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New-York, 1923.  
<sup>35)</sup> A. Tiselius, The Harvey Lectures, **35**, 37 (1939—40).  
<sup>36)</sup> T. Svedberg und N. D. Scott, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 2700 (1924).  
<sup>37)</sup> H. Schardin, Das Toepler'sche Schlierenverfahren. Grundlagen für seine Anwendung und quantitative Auswertung. VDI-Verlag, Berlin (1934).  
<sup>38)</sup> O. Lamm, Inaug.-Diss., Uppsala (1937).  
<sup>39)</sup> L. G. Longsworth und D. A. Mac Innes, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 705 (1940).  
<sup>40)</sup> L. G. Longsworth, Ann. N. Y. Acad. Sci., **39**, 105 (1939).  
<sup>41)</sup> J. S. L. Philpot, Nature, **141**, 283 (1938).  
<sup>42)</sup> H. Svensson, Koll. Z., **87**, 180 (1939).  
<sup>43)</sup> J. W. Burns und L. K. Henke, Rev. Sci. Instruments, **12**, 401 (1941).  
<sup>44)</sup> E. J. Cohn, L. E. Strong, W. L. Hughes, D. J. Mulford, J. N. Ashworth, M. Melin und H. L. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 459 (1946).  
<sup>45)</sup> L. G. Longsworth, T. Shedlovsky und D. A. Mac Innes, J. Exptl. Med., **70**, 399 (1939).

- <sup>46)</sup> *E. Wiedemann*, Schweiz. Med. Wschr., **74**, 566 (1944).
- <sup>47)</sup> *E. Wiedemann*, Schweiz. Med. Wschr., **75**, 229 (1945).
- <sup>48)</sup> *E. Wiedemann*, Schweiz. Med. Wschr., **76**, 241 (1946).
- <sup>49)</sup> *L. Michaelis*, Biochem. Z., **234**, 139 (1931).
- <sup>50)</sup> *F. B. Seibert und J. W. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 272 (1943).
- <sup>51)</sup> *T. Shedlovsky, A. Rothen, R. O. Greep, H. B. van Dyke und B. F. Chow*, Science, **92**, 178 (1940).
- <sup>52)</sup> *A. Tiselius*, Biochem. J., **31**, 1464 (1937).
- <sup>53)</sup> *A. Tiselius und E. A. Kabat*, J. Exptl. Med., **69**, 119 (1939).
- <sup>54)</sup> *D. H. Moore, J. van der Scheer und R. W. G. Wyckoff*, J. Immunol., **38**, 221 (1940).
- <sup>55)</sup> *J. van der Scheer und R. W. G. Wyckoff*, Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., **45**, 634 (1940).

Der Präsident dankt dem Referenten für den Vortrag, der lebhaftes Interesse gefunden hat, sowie dem Basler medizinischen Institut, in welchem die experimentellen Arbeiten durchgeführt worden sind. Prof. Briner drückt seine Freude über diese neuen Arbeitsmethoden aus und glaubt, dass man sie in irgendeiner Form auch der breiteren Öffentlichkeit zugänglich machen sollte; dadurch könnte noch mehr Verständnis gewonnen werden für die Anschaffung kostspieliger Apparaturen, die oft unumgänglich sind, um einerseits der Volksgesundheit in vermehrtem Masse zu dienen und andererseits mit den Forschungsmöglichkeiten des Auslandes Schritt zu halten.

Nach einer kurzen Pause kann zum geschäftlichen Teil übergegangen werden, der mit dem Jahresbericht des Präsidenten beginnt.

## Rapport annuel du président 1945–1946

Lorsque l'an dernier, à Lugano, nous acceptâmes l'invitation de notre collègue, le Dr. Bissegger, de nous retrouver à Soleure, nous le fîmes d'autant plus volontiers que 27 ans s'étaient déjà écoulés depuis la dernière fois que nous avions tenu notre assemblée dans la ville de Saint-Urs. Comme en mai 1919, nous sommes aujourd'hui au lendemain d'une guerre mondiale et, bien qu'un plus long laps de temps nous sépare de la fin de la guerre, nous ne pouvons pas dire que les difficultés de l'heure présente soient moindres que les soucis d'alors. Il n'en est que plus réjouissant et réconfortant de voir avec quel entrain vous avez répondu à notre invitation! Et j'espère que votre attente ne sera pas déçue, car notre collègue Bissegger s'est donné toute la peine imaginable pour nous faciliter l'exécution de notre programme scientifique et pour nous rendre aussi agréables que possible les deux jours que nous allons passer dans cette aimable cité et ses environs. Je tiens à l'en remercier d'ores et déjà en votre nom à tous et en mon nom personnel.

## *1. Procès-verbal*

Cette année le procès-verbal, ou plutôt le compte-rendu de notre assemblée de Lugano vous est parvenu un peu plus tôt que l'année dernière et j'aime à croire, qu'après avoir eu le loisir de le lire, vous n'aurez pas beaucoup d'amendements à proposer ou d'observations à y faire, de sorte que nous pourrons l'accepter à l'unanimité, en remerciant notre dévoué secrétaire, le collègue Dr. Jaag, pour sa rédaction conscienceuse et soignée.

## *2. Mouvement des membres*

Depuis l'assemblée de Lugano, où nous avions annoncé 12 membres honoraires, 188 membres individuels et 78 membres collectifs, soit un total de 278, le nombre de nos membres a encore progressé par l'admission de 12 nouveaux membres individuels et de 3 membres collectifs. Nous renouvelons à ceux de ces nouveaux membres qui sont ici présents nos meilleurs souhaits de bienvenue dans notre société et je me fais un plaisir de vous donner la liste de nos nouveaux collègues. Ce sont:

a) membres individuels, Messieurs

Dr. Ph. Sjöstedt, Suchard S. A., Serrières

Dr. Jean Deshusses, Laboratoire cantonal, Genève

Dr. Erhard Moor, Institut fédéral de chimie agricole, Liebefeld-Berne

Dr. Adolf Knappp, Chocolat Tobler S. A., Berne

Dr. Hans Geret, Washingtonstrasse 39, Rorschach

Dr. Hans Joss, Rud. Wyssweg 10, Berne

Dr. Herbert Rentschler, Institut fédéral d'essais, Wädenswil

Dr. R. Grand-Obrist, Assistant du chimiste cantonal, Aarau

Dr. Edouard Briquet, Châtelaine 91, Genève

Alfred Zust, pharmacien, Assistant au Laboratoire cantonal, Lucerne

Dr. Emile Matthey, Laboratoire cantonal, Lausanne

Dr. F. Richard, Assistant à l'Institut de chimie agricole de l'E.P.F., Zürich

b) membres collectifs:

Howeg, Société d'achats pour hôtels et restaurants, Granges (Sol.), délégué

M. Werner Ammann, Chimiste

Fabrique de cellulose Attisholz S. A., Attisholz, délégué M. le Dr. J. Küng,  
Chef chimiste

Aligena S. A., Bâle, délégué M. le Dr. G. Frey, Chimiste

J'avais osé espérer que notre Société aurait été épargnée cette année par la Parque eruelle et que ce rapport aurait pu être exempt de nécrologie; mais il ne devait pas en être ainsi! Le lundi 5 août, alors que la plupart d'entre nous se trouvaient en vacances, notre excellent collègue, le Dr. Albert Burdel, chimiste

cantonal du Canton de Fribourg, succombait à une maladie insidieuse qui l'avait frappé six semaines auparavant.

*Albert Burdel*, né à Fribourg le 1er novembre 1887, avait fait ses études au collège Saint-Michel, à Fribourg, puis aux universités de Munich et de Fribourg, où il obtint en 1914 le grade de docteur en chimie. Sa thèse de doctorat «Contribution à l'étude des hémocyanines» fit l'objet de 4 communications à l'Académie des Sciences de Paris, communications faites en collaboration avec le Professeur *Dhéhé*, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg, sous la direction duquel il avait préparé sa thèse.

Le jeune docteur fut nommé en 1914 chimiste au Laboratoire cantonal d'analyses du Canton de Fribourg, où il travailla pendant plus d'un quart de siècle sous la direction du Prof. *Evéquoz*, chimiste cantonal et notre bien-aimé membre d'honneur. C'est dire qu'*Albert Burdel* consacra sa vie à l'analyse des denrées alimentaires et seuls ceux qui connaissent les conditions dans lesquelles s'est développé le laboratoire cantonal de Fribourg peuvent se faire une idée de la somme de travail qu'il a fournie. Complètement absorbé par les devoirs de sa charge, il ne trouva plus le temps de se livrer à de nombreuses publications. Il était si totalement occupé par son laboratoire qu'il semblait avoir fait vœu de célibat.

Ayant obtenu en décembre 1939 le diplôme fédéral de chimiste pour l'analyse des denrées alimentaires, *Albert Burdel* succéda en 1940 au *Evéquoz*, qui avait pris sa retraite, et fut nommé chimiste cantonal du Canton de Fribourg. Les collègues qui l'ont connu en cette qualité se souviendront de cet aimable camarade, courtois et enjoué, serviable et sans prétentions.

Mais ce n'est pas seulement comme chimiste au Laboratoire cantonal et comme chimiste cantonal qu'il a rendu des services à son canton et à son pays: lorsque furent créés les services de la D.A.P., il prit une part active à l'organisation du service chimique du corps de la Ville de Fribourg et, promu premier-lieutenant dans ce corps, il se dévoua beaucoup à ses fonctions pendant la dernière guerre.

Entré dans notre Société en 1915, *Albert Burdel* en fut toujours un membre fidèle et fit partie de la sixième commission de révision du Manuel. — Tous se souviennent encore de la façon distinguée dont il organisa notre assemblée de 1943 à Fribourg. Membre de la Société fribourgeoise des sciences naturelles et membre fondateur de la Société de mycologie de la Ville de Fribourg, il s'intéressa beaucoup à cette branche spéciale de la botanique et donna plusieurs conférences dans les sociétés cantonales de mycologie. Je le revois encore, dans une séance de notre association des chimistes cantonaux, nous expliquant avec entrain et conviction les caractères distinctifs des morilles et des gyromitres.

La brusque nouvelle de son décès, à moins de 59 ans, a été pour nous une douloureuse surprise. A sa veuve désolée et à toute la parenté nous adressons encore nos sincères condoléances. Sa mort laisse un grand vide dans sa famille, au Laboratoire cantonal et dans le cercle de ses amis, qui lui conserveront un

souvenir affectueux et durable. Messieurs et chers Collègues, je vous prie de vous lever pour honorer la mémoire de notre Collègue disparu et de lui dédier une pensée d'amitié.

L'effectif de nos membres se présente aujourd'hui comme suit:

membres honoraires	13
membres individuels	198
membres collectifs	81
total	292

Nous espérons que tous nos collègues nous aideront dans nos efforts pour augmenter le nombre de nos membres et arriver bientôt à atteindre la troisième centaine.

### 3. Affaires courantes

Votre comité a tenu, comme l'an dernier, trois séances plénières: le 1er mars 1946, à Olten, pour y discuter diverses questions dont nous allons par la suite rendre compte; le 7 juin, à Soleure, pour esquisser le programme de notre assemblée et ce matin, ici-même, pour en vérifier les derniers détails. — Le 29 août, nous nous sommes réunis en petit comité (président, caissier et secrétaire) avec le Dr. Bissegger, à Soleure, pour établir le programme définitif de l'assemblée et décider des invitations.

Parmi les questions auxquelles je viens de faire allusion et qui nous ont occupés soit par l'échange de correspondances, soit dans les séances du comité, figure en premier lieu la

#### a) reprise des contacts internationaux.

En janvier nous était parvenue une lettre du secrétaire de la Société helvétique des sciences naturelles (comité central), Monsieur le Prof. Cherbuliez, qui nous demandait si nous voulions examiner la question de prêter notre concours moral et matériel pour la reprise de la publication du *Gmelin-Kraut* «Handbuch der anorganischen Chemie», telle qu'elle était envisagée par la direction de l'Arbeitsgruppe de Tubingue de l'Institut Gmelin, dont une lettre était annexée à cette demande.

Nous nous mêmes en rapport avec M. le Prof. Briner, Président du Conseil Suisse de la Chimie, et, dans notre séance du 1er mars, nous décidâmes de nous en remettre au Président du Conseil pour l'étude de cette question si délicate et pour la suite à donner à cette affaire. Monsieur le Prof. Briner voulut bien se charger de démarches à ce sujet et nous tint au courant par plusieurs lettres dont nous lui sommes très obligés. En dernier lieu il nous fit part d'une correspondance qu'il avait eue avec le Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.) à Paris, Tubingue se trouvant dans la zone d'occupation française. Il ressort de cette correspondance que nous avons bien fait d'adopter une attitude

de prudente réserve en cette affaire, le *Gmelin-Kraut* étant considéré par les Français comme prise de guerre, et que nous devons nous abstenir de toute démarche pouvant éveiller le soupçon que nous voulons en Suisse reprendre la suite des affaires allemandes.

D'un autre côté et toujours grâce à l'initiative de Monsieur le Prof. *Briner*, la Suisse a participé à la reprise des relations internationales dans le cadre d'une réunion de l'Union internationale de Chimie du 24 au 27 juillet dernier. Le Président du Conseil Suisse de la Chimie fut accompagné par deux de nos membres, MM. le Dr. *Sturm* et *Weder*, tandis que deux autres membres, les Prof. *Wenger* et *Treadwell*, avaient participé à des réunions antérieures de commissions spéciales. Je ne veux pas empiéter sur le rapport que nous fera tout à l'heure le Président du Conseil Suisse de la Chimie, mais je mentionnerai seulement que nous fûmes intéressés à ces manifestations et sur le point de participer aux frais de l'un des membres de la Commission internationale des graisses. Une organisation financièrement plus puissante que la nôtre a subvenu à ces frais, de sorte que nous n'avons pas eu à intervenir.

Dans le même domaine de la reprise des relations avec les sociétés scientifiques étrangères nous pouvons signaler que cette année encore M. le Prof. *Högl* à fait adresser à plusieurs de nos légations des invitations pour cette assemblée. La démarche un peu tardive a failli ne pas atteindre à temps les destinataires; mais nous avons la preuve qu'elle a été couronnée de succès, puisque j'ai eu le plaisir tout à l'heure de saluer deux délégués du Grand-duché du Luxembourg.

b) Une autre question qui nous a aussi beaucoup occupés (pour ne pas dire préoccupés) est celle de *notre périodique* ou, comme nous le disons souvent, de notre organe, puisqu'il est le canal par lequel se manifeste notre vie scientifique: les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène». — Lorsque nous abordâmes la discussion sur l'augmentation devenue nécessaire des prix d'abonnement — question sur laquelle notre vice-président, le Prof. *Högl*, vous présentera un rapport circonstancié au chiffre 4 de notre ordre du jour — nous apprîmes avec stupeur que, depuis quelques années, l'administration fédérale compétente avait oublié de nous envoyer les factures pour les exemplaires de notre périodique qu'elle nous avait livrés et que, pour les années 1941—1945, nous étions de ce fait débiteurs d'une somme d'environ 5000 frs ou à peu près! Mais j'empête de nouveau sur le rapport de notre caissier qui vous renseignera exactement sur cette aventure que je dirai «sanglante» puisqu'il s'agit pour notre caisse d'une saignée qui a failli la rendre anémique.

c) Avant d'être complètement renseignés sur la situation financière de notre Société résultant de cette découverte, nous avons généreusement décidé d'accorder une subvention de 500 frs pour assurer la publication de la *statistique des miels suisses*, à la condition que chaque membre de notre société et par conséquent chaque abonné aux «Travaux de chimie alimentaire etc.» reçoive un exemplaire de cette «Statistique».

d) Vu la forte mise à contribution de notre caisse pour le paiement des notes arriérées, il nous faut trouver les moyens de la nourrir par l'apport de nouveaux membres ou de nouvelles subventions. A ce propos je me permets de rappeler ici que parmi les cantons qui nous accordent une *subvention* nous ne voyons pas encore figurer les cantons de Genève, Valais, Uri, Schwyz, Unterwald, Appenzell et Bâle-Campagne. C'est dire qu'il nous manque encore 6 cantons et 3 demi-cantons. En outre, cette année, nous avons eu la déception de perdre comme canton subventionnant (qu'on me passe le mot, s'il n'est pas dans le dictionnaire de l'Académie) le canton de Vaud qui, sur l'initiative du chef du service sanitaire, a décidé de couper court à sa générosité envers nous, pour des raisons d'économie, puis pour des raisons de principe.

Ne serait-il pas possible de gagner de nouveaux membres collectifs officiels, en faisant inscrire les offices cantonaux qui jusqu'alors recevaient gratuitement notre périodique et qui, depuis la réduction des abonnements gratuits par le service fédéral de l'hygiène publique, ne le reçoivent plus, comme nouveaux membres? Il faudrait pour cela que nos collègues, et surtout ceux des cantons que j'ai cités ci-dessus prennent à cœur de faire un peu de propagande, en mentionnant les avantages qui en résulteraient pour les services intéressés, en premier lieu l'abonnement au périodique.

Je ne dirai rien ici de la révision du Manuel Suisse des denrées alimentaires, notre programme prévoyant au chiffre 7 de l'ordre du jour un rapport de M. le Prof. Högl, Président de la Commission Suisse du Manuel. De même Monsieur Högl voudra bien rapporter sur la question du Contrôle des sources minérales.

Quant aux commissions instituées ou projetées par notre Société (commission des savons, commission des spiritueux, commission des tabacs) nous n'avons rien à communiquer sur leur activité qui a été réduite à sa plus simple expression par suite des circonstances absorbant toutes les énergies disponibles.

Nous espérons que l'année 1946—1947 verra un renouveau d'activité de la plupart de ces créations de notre Société et que tous ensemble nous pourrons contribuer, chacun à sa manière, au progrès de la science qui nous est chère pour l'honneur de notre patrie.

R. Viollier

Mit Beifall wird der Jahresbericht aufgenommen, ohne zu Bemerkungen Anlass zu geben; ebenso wird der Bericht über die letzte Jahresversammlung genehmigt und vom Präsidenten verdankt.

Entgegen dem vorgesehenen Programm wird der Bericht von Prof. Briner über den Verband der Schweiz. Chem. Gesellschaften vorweggenommen, da der Referent vorzeitig an einer Sitzung in Basel teilnehmen muss. (Der Bericht liegt bereits schriftlich vor:)

## Rapport sur l'activité du Conseil de la Chimie Suisse durant l'année 1945

Comme un précédent rapport l'avait laissé prévoir, les contacts officiels ont été rétablis entre les différents organismes de l'Union internationale de Chimie — notamment le Conseil de la Chimie Suisse — et, soit la présidence de l'Union (Président, Professeur *M. Bogert*, de la Columbia University), soit le secrétariat général à Paris.

Dans une lettre récente, Monsieur le Professeur *Bogert*, après avoir remercié le Conseil de la Chimie Suisse pour le concours qu'il a apporté à l'Union en vue de maintenir une certaine activité dans certaines des grandes commissions de l'Union internationale, nous a fait savoir qu'il s'efforçait de remettre l'Union en activité normale.

Un changement est intervenu dans le secrétariat général de l'Union. Monsieur *Jean Gérard* a été remplacé par Monsieur le Professeur *R. Delaby*, secrétaire général de la Société Chimique de France.

Ce dernier nous a informés qu'une première réunion devait avoir lieu à fin juillet à Londres. A cette réunion prendront part le Bureau de l'Union (composé du Président, des anciens vice-présidents et des vice-présidents) et des délégués de quelques-uns des pays — dont la Suisse — particulièrement représentatifs dans le domaine de la Chimie. Le but de cette réunion est de préparer un Congrès international de Chimie ou une Conférence internationale de Chimie, qui pourrait avoir lieu en 1947. Ce Congrès ou cette Conférence marquerait la reprise normale de l'activité de l'Union et de ses organismes.

Naturellement, notre concours — qui nous est demandé — est assuré à l'Union pour l'organisation de cette manifestation, car nous estimons bien, en Suisse, que des relations internationales sont favorables et même nécessaires au progrès pour la science en général et pour la chimie en particulier, aussi bien du point de vue scientifique que du point de vue des applications.

Diesen schriftlichen Bericht vervollständigt Prof. *Briner* noch mit einigen mündlichen Ergänzungen:

«Die Union internationale de Chimie führte die Publikationen der Tabellen weiter, insbesondere diejenigen der neuen Reaktive. Seit April dieses Jahres nahm die Schweiz wieder offiziell den Kontakt mit der Union auf. Am internationalen Kongress in London waren 20 Länder vertreten; die Schweiz durch die Herren Prof. *Briner*, Dr. *Sturm* und *Weder*. Die Tätigkeit in London war erfolgreich, indem 15 internationale Kommissionen ihre Aufgaben wieder aufnehmen werden.

In die «Commission des réactifs analytiques nouveaux» wurde Herr Prof. *Wenger* zum Sekretär-administrateur gewählt.

In die «Commission de nomenclature» wurde Herr Prof. *Fichter*, Ehrenmitglied der Union, gewählt; Herr Prof. *Treadwell* ist gegenwärtig Vorsitzender dieser Kommission.

Herr Prof. *Karrer* wurde in die «Commission de nomenclature biologique» gewählt.

Herr Prof. *Briner* wurde als Vorsitzender der «Commission de constantes physiques et chimiques» gewählt.

Die Frage der Weiterführung der Publikationen, wie Beilstein Handbuch, Gmehlin, Zentralblatt, wurde aufgeworfen. Der Conseil de la Chimie Suisse empfiehlt Vorsicht in dieser Angelegenheit.

Zur gleichen Zeit, da der internationale Kongress für Chemie in London stattfindet, wird die Jahrhundertfeier der englischen Gesellschaft gefeiert, welche seit 1941 verschoben werden musste. Eine starke Beteiligung seitens der Schweizer Chemiker ist sehr empfehlenswert.»

Im Zusammenhang an diese Mitteilungen berichtet Dr. *Sturm* kurz über seine Eindrücke des diesen Sommer stattgefundenen internationalen Kongresses in London, an dem er zusammen mit Herrn *Weder* in der Gruppe der Kommission für das Studium der Fettstoffe teilnahm. Diese Gruppe war zahlenmäßig in London am stärksten vertreten. Er schätzt vor allem den Kontakt, der mit früheren Kommissionsmitgliedern wieder aufgenommen werden konnte. Bei dieser Gelegenheit wurde das Programm für die kommenden Arbeiten besprochen, wobei die Schweiz wertvolle Dienste leisten könnte, um so mehr, als in vielen Ländern die einfachsten Hilfsmittel, wie z. B. Reagenzien, weitgehend fehlen. Er unterstreicht die gute Aufnahme, die die schweizerische Delegation fand und drückt den Wunsch aus, dass an der nächsten internationalen Versammlung möglichst viele Schweizer teilnehmen könnten.

## Kassabericht

Unser Kassier, Herr Dr. *L. Gisiger*, erstattet den Kassabericht, der unter bester Verdankung genehmigt wird, nachdem auch der Revisorenbericht die Annahme ohne irgendwelche Einwände befürwortet hat.

## Jahresbeiträge

Die stark gestiegenen Gestehungskosten für die «Mitteilungen» machen eine Erhöhung des Abonnementpreises unumgänglich. Herr Prof. Dr. *Högl* hat mit den zuständigen Instanzen während längerer Zeit verhandelt und unterbreitet der Jahresversammlung folgenden Bericht:

**„Mitteilungen“**  
**aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene**

**1. Abonnement**

Das Abonnement der «Mitteilungen» betrug seit Bestehen dieser Zeitschrift Fr. 10.— für Nichtmitglieder im In- und Auslande. Es ist klar, dass seit 1910 die Druckkosten gewaltig angestiegen sind. Heute beträgt der Selbstkostenpreis Fr. 13.— bis 14.— pro Band (13.60).

Wird der Buchhändler-Rabatt mit einbezogen (was für das Ausland grossenteils der Fall ist), so würde bei einem Abonnementspreis von Fr. 20.— die Eidgnossenschaft Fr. 14.— verrechnen können, das heisst genau die Selbstkosten. Heute geschieht dies nur zur Hälfte, das heisst Fr. 7.—, so dass der Bund jedem Abonnenten im Auslande Fr. 7.— zuzahlt. Es ist daher verständlich, dass eine Erhöhung des Abonnements von Seite des Bundes gewünscht wurde. Ab 1947 wird vermutlich der Abonnementspreis für das Ausland auf Fr. 20.— festgesetzt. Im Inland zahlt der freie Abonnent Fr. 15.—. Bei Bezug über eine Buchhandlung sind die Selbstkosten dabei nicht mehr gedeckt. Eine besondere Stellung nehmen die Mitglieder der S.G.a.a.C. ein. Ursprünglich betrug das Abonnement Fr. 5.—, das heisst 50 % des normalen. Als im Jahre 1940 die Zeitschrift für die Mitglieder obligatorisch erklärt wurde, konnten wir erreichen, dass der Abonnementspreis auf Fr. 4.— herabgesetzt wurde. Damit stand unseren Mitgliedern die Zeitschrift sehr wohlfeil zur Verfügung, während andererseits der Bund dennoch etwas höhere Einnahmen infolge der viel zahlreicher Abonnenten verbuchen konnte. Seit 1940 sind nun die Kosten weiter sehr wesentlich gestiegen, so dass eine Erhöhung der Abonnemente nicht mehr umgangen werden kann. Die E.P.K. hat 50 % zugebilligt. Nach beträchtlichen Widerständen von Seite der Druckschriftenverwaltung, die zunächst einen Abonnementspreis von Fr. 10.— für Mitglieder verlangte, konnten wir den Vorzugspreis von Fr. 6.— erreichen, das heisst eine Erhöhung in genau gleichem Ausmasse, wie für die anderen Abonnenten. Bei einem Selbstkostenpreis von Fr. 13.— bis 14.— dürfen wir wohl mit diesem Ergebnis zufrieden sein. Ich bitte Sie nun, darüber abstimmen zu lassen, ob die Gesellschaft diesem Vorschlag zustimmen kann und will. Eine Entscheidung ist notwendig, weil der Abonnementspreis in den Statuten festgelegt ist.

In der Abstimmung wird der Vorschlag mit allen gegen zwei Stimmen angenommen. Der Jahresbeitrag, in welchem das Abonnement für die «Mitteilungen» inbegriffen ist, wird somit ab 1947 Fr. 8.— betragen. Anschliessend an diese Abstimmung teilt Herr Prof. Dr. Högl noch folgendes mit:

## *2. Zukünftige Gestaltung der „Mitteilungen“*

Das Ergebnis der Abstimmung ist erfreulich. Ich hoffe, dass es für beide Teile Vorteile bringen wird. In Erkenntlichkeit für Ihr Votum kann ich Ihnen unsererseits auch einige erfreuliche Mitteilungen machen: vielleicht wird es uns noch in diesem Jahre möglich sein, Ihnen eine sehr beachtenswerte Beilage zu den «Mitteilungen» zu präsentieren: die schweiz. Honigstatistik 1937/38. Hunderte von Imkern lieferten den Honig, fast alle kant. Laboratorien betätigten sich durch chemische Untersuchung desselben. Herr Dr. von Fellenberg übernahm einige Spezialprüfungen chemischer Art, während die Bienenabteilung der Versuchsanstalt Liebefeld die sehr zeitraubende Pollen-Analyse durchführte. Endlich liegt das Werk vor. Es umfasst etwa 80 Seiten einleitenden Text und zirka 220 Seiten Tabellen über verschiedenartige Honige. Wir konnten uns mit dem Verbande der Bienenzüchter dahin einigen, dass die Originalarbeit in den «Beiheften» zur Schweiz. Bienenzeitung erscheint, während das eidg. Gesundheitsamt ihren Abonnenten einen Separatabdruck in der Aufmachung der «Mitteilungen» überlässt. Durch die Einbeziehung der Pollen-Analyse, welche einen Schluss auf die Nektar liefernden Pflanzen gestattet, wobei zugleich die geographische Herkunft genau bekannt ist, wird es in einzigartiger Weise möglich sein, die Auswirkungen dieser Faktoren auf die chemische Zusammensetzung des Honigs anhand sehr grossen Materials zu studieren und allfällige Zusammenhänge festzustellen.

Wir hoffen, Ihnen in späteren Jahren weitere Beilagen anderen Inhalts bieten zu können.

## *3. Titel der „Mitteilungen“*

Vor einiger Zeit stellte eines unserer Mitglieder den Antrag, der jetzige Gesamttitel der Mitteilungen sei in dem Sinne zu ändern, dass der Ausdruck «Hygiene» durch einen passenderen ersetzt werde, da Arbeiten aus dem Gebiete der eigentlichen Hygiene nur selten zur Publikation gelangen.

Bei Anlass einer Vorstandssitzung im Laufe dieses Sommers beriet der Vorstand über diese Frage und beschloss, folgenden Titel vorzuschlagen:

*Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung  
und analytische Chemie*  
*Travaux de Chemie alimentaire et analytique*

Es wäre damit auch ein gewisser Hinweis auf unsere Gesellschaft, deren offizielles Organ die Mitteilungen sind, verbunden.

Herr Prof. Dr. Högl macht darauf aufmerksam, dass unsere Gesellschaft hinsichtlich eines neuen Titels nicht selbst entscheiden kann. Diese Kompetenz steht dem Departement des Innern zu. Es kann sich unsererseits lediglich um

einen Antrag handeln. Herr Dr. L. Gisiger befürwortet den vorgeschlagenen neuen Titel, da hierbei die Kontinuität bewahrt bleibe, was von Vorteil sei, wenn es sich um eine laufende Zeitschrift handle. Herr Dr. Th. von Fellenberg begrüßt eine Kürzung sehr und macht noch weitere Vorschläge wie «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittelchemie» oder «Lebensmittel-analytische Mitteilungen». Da jedoch, wie bereits erwähnt, eine endgültige Festlegung eines neuen Titels für uns nicht zur Diskussion steht, schlägt Prof. Dr. Högl vor, lediglich darüber abzustimmen, ob eine Kürzung des Titels gewünscht werde. In der Abstimmung stimmen sämtliche Mitglieder gegen zwei für eine Abkürzung des Titels.

### Commission suisse du lait

Depuis la dernière séance de notre Société où le soussigné a eu l'honneur d'être désigné comme délégué au Comité de la Commission suisse du lait, celui-ci, présidé par le Prof. Dr. R. Burri, a tenu 4 séances tandis que celle de l'assemblée générale est prévue pour l'automne qui suit.

Les objets à l'ordre du jour furent très nombreux. Parmi les plus importants, il faut noter:

1. *Manuel de l'industrie laitière suisse.* Cet ouvrage, dont le titre est trop modeste, sera un véritable document consacré aux différentes formes de notre économie laitière suisse. Chaque chapitre est l'œuvre d'auteurs différents, mais son unité est assurée sous la direction générale du Dr. G. Koestler.
2. *Un congrès national de l'industrie laitière suisse* est en préparation, mais la date n'en est pas encore arrêtée. Ce sera probablement pour l'automne 1947.
3. *Amélioration de la qualité du lait de consommation.* Des efforts dans ce sens sont suivis par la Commission (étables plus hygiéniques pour le bétail, irradiation du lait, etc.).
4. *Union internationale de l'industrie laitière.* Pour préparer le rétablissement de cette institution, et même son extension, un comité préparatoire international s'est réuni, fin juillet, à Bruxelles.

Genève, le 31 août 1946.

P. Balavoine

Was die Milchkommission betrifft, muss diese zum Teil neu bestellt werden, zufolge Ablebens von Herrn Dr. A. Burdel und Demission von Herrn Dr. E. Philippe. Es handelt sich bei den zwei Neu-Nominationen nur um Vorschläge, da die Wahl von der Milchkommission getätigkt wird. Unsere vom Vorstand vorgeschlagenen beiden Mitglieder, Herr Dr. E. Wieser und Herr Dr. R. Jahn, werden auch von der Jahresversammlung empfohlen.

## **Spezialkommissionen**

Die Berichte über die Spezialkommissionen «Neuanalyse schweizerischer Heilwässer» und «Lebensmittelbuch-Kommission» erstattet Herr Prof. Dr. Högl.

### **Neuanalyse schweizerischer Heilwässer**

Schon mehrmals hatte ich Gelegenheit, Ihnen über diese Arbeiten zu berichten. In Lugano, vor einem Jahre, gab ich Ihnen Kenntnis von dem Verfahren, das eingeschlagen wurde. Unterdessen hat sich eine weitere erfreuliche Entwicklung vollzogen. Die Schweiz. Bäderkommission (eingesetzt vom eidg. Volkswirtschaftsdepartement), die sich mit der Sanierung der schweiz. Heilbäder zu befassen hat, stand zunächst der Neuanalyse eher ablehnend gegenüber.

Unterdessen ist hier eine günstige Wendung eingetroffen. Gewisse Kredite zur Sanierung der Bäder sind vom Bunde eingeräumt worden. Die Schweiz. Bäderkommission ist zu einer Zusammenarbeit mit der «Arbeitsgemeinschaft zur Neuanalyse schweiz. Heilwässer» bereit, wobei der Sprechende durch das Eidg. Amt für Verkehr als Präsident der «Arbeitsgemeinschaft» und als Verbindungsmann mit der Bäderkommission ernannt wurde. Wie wir es von Anfang an ins Auge gefasst hatten, dürfte in Zukunft der Ausfall der geologisch-chemischen Untersuchung als massgebende Grundlage für die Beteiligung des Bundes an Sanierungen der Heilbäder gelten. Seither sind weitere Untersuchungen von Heilquellen erfolgt. Es handelt sich um folgende:

Stabio (geologischer und bädertechnischer Bericht)  
Tarasp-Schuls-Vulpera: Geysir I und II  
Passugg: Ulricus, Fortunatus, Helene, Belvedra und  
Theophilquelle (Chemische Berichte)  
Ragaz und Stabio: Bestimmung der Radioaktivität.

Wir hoffen, dass wir Ihnen bald in den «Mitteilungen» Arbeiten über die Analysenmethoden und über die Ergebnisse an den einzelnen Quellen werden bieten können.

### **Lebensmittelbuch-Kommission**

Herr Dr. *Viollier*, Präsident unserer Gesellschaft, hat vor einem Jahre kurz über die Zusammensetzung und den Arbeitsbeginn der genannten Kommission referiert. Man dachte zunächst an die Ausarbeitung von Nachträgen zur vierten Auflage unseres Lebensmittelbuches, da die genannte Auflage noch in beträchtlicher Anzahl im Buchhandel vorhanden war. In diesem Sinne wurde ein erster Nachtrag «Errata et addenda», in der Sitzung vom 19. Oktober 1945

bereinigt und seither publiziert. In kurzer Zeit ist jedoch der Rest von einigen Hundert Stück der Bücher zur Neige gegangen, so dass heute die deutsche Ausgabe wohl schon vollständig vergriffen ist. Von der französischen ist noch ein gewisser Stock vorhanden. Es ergab sich darum die Notwendigkeit rasch an die Vorbereitung eines Neudruckes zu gehen. Da die vierte Auflage jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigte, musste eine Gesamtrevision ins Auge gefasst werden. Diese ist bereits intensiv im Gang. Im Mai 1946 wurde der allgemeine Plan für die 5. Auflage eingehend besprochen und eine Reihe wichtiger Beschlüsse gefasst. Als der bemerkenswerteste ist wohl die Absicht zu betrachten, den allgemeinen Teil ganz wesentlich zu erweitern. Es soll darin eine kurze, aber dennoch für die Praxis brauchbare Beschreibung der wichtigsten allgemeinen Methoden der Untersuchung physikalischer, chemischer und mikroskopischer Art gegeben werden. Dieser Teil wird dadurch wesentlich grösser. Er dürfte aber für den Anfänger in der lebensmittel-chemischen Praxis sehr wertvoll sein. Doch auch der erfahrene Praktiker soll hier Gelegenheit erhalten, neue Anregungen zu schöpfen und bei der Auswahl von Methoden sich allgemein orientieren zu können.

Die Bearbeitung der Gebiete wurde zum Teil unter die Kommissionsmitglieder verteilt, es haben jedoch für Spezialgebiete bedeutende Fachleute in sehr erfreulicher Weise ihre Mitarbeit zugesagt (Prof. *Flück*, Prof. *Crasemann*).

Auch der spezielle Teil ist bereits in Angriff genomm worden, so dass bereits etwa ein Viertel des Buches in Revision steht. Es hat sich aber schon bei der nächsten Sitzung im Juli gezeigt, dass hier eine gewaltige Arbeit geleistet werden muss, die die Mitglieder der Kommission unmöglich allein bewältigen können. Wie schon von Anfang an vorgesehen, muss sich die Kommission vor allem mit der Verteilung und Sichtung der Arbeiten befassen, während wir an Sie alle appellieren müssen, uns überall dort zu helfen, wo Sie Spezialkenntnisse besitzen, die dem Ganzen dienlich sein können. Wir sind erfreut, schon heute feststellen zu können, dass wir bei Anfragen grossenteils volle Unterstützung fanden. So gut manches am bisherigen Lebensmittelbuch auch war, so sicher müssen alle bisherigen Schönheitsfehler verschwinden. Nur ein ausgezeichnetes Werk dieser Art darf für uns in Frage kommen.

Mit dem Dank an alle Mitarbeiter in den Kommissionen kann der Vorsitzende zum letzten Teil der geschäftlichen Sitzung übergehen, zum Punkt «Verschiedenes». Er kann mitteilen, dass folgende Herren in diesem Jahr die Freimitgliedschaft erworben haben:

Monsieur *Paul Vuillemin*,  
Herr Dr. *Karl Wiss*,  
Herr Dr. *G. Bonifazi*,

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

Als letzter Punkt bleibt schliesslich noch die Bestimmung des Tagungsortes der nächsten Jahresversammlung. Mit grossem Beifall wird die Einladung von Herrn Dr. C. Schenk, die auch im Namen des Stadtpräsidenten von Thun erfolgt, entgegengenommen, die nächste Jahresversammlung in Thun abzuhalten. Damit kann der Vorsitzende den geschäftlichen Teil schliessen, um nach einer kurzen Pause zum wissenschaftlichen Teil überzugehen, der für heute abend noch drei Kurzreferate einschliesst, die mit grossem Interesse aufgenommen werden.

Das erste Kurzreferat hält Herr Dr. E. Jaag (Seifenfabrik Gebrüder Schnyder, Biel) über

### **Untersuchungen über die Einwirkung von Fermenten auf verschiedene Fasermaterialien und deren Verunreinigungen**

Dieses Referat ist in etwas erweiterter Form bereits in der «Chimia» 1 S. 57 (1947) erschienen.

Das zweite Kurzreferat hält Herr A. Jaton (Bernalpen Milchgesellschaft Stalden i. E.) über

### **Sur la solubilité du lait en poudre**

Le lait en poudre présente entre autres qualités celle d'être plus ou moins soluble. Cette solubilité n'est pas d'égale importance pour tous les usages, elle ne joue, pour certaines applications industrielles en particulier, aucun rôle pratique.

Pour les poudres déstinées à la reconstitution d'un lait aussi rapproché que possible du lait frais, l'importance d'une bonne solubilité est évidente. Elle est en rapport avec la qualité du lait initial, les conditions, thermiques en particulier, ayant prévalu au cours de sa transformation industrielle, l'humidité, l'âge de la poudre et son état de conservation. La détermination de la solubilité peut donc devenir un complément utile à l'analyse chimique et bactériologique.

Elle a fait à l'étranger l'objet de divers travaux.

Notre but est moins de fixer ici une méthode particulière que de mettre en relief certaines particularités des méthodes employées ailleurs; d'en tirer des conclusions utiles, et d'introduire la notion de «dissolubilité».

#### *Définition:*

D'après Hunziker (1): «La solubilité est l'aptitude d'une poudre à se dissoudre dans l'eau en proportion correspondante à la teneur du lait normal et de donner une solution dont les propriétés physiques sont analogues à celles d'un tel lait.

La solubilité du lait en poudre implique plus la stabilité de la suspension de caséine, qu'une qualité moléculaire de la solution.»

Cette définition exprimée en termes généraux nous paraît acceptable, on pourrait pour les besoins particuliers de notre cause la préciser de la manière suivante:

C'est l'aptitude d'une poudre de lait de reformer, par addition de l'eau nécessaire, en un minimum de temps et avec un minimum d'effort mécanique, une suspension présentant les qualités chimiques et physiques les plus rapprochées possibles du lait initial correspondant.

Le détermination de la solubilité comprend 4 groupes d'opérations principales:

- 1<sup>o</sup> La dissolution
- 2<sup>o</sup> La séparation de l'insoluble
- 3<sup>o</sup> Sa mesure
- 4<sup>o</sup> L'expression du résultat.

Les méthodes en vigueur dans d'autres pays diffèrent les unes des autres sur tous ces points.

Les facteurs influençant la *dissolution* sont: la dilution, la température, l'effet mécanique, la durée.

Les dilutions de 10 grammes dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau pour le lait maigre; de 13,0 ou de 13,5 grammes pour 100 cm<sup>3</sup> d'eau pour des poudres à 25 ou 28/29 matière grasse telles qu'admisées par les normes américaines (4) ou allemandes (2, 3, 5, 12) sont acceptables sans autre.

Les divergences en ce qui concerne les *températures de dissolution* peuvent donner lieu à discussion. Divers auteurs proposent la dissolution comparative à plusieurs températures échelonnées entre 18° C et 100° C (2, 3, 5, 6). L'importance pratique des températures différencierées ne paraît pas évidente. Il semble aussi que la température de 25° C (4) adoptée par les américains est trop basse. Elle facilite la séparation du beurre dans les laits peu ou pas homogénéisés, ce qui trouble les résultats. Une température comprise entre 40° C et 50° C (9) aurait notre préférence. Elle donne au lait dissous une température voisine de celle du corps, ce qui correspond aux conditions pratiques de l'usage courant. Les essais de ce travail ont été effectués à 45° C.

L'importance de *l'effet mécanique* ressort du tableau 1. Celle de *la durée* est mise en relief par le tableau 2.

Dans le tableau 1 la première poudre dissoute par la méthode ci-dessous est d'une solubilité normale, elle sert de comparaison. La seconde poudre a été dissoute: II a), par la méthode décrite ci-après et II b), par agitation des mêmes quantités d'eau et de poudre dans un Turmix d'un litre pendant 30" à la vitesse maximum. Les résultats sont éloquents en eux-mêmes bien que la poudre dont il s'agit ici ait été de très bonne dispersibilité, en sorte que les différences sont strictement imputables à l'effet mécanique du Turmix, non comme agent de dispersion de la poudre, mais comme agent de division des particules insolubles.

*Tableau 1*  
*Solubilité — Effet mécanique*

- 1 Matière sèche du sédiment en % de la matière sèche totale
- 2 cm<sup>3</sup> de sédiment pour 100 cm<sup>3</sup> de lait reconstitué
- 3 Matière sèche / cm<sup>3</sup> de sédiment
- 4 Protéines % de la matière sèche du sédiment
- 5 Cendres sulfatées % de la matière sèche du sédiment

	1	2	3	4	5
I	0,8	0,3	0,2973	35,82	
	1,1	0,5	0,2350		4,04
II a	7,8	5,9	0,1478	48,36	
	7,9	6,5	0,1360		5,38
II b	2,8	2,6	0,1230	57,55	
	2,6	2,8	0,1038		7,84

*Tableau 2*  
*Solubilité de lait en poudre*

Dissolution de différents laits en poudre; temps d'agitation 30" à 10'  
Sédiments secs en % de la matière sèche  
(cm<sup>3</sup> de sédiment pour 100 cm<sup>3</sup> de lait reconstitué)

Durée	Solubilité — Durée			
	I	II	III	IV
30 "	0,18 (0,1)	1,8 (1,0)	1,6 (0,9)	11,2 (6,5)
1 '		1,1 (0,6)	1,5 (0,9)	12,7 (7,0)
2 '		0,8 (0,5)	1,1 (0,6)	8,3 (4,8)
3 '		0,77 (0,4)	3,6 (2,0)	4,7 (2,7)
6 '		0,7 (0,4)	1,0 (0,6)	4,1 (2,4)
10 '	0,14 (0,08)	0,4 (0,2)	0,8 (0,5)	3,3 (1,9)
Id	9,43 *)	4,17	5,50	1,12
Is	8,80	7,14	5,50	2,32

\*) Il s'agit dans l'échantillon I aux caractéristiques remarquables du lait Guigoz, sucré. Les sédiments sont exprimés en % de la matière sèche non sucrée du lait.

Ceci nous amène à une notion qui, sauf erreur, n'a pas encore été définie, tout au moins pour la poudre de lait, celle de la dispersibilité ou de la «*dissolubilité*» de la poudre de lait.

La *solubilité* dans le sens courant, solubilité finale, est la résultante de deux qualités: la *dissolubilité* qui est la faculté d'une poudre de se résoudre rapidement dans l'eau en ses particules individuelles *sans le secours d'un effet mécanique violent* et la *solubilité* proprement dite, qui est le résultat de la dissolution de ces particules dans les mêmes conditions mécaniques.

Une poudre peut donc être de:

- bonne dissolubilité et bonne solubilité
- mauvaise dissolubilité et bonne solubilité
- bonne dissolubilité et mauvaise solubilité
- mauvaise dissolubilité et mauvaise solubilité.

La quatrième variante, bien que possible en principe, ne devrait être qu'exceptionnelle en pratique.

Il semble qu'une méthode nuancée de détermination de la solubilité devrait non pas ramener toutes les poudres plus ou moins au même dénominateur en mettant en oeuvre des moyens mécaniques par trop énergiques ainsi que l'exige la manière de procéder adoptée aux Etats-Unis (4); mais au contraire leur réservent par le choix adéquat du procédé de dissolution, leurs qualités particulières de dissolution, celles-ci étant, en définitive, d'importance théorique et pratique.

La méthode que nous avons employée est la suivante: 200 grammes d'eau à 45° sont versés dans une boîte de lait condensé non sucré à 340 grammes. On dépose à la surface une rondelle de papier fin légèrement graissée à l'huile de paraffine. On verse doucement 26 grammes de poudre de manière à ce que, supportée par la rondelle exactement calibrée, la poudre n'entre pas en contact avec l'eau. On sertit la boîte et on l'agit dans un appareil rotatif à 40 tours/min. Pratiquement la limite de solubilité est atteinte après 10 min. Les essais du tableau 1 ont été agités 15 min. pour raisons de sécurité.

Nous pensons obtenir par cette méthode, dont le principe est sans autre applicable au laboratoire en remplaçant la boîte de métal par un bocal de verre approprié, une image plus exacte de la solubilité en fonction de cette qualité importante qu'est la dissolubilité.

*La séparation de l'insoluble* peut se faire par filtration (6) ou sédimentation (9, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11), cette seconde possibilité étant généralement admise en raison de sa rapidité. Pour obtenir des résultats comparables, la sédimentation centrifuge doit s'opérer dans des tubes semblables, donc porter sur la même quantité de lait et la même hauteur de la couche liquide. Une norme étant admise quant à l'intensité de la force centrifuge appliquée à une certaine couche de lait, la vitesse de rotation doit être réglée en fonction du rayon de manière à satisfaire à la loi:  $F = m \cdot R \cdot w^2$ .

Pour nous rapprocher dans nos essais des exigences américaines, nous avons centrifugé dans une de nos centrifuges de laboratoire à 1000 tours/min. avec un rayon de 16 cm mesuré au fond des tubes de sédimentation. Pour l'application pratique dans tous les laboratoires d'industrie laitière on pourrait aussi bien envisager l'emploi de tubes de sédimentation gradués d'usage courant à placer dans des étuis de bois qu'on centrifugerait en place de butyromètres à la centrifuge *Gerber* ainsi qu'on le fait déjà pour l'épreuve bactériologique de sédimentation.

La durée de 5 minutes de première centrifugation, en usage en Amérique (4) nous paraît suffisante pour une séparation assez claire de l'insoluble. Le précipité est remis en solution dans de l'eau froide après qu'on ait siphonné le lait surnageant jusqu'à  $\frac{1}{2}$  cm au dessus du culot. Dans nos essais nous avons repris le précipité de 100 cm<sup>3</sup> de lait avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau. On centrifuge une seconde fois à même vitesse mais pendant 10 minutes.

On peut alors, comme les américains (4), *mesurer le volume* du culot ou comme les allemands (2, 3, 5, 12), *doser la matière sèche* de la solution. Nous proposons plutôt de *peser la matière sèche* du culot dans tous les cas de dissolubilité normale.

Les tableaux 1 et 2 montrent que la composition du culot n'est pas constante et en particulier que sa matière sèche peut varier de 1 à 3 au moins. La simple lecture du volume de l'insoluble (4) ne saurait donc fournir des résultats équitables.

*L'expression du résultat* doit permettre une différenciation frappante des poudres suivante leur solubilité.

Dans l'ordre des idées émises ci-dessus, il ne paraît pas qu'on puisse mettre en relief à la fois une bonne dissolubilité et une bonne solubilité sans recourir à une double détermination, la première après un temps relativement court, 30" ou une minute par exemple, la seconde après un temps plus long, 10 ou 15 minutes.

L'établissement d'une échelle permettant une discrimination facile, rapide et frappante ne pourra être envisagé qu'après qu'on ait établi des normes d'appréciation et de qualité. Le but de ce travail est simplement d'étayer avec des exemples convenablement choisis nos considérations sur la dissolubilité (*Auflösbarkeit*) comme facteur de la souabilité (*Löslichkeit*).

Pour établir un *indice de dissolubilité* on pourrait partir du principe que meilleure celle-ci est, plus la différence entre l'insoluble après 30" et 10' respectivement est petite.

On arrive à une formule de genre:

$$Id = \frac{1 \times 10}{S_1 - S_2 + 1}$$

De même on obtiendrait un *indice de solubilité* selon la formule:

$$Is = \frac{1 \times 10}{S_2 + 1}$$

$S_1$  et  $S_2$  représentant l'insoluble en % de la matière sèche totale et théorique après 30" et 10' d'agitation.

L'application de ces formules aux laits I—IV du tableau 2 donne les Id et Is composant la partie inférieure de celui-ci.

### Littérature

- 1) O. F. Hunziker, Condensed Milk and Milk Powder Ed. VI, 432 (1946).
- 2) Mohr und Peisker, Deutsche Molk. Ztg. Kempten 56, 468 (1935).
- 3) Mohr und Peisker, Deutsche Molk. Ztg. Kempten 56, 542 (1935).
- 4) Proposed Tentative of Determination of Solubility Index in dry whole Milk. American dry Milk Institute (1946).
- 5) Mohr, Müller und Barfussknochendöppel, Milchw. Forsch. XVI, 183 (1934).
- 6) O. F. Hunziker, Cond. Milk and Milk Powder Ed. IV, 486 (1926).
- 7) Supplee and Bellis, J. of D. Sc. VIII, 39 (1925).
- 8) Combs and Hubbard, J. of D. Sc. XV, 147 (1932).
- 9) Hermann, Milchw. Forsch. VI, 147 (1928).
- 10) Wright, J. of D. Res. 4, 122 (1932).
- 11) Ketterer, Dtsche Molk. Ztg. Hild. 38, 1124 (1933).
- 12) Schwarz, Mohr und Peisker, Deutsche Molk. Ztg. Kempten 56, 613 (1935).
- 11) Ketterer, Deutsche Molk. Ztg. Hild. 38, 1124 (1933).

Als letzter Referent erhält Herr Dr. E. Frei (Eidg. landw. Versuchsanstalt, Zürich-Oerlikon) das Wort zu seinem Vortrag über

## Mikromorphologische Bodenuntersuchungen anhand von Dünnschliffen

### 1. Allgemeines

Die analytische Chemie ist an der Erforschung des Bodens verdienstvoll beteiligt. Sie ermöglicht, um nur ein Beispiel herauszugreifen, die fortlaufenden, unzähligen Ermittlungen des Nährstoffbedürfnisses der Kulturböden, auf denen die praktische *Düngereberatung* der landwirtschaftlichen Versuchsanstalten basiert.

Für das Gedeihen der Vegetation sind aber nicht nur *chemische*, sondern auch *physikalische* und *biologische* Bodenfaktoren massgebend. — Von den klimatischen Faktoren sei hier nicht die Rede. — Der Landwirt begnügt sich nicht mit der Düngung seiner Böden; er pflügt, eggt und hackt sie. Der Förster

weiss, dass Hohlraumvolumen, Krümel und biologischer Umsatz des Pflanzenabfalls die Bonität seiner Waldböden kennzeichnen. Leider sind auf dem Gebiet der physikalischen und biologischen Erforschung des Bodens mühsamer Fortschritte zu erzielen als in der Bodenchemie, denn Versuchsanstellung und Methodik sind schwieriger. Bei der chemischen Untersuchung des Bodens kann man meist auf bestehende, bewährte Analysengänge greifen, dies ist in der Bodenphysik weniger der Fall. Es existieren hier nur wenige gut durchgearbeitete und befriedigende Methoden. Eine sehr wertvolle physikalische Methode ist zweifellos die Anfertigung und Auswertung von Bodendünnschliffen. Die Dünnschliffmethodik wurde von *W. Kubiena* aus Anfängen, die in Amerika und Russland liegen, entwickelt. Der Gedanke ist aus der Petrographie entlehnt, wo schon lange mit Erfolg Gesteinsdünnschliffe Verwendung finden. In den Bodendünnschliffen beschränkt sich aber die Untersuchung nicht nur auf die grobdispersen Minerale, in gleichem Mass interessieren auch die Bodenkolloide, die verschiedenen Humusbildungen, Bodentierexkreme, Pilze usw. Willkommene Bereicherung erfährt durch die Dünnschliffbetrachtung vor allem unsere Vorstellung vom Gefüge der Böden, sowie von der Gestalt und Menge ihrer Hohlräume.

## 2. Die Dünnschlifftechnik

### a) Probenentnahme

Da nur Böden in natürlicher Lagerung verarbeitet werden, ist auf die Probenentnahme besondere Sorgfalt zu legen. Das Gefüge der Böden darf auch auf dem Transport ins Labor nicht gestört werden. *W. Kubiena* benutzt für die Bodenproben eigene Schachteln aus Weissblech mit Kantenlängen von 4 / 6,5 / 8 cm. Wir haben diese Form der Proberahmen übernommen, denn sie bieten gegenüber Zylindern, wie sie z.B. von *Burger* und *Kopecky* angewendet wurden, gewisse Vorteile. Die Rahmen und Deckel können aus weichem, rostfreiem Blech selbst hergestellt werden, zudem sind sie leichter als dickwandige Stechzylinder gleichen Inhalts. Die Bodenprobe wird mit Hilfe von Messer oder Säge sorgfältig in den Blechrahmen eingeschnitten.

### b) Trocknen und Härt(en)

Wenig schwindende Böden lässt man im Labor an der Luft trocknen. Stark schwindende Humusproben verändern ihr Gefüge auf diese Weise zu stark, sie werden durch steigende Alkoholkonzentrationen langsam entwässert. Die so vorbereiteten, im Gefüge ungestörten Bodenstücke durchtränkt man mit einem geeigneten Harz, das alle Hohlräume ausfüllen soll. An Stelle des zur Zeit nicht mehr erhältlichen Kollolith's verwenden wir ein von der Firma Vernicolor in Meilen (Schweiz) hergestelltes Naturharz. Auf einer Asbestplatte wird über kleiner Flamme in einem Blechgefäß etwas Harz verflüssigt. Es wird bei etwa 50° C dickflüssig wie Honig und gegen 100° C dünnflüssig und dringt dann langsam in das eingeklebte Bodenstück ein. Nach dem Auskühlen ist der Boden

hart und genügend stabil, damit während des Schleifens das Gefüge nicht leidet. Zum Härten wärmeempfindlicher Substanzen kann das Harz auch in Xylol oder Alkohol gelöst werden. Nachdem das verflüssigte Harz in den Boden eingedrungen ist, wird das Lösungsmittel im temperierten Vacuum entfernt.

#### c) Schleifen und Kitten

Am gehärteten Bodenstück schleift man eine absolut plane Fläche an. Es wird dazu Karborundumpulver vier verschiedener Korngrößen verwendet (Nr. 60, 120, 220, 320, dazu wasserfestes «Silcarbid»-Papier 360 C und 600 A, Schleifprodukte AG. Rotex, Zürich). Den fein präparierten, gereinigten Anschliff des Bodenstückes kittet man auf einen plangeschliffenen Objektträger. Dazu verflüssigt man etwas «Vernicolor-Harz» auf demselben, setzt die plane Fläche des Bodenplättchens auf das heisse Harz und drückt nicht zu stark, aber anhaltend, bis der Boden blasenfrei auf der Glasfläche befestigt ist. Das Präparat wird nun von der andern Seite parallel zum Objektträger dünn geschliffen. Das Schleifen wird unterbrochen, wenn die Bodensubstanz genügend durchsichtig erscheint bei gleichzeitig völliger Erhaltung des Bodengefüges. Meist liegt diese optimale Dicke bei etwa 50  $\mu$ . Nach sorgfältiger Reinigung des Schliffes kittet man mit Kanadabalsam ein Deckglas auf.

#### d) Auswertung

Zur Durchforschung der fertigen Präparate verwendet man z.B. für Gefügeuntersuchungen eine Lupe; ein Mikroskop für Detailuntersuchungen, beispielsweise an Humusteilchen. Zur Untersuchung von Mineralen und andern doppelbrechenden Substanzen, wie Zellulose und Ton, leistet das Polarisationsmikroskop wertvolle Dienste. Ein ausgezeichnetes Hilfsmittel ist die Mikrophotographie.

### 3. Beispiele mikroskopischer Untersuchungen an schweizerischen Böden

#### a) Die anorganischen Bodeneinzelteilchen

Im Dünnschliff treten die Bodenminerale klar hervor. Aus ihrer Art und Menge können Schlüsse auf die petrogene Herkunft des Bodens gezogen werden. Wo nur noch Quarz und andere schwer verwitterbare Minerale vorhanden sind, ist die Verwitterung in der Bodensubstanz weit fortgeschritten, es sind relativ alte Böden mit geringer Mineralstoffreserve.

Wichtiger als die mikroskopisch auflösbarer Minerale sind die submikroskopischen Mineralsplitter und die eigentlichen Bodenkolloide. Sie liefern die für die Adsorption der ionenförmigen Pflanzennährstoffe so wichtigen Oberflächen. Hier findet die Leistungsfähigkeit des Mikroskops naturgemäß seine Grenze. Immerhin können aus Farbe, Doppelbrechung und Lichtdurchlässigkeit wertvolle Schlüsse gezogen werden auf die Natur dieser Kolloide.

### b) Die organische Substanz des Bodens

Die verschiedenen in der Natur vorkommenden Humusbildungen können auf Grund ihrer morphologischen Unterschiede systematisch gegliedert und benannt werden. Wo die Zellstruktur der Humuseinzelteilchen noch erhalten oder wo gar ihre pflanzliche Herkunft bestimmbar ist, reden wir von *Rohhumus*. Er tritt in faseriger, blättriger oder körniger Form auf und ist verbreitet im Auflagehumus gewisser Waldböden und in organischen Nassböden (Torflager). Abbildung 1 zeigt einen faserigen Rohhumus aus einem organischen Nassboden.

Es gibt Humusbildungen, die überwiegend aus Exkrementen (Losungen) von Bodentierchen und aus von diesen zerhackten Pflanzenresten bestehen. Dieser *koprogene Humus* kommt unter vielen Wald- und Rasengesellschaften vor, besonders in Böden mit nicht zu hoher biologischer Aktivität. Abbildung 2 zeigt einen durch Arthropoden (Kerbtiere) gebildeten koprogenen Humus aus einer alpinen Rasengesellschaft.

Viele Humusbildungen sind durch chemische, biochemische oder kolloid-chemische Vorgänge entstanden. Diese *chemogenen Humusbildungen* sind kolloiddispers, ihre Einzelteilchen können natürlich im Mikroskop nie aufgelöst werden. Doch ist feststellbar, ob die Humuskolloide ein aggregatloses Gel bilden, ob sie gekrümelt oder mit viel Mineralerde vermengt sind. Der *chemogene Humus* ist in unsren biologisch aktivsten Kulturböden sehr verbreitet, er macht hier meist nur wenige Prozente der gesamten Bodensubstanz aus (siehe Abbildung 6).

Die lebenden Bodenorganismen sind von der Humussubstanz praktisch untrennbar. In den Dünnschliffpräparaten sind die Pilze leicht festzustellen; die Bodenfauna und Mikroflora bedarf zur direkten Untersuchung anderer Methoden.

### c) Die Bodendynamik

Der Boden ist kein unveränderliches, starres Gebilde; in ihm können in relativ kurzer Zeit grosse Umwandlungen vor sich gehen. Den Anstoß dazu geben veränderte Humiditätsverhältnisse, wechselnde Vegetationsdecke und andere Faktoren. Als Wanderphasen treten im Boden z.B. *wasserlösliche Salze* auf. Sie gelangen in den Grundwasserstrom, in gewissen Fällen rekristallisieren sie in Bodenhöhlen (vgl. Abb. 3) oder blühen sogar an der Bodenoberfläche aus. Mit dem Bodenwasser filtrieren besonders in sauren Böden des humiden Klimas häufig auch *Sesquioxydkolloide*. Bei der Podsolierung wird auf diese Weise der mineralische Oberboden ausgebleicht, darunter entsteht ein rostroter Flockungs-horizont der gewanderten Sesquioxide. Wurzelröhren, Schwundrisse usw. bilden bevorzugte Leitungsbahnen für die zirkulierenden Bodenlösungen. Oft entdeckt man in solchen Böden Leitungsbahnen, die ganz oder teilweise mit Eisenhydroxyden verstopt sind. Abbildung 4 zeigt zwei Wurzelröhren aus einem Podsolboden, mit dicken Wandbelägen aus Sesquioxydgelen. In Böden mit *beginnender Sesquioxydverschiebung* ist von Auge meist noch keine Farbveränderung fest-

stellbar; im Dünnschliff können in solchen Fällen Eisenkonkretionen und -filme sichtbar gemacht werden. Unter der Schutzwirkung kolloider Kieselsäure vermögen auch *Tone* im Bodenprofil zu wandern. *W. Kubiena* fand solche leicht beweglichen Tonsubstanzen in tropischen und subtropischen Rotlehmen, aber auch in analogen Böden der gemässigten Klimazone. In der Schweiz wurden entsprechende Tonverlagerungen in mässig entwickelten Braunerden auf Terrassenschottern von *H. Pallmann* und Mitarbeitern beschrieben. Im Dünnschlif Präparat zeichnen sich die Strömungsbahnen der Tonsubstanzen durch höhere Doppelbrechung aus. Sie erscheinen also bei gekreuzten Nicols heller als die übrigen Bodenkolloide.

#### d) Das Bodengefüge

Das Gefüge der Böden entsteht durch die Art der Aneinanderlagerung der festen Bodenkomponenten, sowie durch die Hohlraumverteilung in der Bodensubstanz. Bodendurchlüftung, Wasser- und Luftkapazität, Durchdringbarkeit für Pflanzenwurzeln sind praktisch wichtige Bodeneigenschaften, die weitgehend durch das Bodengefüge beeinflusst werden. Interessant ist die grosse Vielgestaltigkeit der Gefügeausbildungen in der Natur, wie sie uns im Dünnschliff zu Gesichte kommen.

Wir wollen hier nur zwei extreme Bodengefüge erwähnen. Das *primitive Gefüge*, wie es in Abbildung 5 gezeigt wird, besitzt keine Krümel, die Bodeneinzelteilchen sind statistisch gleichmässig verteilt, die Hohlräume sind auf Kornzwischenräume beschränkt. Das Primitivgefüge der Abbildung 5 gehört einer schwach sauren, alluvialen Braunerde an, ähnliche Gefüge kommen auch in andern Bodentypen vor. Vom pflanzenbaulichen und bodenbiologischen Standpunkt ist das Primitivgefüge als ungünstig zu bezeichnen.

Unsere besten und fruchtbarsten Böden besitzen ein *Schwammgefüge*, dies ist auch das typische Gefüge der Schwarzerden. Kennzeichnend ist das Zusammentreffen der Einzelteilchen zu Krümeln, und diese sind wiederum zu Vielfachaggregaten verheftet. Es entsteht dadurch ein hohlräumreiches, von unzähligen Kapillaren, Röhren und Höhlen durchzogenes System. Die Bodenfauna, insbesondere die Regenwürmer haben am Aufbau und an der Erhaltung des Schwammgefüges wesentlichen Anteil. Abbildung 6 zeigt das Schwammgefüge einer Braunerde des schweizerischen Mittellandes.

Wir stellten uns nicht die Aufgabe, einen umfassenden Einblick in die Boden-Mikromorphologie zu geben; die wenigen Beispiele vermögen aber das Arbeitsgebiet kurz zu beleuchten.

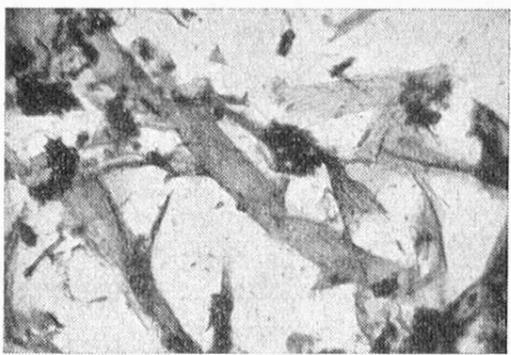


Abb. 1 (Vergrösserung 34fach)  
Feinfaseriger Rohhumus aus  
Mooren entstanden, organischer Nass-  
boden, Luzern

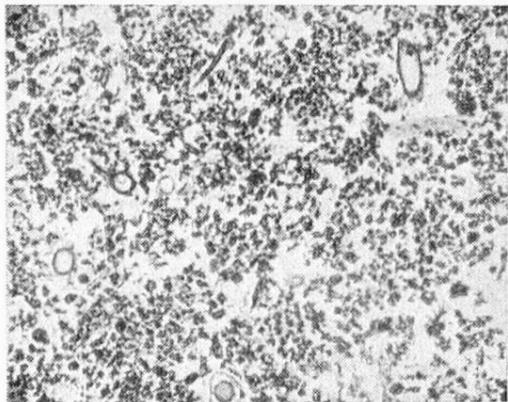


Abb. 2 (Vergrösserung 10fach)  
Koprogener Mullhumus, durch  
Arthropoden gebildet; flach-  
gründiger Humuskarbonat-  
boden, Nationalpark



Abb. 3 (Vergrösserung 34fach)  
Mit Calcitkristallen ausgefüllte  
Kapillare



Abb. 4 (Vergrösserung 34fach)  
Wurzelröhren als Leitungsbahnen  
von Sesquioxidsolen in Eisenpod-  
sol, Nationalpark  
Die Röhren zeigen dicke Wandbeläge

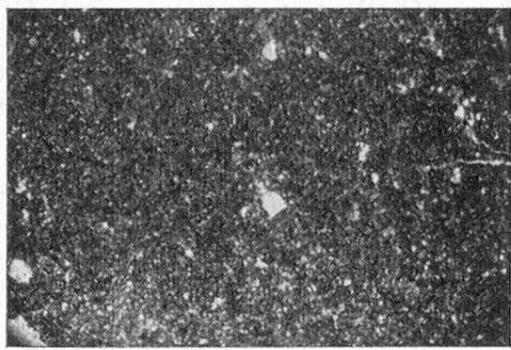


Abb. 5 (Vergrösserung 2,5fach)  
Primitivgefüge einer alluvialen  
Braunerde unter Naturwiese,  
Agnio, Tessin

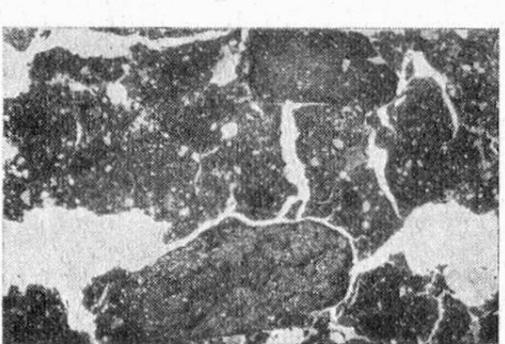


Abb. 6 (Vergrösserung 2,5fach)  
Schwammgefüge einer Braunerde  
des schweizerischen Mittellandes

Erst gegen 19 Uhr kann der erste Teil der Tagung abgeschlossen werden, um eine Stunde später dem geselligen Teil Platz zu machen. Sehr zahlreich treffen sich Gäste und Kollegen am offiziellen Bankett im Hotel Krone. Unser Präsident benützt diese Gelegenheit, unsere Gäste herzlich willkommen zu heissen und den Organisatoren der Jahresversammlung, vorab Kollege Dr. *Bissegger*, für ihre Mühewaltung gebührend zu danken. Eine anschliessende Ansprache von Herrn Regierungsrat *Otto Stampfli*, in welche sehr interessante geschichtliche Begebenheiten der Stadt Solothurn eingeflochten sind, erntet reichen Beifall. Für das Gemüt sorgen Frau Adam mit prächtigen gesanglichen Darbietungen, sowie das Solothurnerchorli mit seinen bodenständigen Volksliedern.

## **2. Sitzung**

Samstag, den 21. September 1946, 08.00 Uhr

Der Präsident eröffnet die Sitzung und erteilt das Wort den Herren Dr. *R. Wiesmann*, Basel («DDT-Präparate als Schädlingsbekämpfungsmittel») und Dr. *R. Meyer*, Basel («Zusammensetzung und Analyse des technischen DDT») für ihr zweiteiliges Hauptreferat.

### **Die DDT-Präparate als Schädlingsbekämpfungsmittel**

Die Bekämpfung der tierischen Feinde unserer Kulturpflanzen, insbesondere der Insektschädlinge, hat in der Schweiz relativ spät und langsam Eingang gefunden, nachdem auch bei uns die Arsenmittel, Blei- und Kalkarsen, bekannt wurden. Mit dem Aufkommen dieser giftigen Mittel im Pflanzenschutz haben sich aber auch bei uns sofort ernste Schwierigkeiten und Diskussionen über die Zulässigkeit und ihre Anwendung ergeben. Man war daher schon lange bestrebt, das wohl sehr wirksame, aber hochgiftige und hygienisch bedenkliche Bleiarsen durch möglichst ungiftige Mittel zu ersetzen. Nikotin, Derris und Pyrethrum kamen hiefür wegen ihrer kurzen Wirksamkeit nur teilweise in Frage. Sie konnten das Bleiarsen namentlich da nicht ersetzen, wo es galt eine Dauerwirkung und einen Dauerschutz zu erzielen.

Kurz vor dem neuen Weltkriege sind organische Insektizide, wie das Phenothiazin und das Nirosan der J.G. Farben als erste Arsenersatzstoffe geschaffen worden. Beides sind wie die Arsenmittel typische Frassmittel. Das Phenothiazin hat einen recht breiten Wirkungsbereich und wirkt momentan gut, die Spritzbeläge werden aber durch die Witterung und Sonnenbestrahlung innert einer Woche unwirksam; das Nirosan weist eine sehr selektive Wirkung auf, die

sich auf Kleinschmetterlingsraupen im jüngsten Stadium beschränkt. Das Arsenproblem war also bis vor einiger Zeit nicht befriedigend gelöst.

1939 gelang nun Dr. Paul Müller, Chemiker der Firma Geigy in Basel, der grosse Wurf, indem er die insektizide Wirkung des *Dichlordiphenyltrichloroethan*, das wir im folgenden DDT nennen wollen, als erster feststellte. Damals ahnte wohl niemand, welche ungeheuren Möglichkeiten auf dem Gebiete der Schädlings- und Ungezieferbekämpfung in dem weissen, kristallinen, fast geruchlosen DDT-Pulver lagen. Erst nach und nach, zuerst auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes, dann im Vorratsschutz und endlich in der Ungezieferbekämpfung erkannten die Chemiker und Biologen der Firma Geigy und später auch der ganzen Welt, welche Werte im DDT verborgen waren. Es entstanden Pflanzenschutzmittel, Vorratsschutz- und Mottenmittel, Ungezieferbekämpfungsmitel zur Bekämpfung des Hausungeziefers, der Läuse, der Mücken, Flöhe, Wanzen, Fliegen etc. Das DDT hat innert kurzer Zeit als Schädlingsbekämpfungsmitel Weltbedeutung erlangt.

Das DDT genügt den folgenden, durch die Praxis aufgestellten strengen Anforderungen eines Insektizides:

Ein Insektizid soll die zu bekämpfenden Schädlinge sowohl bei der Aufnahme der Nahrung als Frassgift, als auch nach blosser Berührung, als Kontaktgift, vernichten. Das DDT zeichnet sich nun besonders aus als Dauerkontaktmittel, ein absolutes Novum. Ein gutes Insektizid soll nicht nur eine momentane, sondern eine langanhaltende, möglichst Monate überdauernde Wirksamkeit haben. Es muss geruchlos und soll vielseitig verwendbar sein, es darf nicht nur einige wenige Insektenarten vernichten und schliesslich darf es für den Menschen, für Warmblütler überhaupt und auch für Fische nicht giftig sein. Alle diese Bedingungen erfüllt das DDT in hohem Masse, während die sonst üblichen, alten Ungeziefermittel in mindestens einigen dieser Punkte versagen.

### Toxikologisches über das DDT

Entscheidend in der Toxizität des DDT ist seine Wasserunlöslichkeit, die die Resorption durch den Sägerorganismus, selbst bei Verabreichung per os, so erschwert, dass das DDT in reiner Form als praktisch ungiftig angesehen werden muss. Nach Domenjoz, dem Pharmakologen der J.R. Geigy AG., wurden symptomlos ertragen:

Maus:	0,5 mg/kg
Ratte:	0,25 mg/kg
Meerschweinchen:	1—2 mg/kg
Kaninchen:	0,1 mg/kg

Nach Domenjoz auf den Menschen übertragen, sei der Fall zitiert, wo ein 74 kg schwerer Mann während 3 Tagen dreimal zirka 0,25 g DDT zu sich nahm, ohne Störungen seines Wohlbefindens zu konstatieren! Auch die bis anhin vorliegenden grossen Erfahrungen der Praxis bei uns und in den USA, wo jährlich

hunderttausende von Tonnen DDT hergestellt und verwendet werden, haben diese Annahme völlig bestätigt.

### *Allgemeines über die Wirkung des DDT auf die Insekten*

Das DDT wirkt auf die Insekten, wie eingehende, toxikologische Untersuchungen es nahelegen, als Nervengift und zwar auf die peripheren Nerven des Insektenkörpers, durch Kontakt mit dem Mittel. Es werden hauptsächlich die motorischen Nerven in Mitleidenschaft gezogen, weniger die sensiblen.

Als lipophile Substanz löst sich das DDT in der Epicuticula des Insektenpanzers und es kann dadurch an präformierten Stellen zu den Nerven vordringen. Als solche Eintrittspforten kommen in Frage die Sinnesorgane sowie die Intersegmentalhäute. An den Tarsen, an denen die Tiere in erster Linie mit dem DDT als Spritzbelag in Berührung kommen, sind es die tarsalen Sinnesorgane sowie die dünnen Häute zwischen den einzelnen Tarsengliedern.

Je nach der Insektenart sind die toxisch wirkenden DDT-Dosen verschieden gross, bewegen sich aber bei den DDT-empfindlichen Insekten immer in sehr kleinen Substanzmengen. Nach unseren entsprechenden Untersuchungen liegt die Dosis für die gemeine Stubenfliege bei 1/20 Gamma, bei der Fleischfliege, *Calliphora vomitoria*, bei 1/50—1/100 Gamma. Andererseits sind Syrphiden ziemlich DDT-resistant, liegt doch hier die d. l. bei zirka 1 Gamma. Ausgewachsene Obstmaden und Fleischfliegenlarven sind vollkommen DDT-resistant, was wahrscheinlich durch die hochpolymerisierte, lipoidähnliche Epicuticula dieser Tiere begründet ist, in der das DDT nicht angreifen kann.

Die Wirkung des DDT dokumentiert sich bei den Insekten zuerst durch Lähmungen, unkoordiniertes Gehen, Umfallen, starken allgemeinen Tremor, besonders an den Extremitäten sichtbar, der nach mehr oder weniger langer Zeit zum exitus führt. Der Eintritt der Wirkung ist je nach Insektenart verschieden. Nach einer mehr oder weniger langen Latenzzeit treten bei der Stubenfliege die starken Lähmungen und das Gehunvermögen schon nach einer Viertelstunde, bei den zähern Kleiderläusen nach 5—7 Stunden, beim Maikäfer nach zirka 24 Stunden und bei den Küchenschaben nach 48 Stunden auf.

Da das DDT wie schon angedeutet, in ausserordentlich starken Verdünnungen auf die Insekten wirkt, wurden Mittel zur Insektenbekämpfung geschaffen, die neben typischen Trägersubstanzen, je nach Anwendung 5, 10 oder maximal 20 % DDT enthalten und die dann meist 100 bis 400 fach mit Wasser verdünnt werden. Es sind dies Mittel der Cesarol-Gruppe für den Pflanzenschutz bestimmt, der Geigy 33- und Trixgruppe für Vorrats- und Wollschutz, sowie derjenigen der Neocidgruppe, die zur Ungezieferbekämpfung Anwendung finden.

### *Die DDT-Mittel im Pflanzenschutz*

Die DDT-haltigen Pflanzenschutzmittel (Gesarol-Gruppe) haben die Arsenfrage im Obst-, Wein- und Gartenbau sowie im Feldbau in überaus geschickter

Weise gelöst. Wie die mit den DDT-Mitteln seit 1941 durchgeführten eingehenden Labor- und Freilandversuche ergeben haben, verbinden sie die wertvollen Eigenschaften des Arsen, Dauerhaftigkeit und hohe Giftigkeit gegenüber den fressenden Schadinsekten, mit der Kontaktwirkung der leicht zersetzbaren bekannten Kontaktinsektizide, wie Derris und Pyrethrum. Diese Eigenschaften eröffneten ganz neue, ungeahnte Aspekte in der Schädlingsbekämpfung. Jetzt wurde die Bekämpfung vieler wichtiger Schädlinge ermöglicht, denen man mit den gebräuchlichen Insektiziden bisher nicht beikommen konnte. Die Berichte amerikanischer Autoren über die Resultate von Versuchen mit DDT-Mitteln aus tropischen und subtropischen Ländern reden eine begeisterte Sprache.

Im *Obstbau*, wo das Problem des Arsenersatzes bei der Bekämpfung der Obstmade eine besondere Bedeutung erlangte, haben sich die DDT-Produkte im In- und Ausland bestens bewährt. Die neuerdings bei der Obstmade erzielten Resultate beweisen, dass die insektizide Wirkung vollauf genügt, wenn sie den praktischen Bedürfnissen entsprechend zur Anwendung gelangen. Die Bekämpfungserfolge sind zum Teil besser als die mit den Arsenmitteln erzielten. Auch die Knospenwickler, Gespinstmotten, Frostspanner, Pflaumenwickler, Pflaumen- und Apfelsägewespen und ähnliche können durch Bespritzen der Bäume mit den DDT-Spritzmitteln erfolgreich vernichtet werden. In dieser Beziehung kann das DDT das Arsen bereits voll ersetzen. Dank der Ungiftigkeit der Mittel muss bei der Behandlung der Bäume keine Rücksicht mehr auf die Unterkulturen und den Reifegrad der Früchte genommen werden.

Was aber die DDT-Mittel über den gewöhnlichen Arsenersatz hinaushebt, die Mittel zu etwas ganz Besonderem stempelt, ist ihre frappante Wirkung gegen den Apfelblütenstecher, den Maikäfer und die Kirschfliege, sowie andere Bohrfliegen (z. B. Mittelmeerfruchtfliege), das heißt gegen Schädlinge, die wie die beiden erstgenannten bis anhin nur mit ungenügendem Erfolg, oder wie die Kirschfliege nur recht umständlich angegangen werden konnten. Die gesicherten Bekämpfungserfolge gegen diese drei Gross- und Dauerschädlinge beruhen nicht nur auf der Frasswirkung, sondern durchgehends auch auf der starken Dauerkontaktwirkung dieser Mittel.

Im *Weinbau* ist bei uns der wichtigste tierische Schädling der einbindige Traubenwickler, der in zwei Generationen pro Jahr als Heu- und Sauerwurm in Erscheinung tritt und grosse Ernteausfälle erzeugen kann. Arsenmittel sind nur zur Bekämpfung des Heuwurms gestattet, gegen den Sauerwurm ist ihre Anwendung aus naheliegenden Gründen verboten. Ein ungiftiges Frassmittel erschien schon lange als wünschenswert, da die gebräuchlichen Kontaktmittel, besonders Nikotin, unsichere Erfolge ergaben. Innert kurzer Zeit haben die DDT-Mittel im Weinbau sowohl das Arsen, wie auch das Nikotin verdrängt. Weder die Reifung der Trauben, noch die Gärung, der Geruch oder Geschmack des Weines werden durch die Behandlungen beeinflusst.

Im *Garten- und Gemüsebau* sind Arsenmittel aus hygienischen Gründen völlig unbrauchbar; die bekannten pflanzlichen Kontaktmittel wie Derris und

Pyrethrum sind von kurzer Dauer und in ihrem Wirkungsbereich sehr beschränkt. Hier bieten nun diese neuen Produkte infolge ihrer Dauerkontaktwirkung oft den Vorteil einer einzigen Behandlung. Zwei wichtige Gemüseschädlinge, die Zwiebelfliege und die Lauchmotte, können sich von nun an nicht mehr ihres ungestörten Schadenfrasses erfreuen.

Im *Feldbau* ist es besonders der Kampf gegen den gefürchteten Kartoffel- oder Koloradokäfer, den nebligen Schildkäfer, den Rübenaaskäfer und andere Frassinsekten, bei denen die bis anhin gebräuchlichen Arsenmittel mit Vorteil durch die DDT-Präparate ersetzt werden konnten. Gerade während des verflossenen Krieges haben die schweizerischen DDT-Produkte einen besonderen Triumph erleben können. Wegen der leichten Möglichkeit einer sicheren Vernichtung des bis anhin mit keinem Mittel bekämpfbaren Rapsglanzkäfers, ist die Rettung der wichtigen Ölsaaten zur Tatsache geworden.

Da das DDT für Bodenbakterien nicht ohne weiteres angreifbar ist und zudem diesen und der wichtigen Wurmfauna des Bodens nicht schadet, war die Möglichkeit gegeben, mit einer DDT-Emulsion die Insektenschädlinge des Bodens anzugreifen. Einfach und überhaupt möglich geworden ist damit die Bekämpfung der Drahtwürmer, der Möhren- und Kohlfliege und anderer Bodenschädlinge. Viele Möglichkeiten sind auch in dieser Domäne noch lange nicht ausgeschöpft.

### *Die DDT-Mittel im Vorrats- und Wollschutz*

Bei der Speicherung von Getreide in Siloanlagen lag es nahe, mit den kontaktinsektiziden DDT-Präparaten dem Kornkäfer und andern Kornschädlingen zu Leibe zu rücken. Es sind Produkte in den Handel gekommen (Geigy 33), die entweder in den Getreidespeichern auf die Wände verspritzt, eine allgemeine Desinfektion ergeben, oder von denen auf 100 kg Getreide nur 100 g beigemischt werden müssen, um die Getreideschädlinge zum Verschwinden zu bringen. Im letzten Falle ist natürlich die Ungiftigkeit des DDT von ganz besonderem Wert, obschon wegen des der Mahlung vorangehenden Entstäubungsprozesses praktisch nichts von diesem spezifischen Insektengift in unser Brot hineingerät. Es ist zudem auch möglich geworden, gesundes Getreide präventiv gegen Kornkäfer und andere Getreideschädlinge zu schützen, was mit den bis anhin gebräuchlichen Gasmitteln nicht gelang.

Das DDT hat sich auch als sehr wirksames Wollschutzmittel zur Bekämpfung der Kleidermotte und anderer Wollschädlinge erwiesen (Trix-Präparate). Durch Einstäuben, Besprühen oder Waschen mit einer besonderen DDT-Emulsion der zu schützenden Wollwaren gelingt es, dieselben auf lange Zeit mottenfest zu machen.

*Zusammenfassend* darf wohl festgestellt werden, dass mit dem DDT auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes, des Vorrats- und Wollschutzes vollkommen neue Wege beschritten wurden. Nicht nur ist das schwierige Arsenproblem, an dem sich schon lange Jahre die Wissenschaftler vieler Länder die Zähne aus-

bissen, zu einem grossen Teil gelöst worden, sondern darüber hinaus sind Mittel entwickelt worden, die ungeahnte Möglichkeiten in der Anwendung aufweisen. Es sind chemische neue Waffen für den friedlichen wirtschaftlichen Kampf entstanden.

### *Die DDT-Mittel im Kampf gegen das Ungeziefer*

Die Zielsetzung der chemischen Schädlingsbekämpfung geht weit über die Wünsche des Pflanzenschutzes hinaus. Sie will durch die Bekämpfung der Insekten als Krankheitsüberträger auch Seuchen und Epidemien abwenden. Viele Insekten und andere Arthropoden treten nicht nur als Zerstörer unserer Kulturpflanzen, Ernten und gelagerten Vorräte auf, sondern eine ganze Anzahl von ihnen spielt als aktive und passive Überträger von wichtigen Krankheiten von Menschen und Haustieren eine recht bedeutende Rolle. Sowohl die Mücken- und Läusebekämpfung, als auch besonders der Kampf gegen die Fliegen waren bis anhin eine umständliche, z.T. eine recht unappetitliche und fast aussichtslose Angelegenheit. Insektizide mit Dauerwirkung, mit denen man den Kampf aufnehmen konnte, kannte man bis vor kurzem nicht.

Mit der Auffindung des Dichlordiphenyltrichloraethans als ausgesprochenes Kontaktinsektizid mit Dauerwirkung und den ausgezeichneten, mit den DDT-Mitteln, z.B. dem Gesarol, erhaltenen Resultaten gegen Pflanzenschädlinge, war es ohne weiteres gegeben, dass die Wirkung dieses Stoffes auch auf medizinisch wichtige Insekten geprüft wurde.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit des Gesarols wurde im Verlaufe der Untersuchungen gefunden, indem es uns mit diesem Mittel 1942 erstmals gelang, die Fliegenplage in Ställen durch Ausspritzen der Decken und Wände zu beseitigen. Neben ihrer hygienischen Bedenklichkeit vermindern Fliegenplagen in Ställen die Milchproduktion der Kühe. Die Bekämpfung der Fliegenplage war bis anhin nicht befriedigend gelöst.

Durch Kleinversuche angeregt, bei denen gefunden worden war, dass die verschiedenen Stallfliegen gegenüber trockenen Spritzbelägen des Gesarolspritzmittels sehr empfindlich sind und innert kurzer Zeit durch den Kontakt mit den Spritzflächen abgetötet wurden, haben wir im Vorsommer 1942 diese Eigenschaften des Gesarols zur Bekämpfung von Fliegenplagen in Ställen ausgewertet. Decken und Wände eines Pferde- und eines Kuhstalles, die bereits dicht mit Fliegen besetzt waren, wurden mit 1%iger Gesarol-Spritzbrühe bespritzt. Wir konnten nun in der Folge feststellen, dass durch diese einmalige Behandlung die beiden Ställe 5—6 Wochen praktisch fliegenfrei blieben, und die mit der Fliegenplage zusammenhängenden Unannehmlichkeiten verschwanden. Da das Gesarol eine langanhaltende Dauerwirkung als Kontaktmittel besitzt, erzielten wir eine anhaltende automatische Abtötung der Fliegen. Das Gesarol erwies sich auch hier allen bis anhin angewandten Mitteln zur Fliegenbekämpfung in den Ställen gewaltig überlegen. Diese neue Methode der Fliegenbekämpfung hat dann auch nach ihrer Bekanntgabe in der Praxis begeisterte Aufnahme gefunden und hat

sich sehr rasch eingeführt. 1944 hat der Kanton Wallis im Obligatorium die Fliegenbekämpfung in den Ställen erlassen.

Nach den ersten Erfolgen in der Fliegenbekämpfung wurden spezielle DDT-Präparate geschaffen, welche zur Ungezieferbekämpfung in Wohnungen und zur Bekämpfung krankheitsübertragender Insekten Anwendung finden. Sie sind unter dem Sammelnamen Neocid-Präparate bekannt.

Mit diesen DDT-Mitteln ist es gelungen, die Läusebekämpfung durch Läusefestmachen der Unterwäsche ausserordentlich zu vereinfachen. Die Unterwäsche, welche direkt auf dem Körper getragen wird und die den Sitz der gefährlichen Kleiderläuse darstellt, wird mit dem sog. Neocid TX imprägniert, wodurch man einen sehr wirksamen und dauernden Läuseschutz erhält. Diese Massnahmen, verbunden mit einer direkten Entlausung mit Neocid-Staub oder Neocid-flüssig, macht die früheren Entlausungen weitgehend überflüssig. Das DDT liefert einen ausserordentlich wichtigen Beitrag zur erfolgreichen und dauernden Flecktyphusbekämpfung.

Auch die Mücken- und damit die Malariabekämpfung hat mit der Entdeckung des DDT eine ganz ungeahnte Wendung erfahren, da es mit DDT-Mitteln gelingt, die Mücken und damit auch die Malariaüberträger direkt und anhaltend zu bekämpfen. Bespritzt man Decken und Wände von Wohnräumen mit diesen Mitteln, dann gehen die Mücken schon nach kurzer Berührung mit dem trockenen Spritzbelag zugrunde, sicher innert 24 Stunden. Da der Spritzbelag seine Wirkung je nach DDT-Konzentration Wochen beibehält, kann man auch hier von einer Dauerwirkung sprechen.

Da, wo eine Sanierung der Brutplätze nötig und angebracht ist, sind besondere DDT-Präparate, z.B. das Gyron, geschaffen worden, mit dem man einfach und sicher die Brutplätze im Wasser bekämpfen kann. Das Mittel wird in Gaben von 1—3 g pro m<sup>2</sup> auf die Wasseroberfläche gestäubt, wodurch die an der Wasseroberfläche sich aufhaltenden Mückenlarven innert kurzer Zeit bei Berührung mit dem schwebenden Mittel zugrunde gehen. Damit haben wir ein weiteres Mittel in der Hand, um in Malaria- und sonstigen Mückengebieten neben den Mücken auch die Brut zu bekämpfen.

Die DDT-Mittel wirken bei der Raumbehandlung auch gegen andere wichtige krankheitsübertragende Fliegen, wie Flebotomen, die Gelbfiebermücken und andere. Bei der guten Wirksamkeit der Mittel gegen Flöhe darf man von ihnen auch eine Unterstützung bei der Pestbekämpfung erwarten. Ebenso sind Bettwanzen, Küchenschaben und anderes Ungeziefer mit DDT-Präparaten mit Dauererfolg bekämpfbar.

Die Anwendungsmöglichkeiten all dieser neuen Mittel sind noch lange nicht ausgeschöpft. Wie aus der neusten Weltliteratur hervorgeht, ist man in Deutschland, Frankreich, England und namentlich in den U.S.A., dem klassischen Land der Schädlingsbekämpfung, erfolgreich bemüht, den Wirkungsbereich des Dichlordiphenyltrichloraethans nach allen Richtungen zu prüfen. Die entsprechende Literatur ist bereits stark angewachsen.

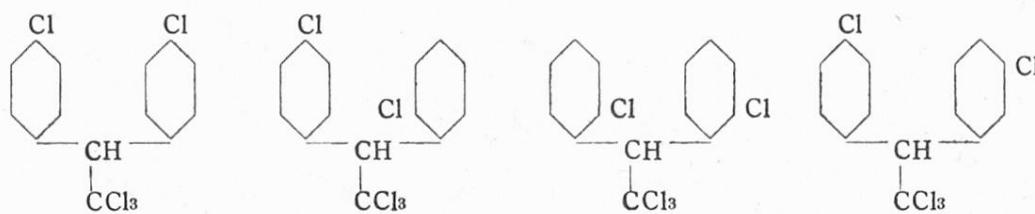
Mit der Neuentdeckung des im Jahre 1874 vom deutschen Chemiker Zeidler hergestellten und beschriebenen Dichlordiphenyltrichloraethans durch die Firma Geigy hat eine neue Epoche in der Schädlings- und Ungezieferbekämpfung begonnen. Ihre Chemiker und Biologen haben den grossen, weitschichtigen Wirkungsbereich des Stoffes erkannt und erforscht und im Gesarol und Neocid Mittel geschaffen, die nicht nur im Pflanzen- und Vorratsschutz wegen ihres grossen Wirkungsbereiches, ihrer Dauerhaftigkeit, Neuartigkeit in der Wirkung und vor allem Ungiftigkeit für Menschen und Haustiere grösste Bedeutung erlangten und noch erlangen werden, sondern auch in der Bekämpfung von Epidemien und Krankheiten, durch Vernichtung der Krankheitsüberträger ganz neue Wege gewiesen haben. Die schweizerische Forschung kann für sich in Anspruch nehmen, die Schädlings- und Ungezieferbekämpfung durch die Entdeckung der kontaktinsektiziden Wirkung des Dichlordiphenyltrichloraethans auf Grund grossangelegter chemischer und biologischer Forschungen in völlig neue Bahnen gelenkt zu haben. Eine neue Epoche in der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, von Epidemien und Krankheiten von Mensch und Tier ist durch das DDT angebrochen.

### Analyse und Zusammensetzung des technischen DDT

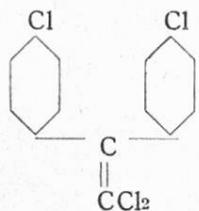
Das DDT hat in den wenigen Jahren seit der Entdeckung seiner insektiziden Eigenschaften eine gewaltige, weltumspannende Bedeutung erlangt. Der enormen Bedeutung des Produktes entsprechend haben sich auch für den Analytiker zahlreiche Probleme eröffnet. Naturgemäss lagen darüber anfänglich keine Veröffentlichungen vor, und es mussten eigene Wege eingeschlagen werden. Erst in den letzten Jahren (1945 und 1946) sind zahlreiche Arbeiten erschienen; Arbeiten, die zum Teil neue Momente zu Tage förderten, und solche, die unsere Erkenntnisse bestätigten. Es ist festzustellen, dass sich besonders die Amerikaner und Engländer mit einem grossen Aufwand an Hilfsmitteln an die Lösung der verschiedenen Probleme gemacht haben.

Wie sie wissen, ist die wirksame Substanz der DDT-Produkte das p,p'-DDT, das p,p'-Dichlordiphenyltrichloraethan. Würde bei der technischen Darstellung, bei der Chlorbenzol, Schwefelsäure und Chloral zur Einwirkung gebracht werden, ein reines Produkt anfallen, dann wäre der Umfang der analytischen Fragen wesentlich kleiner geworden. Aber die ersten Produkte des Betriebes stellten nichts weniger als das reine p,p'-DDT mit dem Schmelzpunkt von 108—109° C dar, sondern es war eine speckig aussehende Masse mit einem Erstarrungspunkt von zirka 70—80° C, in der das p,p'-DDT natürlich den Hauptbestandteil ausmachte, aber von einem Gemisch von vielen ähnlichen Verbindungen begleitet war. Die heutige Ware ist einheitlicher, hat einen Erstarrungspunkt von zirka 90° C und dementsprechend einen höheren Gehalt an p,p'-DDT.

Fassen wir zum Voraus die theoretischen Möglichkeiten ins Auge, dann sehen wir, dass bei der Kondensation verschiedene Isomere auftreten können. Ausser dem p,p'-DDT, das den Hauptteil ausmacht, hat vor allem das Isomere, bei dem die Kondensation halbseitig in o-Stellung zum Chlor eingreift, das o,p'-DDT, die grösste Chance der Bildung. Dann sind theoretisch weitere Möglichkeiten gegeben und zwar die o,o'-, die m,p'-, sowie die m,m'- und die o,m'- Stellung. In der Praxis konnten nur die vier folgenden Isomere gefunden, resp. hergestellt werden:



Das o,m'- und das m,m'-DDT kommt vermutlich nur in ganz kleinen Mengen vor, da es nur eine geringe Chance der Entstehung besitzt. Es dürfte begreiflich sein, dass eine Trennung dieser möglichen Komponenten auf üblichem Wege, wie Kristallisation oder Destillation nicht möglich ist; das heisst bei der Kristallisaton aus Alkohol fällt ein grosser Teil des p,p'-Isomeres in ziemlich reiner Form aus und die Mutterlauge, die mindestens 30 % enthält, ergibt nach dem Verdampfen des Alkohols ein dickes Öl, das nicht mehr zur Kristallisation zu bringen ist. Da vor allem der Gehalt an p,p'-DDT, der eigentlichen Wirksubstanz, von grossem Interesse ist, musste eine Methode gefunden werden, die die Bestimmung dieses Isomeres auf möglichst einfache Weise ermöglicht. Die Kristallisation aus alkoholischer Lösung konnte vorläufig nicht in Betracht gezogen werden, da ein wesentlicher Teil des p,p'-DDT in der Mutterlauge verbleibt. Hingegen gab uns die Verseifung mit alkoholischer Lauge einen Maßstab über den Gesamtgehalt der aus den verschiedenen Isomeren bestehenden Wirksubstanz. Bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali wird nämlich 1 Molekül HCl abgespalten; das DDT geht dabei in folgende Verbindung über:



das Dichlordiphenyldichloraethylen.

Tatsächlich gibt das reine p,p'-DDT nach dieser Methode, bei der mit zirka n/10 alkoholischer Lauge eine Viertelstunde auf dem Wasserbad verseift wird, 100 %; nicht aber die technischen Produkte, die je nach Reinheit 110 % und mehr ergeben können. Um eine Methode zur Bestimmung des p,p'-DDT ausarbeiten zu können, war die Kenntnis der verschiedenen Begleitsubstanzen not-

wendig. Wir gingen zu diesem Zwecke so vor, dass wir die DDT-Öle, das heisst die bei der Kristallisation im Alkohol verbleibenden Substanzen, der Hochvakuum-Destillation unterwarfen. Bei einem Vakuum von 0,3—0,5 mm destillierten wir neun Fraktionen zwischen 50 und 190° C. Die ersten bis zirka 130° C übergehenden Fraktionen stellten dünnflüssige Öle dar mit Chlorgehalten von 55—60 % (DDT=50 % Cl). Die übrigen Fraktionen waren mehr oder weniger dickflüssig und zeigten geringe Neigung zur Kristallisation. Der Chlorgehalt betrug zirka 49 %. Diese beiden Hauptteile unterscheiden sich nun hauptsächlich in zwei Richtungen:

1. Die niedrig siedenden Fraktionen ergeben mit alkoholischer Lauge Verseifungswerte bis zu 135 % auf das Mol. des DDT (354,5) berechnet. Ferner geben sie auch beim Kochen mit wässriger Lauge (zirka n/2) Verseifungswerte bis zu 20 %. Ausserdem war feststellbar, dass schon mit kalter alkoholischer Lauge, also bei zirka 20° C bereits in einer Minute 70—80 % auf das DDT berechnet verseifbar sind, in 15 Min. und länger aber nur einige Prozente mehr.
2. Die höheren Fraktionen geben mit heißer alkoholischer Lauge Werte von 108—110 %, mit wässriger Lauge höchstens 1 %, mit alkoholischer Lauge bei 20° C in einer Minute 5—6 % und in einer halben Stunde 40—50 %.

Um vorerst bei diesen höheren Fraktionen zu verbleiben, so war dabei besonders die unvollständige Verseifbarkeit mit alkoholischer Lauge bei Zimmertemperatur auffällig. Die parallel damit ausgeführte Verseifung mit reinem p,p'-DDT ergab nämlich unter den gleichen Bedingungen in 1/2 h Verseifungswerte von nahezu 100 %. Da anderseits die heiße Verseifung über 100 % ging, musste daraus der Schluss gezogen werden, dass Isomere vorliegen, die in der Kälte langsamer verseifen.

Wie gewünscht erhielt ich in diesem Stadium der Arbeiten das in unseren wissenschaftlichen Laboratorien hergestellte o,p'-DDT. Die an dieser Substanz, die bei 74° C schmilzt, ausgeführten Versuche bestätigten unsere Vermutung, da diese bei 20° C in einer halben Stunde nur zu zirka 10 % verseift. Diese Substanz wurde dann auch in unserer wissenschaftlichen Abteilung im DDT in bedeutenden Mengen nach einer anderen Methode nachgewiesen und zwar durch Abbau zur Dichlordiphenylessigsäure, Überführung derselben in die Ester und Anilide (siehe Helvetica chimica acta, Bd. 29, 3. Heft, Gätzi und Stammbach). Die Eigenschaft der Verseifungsunterschiede ermöglichte es uns dann, an Hand von Gemischen von p,p'- und o,p'-DDT eine Bestimmungsmethode für das p,p'-DDT auszuarbeiten. Die Werte für das p,p'-DDT können auf einer Geraden abgelesen werden.

Merkwürdigerweise geht nun die heiße Verseifung mit dem o,p'-DDT viel zu hoch und zwar bis zu 120 %. Es ist deshalb begreiflich, dass die höheren Fraktionen, die ja ausser 40—50 % p,p'-DDT hauptsächlich dieses o,p'-DDT enthalten, auf 110 % und die technischen Produkte ebenfalls über 100 % gehen.

Diese Eigenschaft des o,p'-DDT ist auch erwähnt in einer amerikanischen Arbeit (Am. Chem. Society, Dez. 1945).

Wesentlich schwieriger war nun die Aufklärung der niederen Fraktionen. Wegen der Verseifbarkeit mit wässriger Lauge wurde zuerst vermutet, dass wir es hier hauptsächlich mit Verbindungen von folgendem Typus zu tun haben:



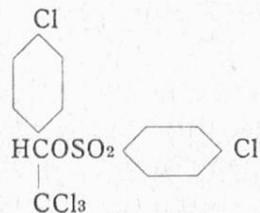
Dieser Alkohol, der also das einseitig kondensierte Chloralhydrat darstellt, mit dem als Zwischenstufe der Kondensation sicher zu rechnen ist, hat nun die Eigenschaft, dass er mit 10 %iger wässriger Lauge 3 HCl abspaltet. Er gibt auch die von Fugiwara für Substanzen mit einer  $\text{CCl}_3$ -Gruppe gefundene Reaktion (Rotfärbung mit NaOH und Pyridin), welche allerdings das DDT nicht gibt. Anderseits verseift obiger Alkohol mit kalter alkoholischer Lauge nur sehr wenig. Es müssen deshalb gerade aus diesem Grunde im Wesentlichen andere Verbindungen vorliegen. Nach Zerewittinoff wurden in den niederen Fraktionen höchstens 10 % dieses Alkohols gefunden.

Zwei Arbeiten brachten nun Licht in die Zusammensetzung dieser niedrig siedenden Fraktionen:

1. Eine amerikanische Arbeit von Schechter und Haller, erschienen im «Journal af the American Chem. Society, 67, 1591 (1945)». Darin wird ausgeführt, dass wir es im technischen DDT mit einem Gemisch von zirka 14 Komponenten zu tun haben. Erwähnt seien vor allem das p,p'-DDT, das o,p'-DDT, das also von diesen Autoren auch gefunden wurde; ferner die entsprechenden Verbindungen mit der endständigen Gruppe  $\text{CHCl}_2$ , genannt DDD. Ebenso wurde gefunden der vorhin erwähnte Alkohol, der entsprechende Salzsäureester



die Chlorbenzolsulfosäure, deren Ester



Auch das Dichlordiphenylsulfon wurde festgestellt.

2. Eine Arbeit, die zur gleichen Zeit in unseren wissenschaftlichen Laboratorien ausgeführt wurde (siehe Experientia 1945). Daraus ging hervor, dass unser DDT wesentliche Mengen obiger Pentachlorverbindung und auch den entsprechenden Aethyläther  $\text{Cl} \text{C}_6\text{H}_4 \text{COOC}_2\text{H}_5$  enthält.



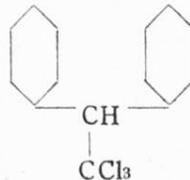
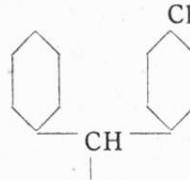
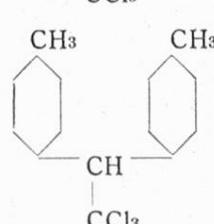
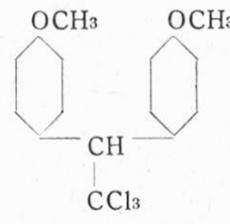
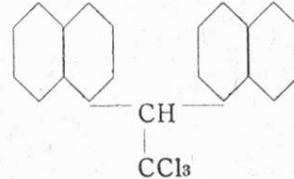
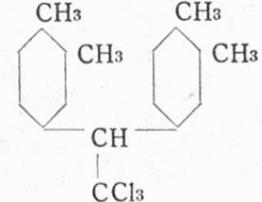
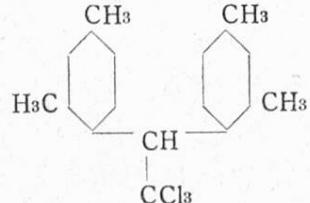
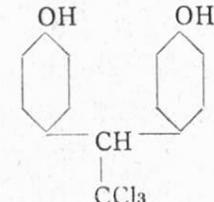
Die mit diesen Substanzen, die rein dargestellt wurden, ausgeführten Versuche weisen nun ein ganz ähnliches Verhalten auf, wie die ersten Fraktionen der DDT-Ole. Sie verseifen schon weitgehend mit wässriger Lauge und vor allem ist bei der Pentachlorverbindung bei  $20^\circ\text{C}$  in einer Minute schon eine Verseifung von 73 % eingetreten. Wir müssen deshalb bei unseren DDT-Olen mit diesen Substanzen rechnen. Diese beeinflussen natürlich den Verseifungstiter und demnach auch die Methode für die Bestimmung des p,p'-DDT.

Die Engländer und Amerikaner schlagen deshalb die Kristallisationsmethode vor, die mit absolutem, resp. 75 %igem Alkohol arbeitet, der mit p,p'-DDT gesättigt ist. Bei einem guten technischen Produkt werden so Werte erhalten, die von den Verseifungswerten bei  $22^\circ\text{C}$  und von den Werten nach der Erstarrungspunkt-Methode um zirka 2 % differieren. Aber bei den ölichen Substanzen ist diese Methode nicht mehr anwendbar, während unsere Verseifungsmethode auch hier befriedigende Werte ergibt, wenn die leicht flüchtigen Bestandteile vorher im Hochvakuum abdestilliert werden. Der Vorteil der Kristallisationsmethode liegt vor allem darin, dass man das p,p'-DDT in sichtbarer Form erhält und damit Identitätsreaktionen machen kann. Bei der Verseifungsmethode ist nun in neuerer Zeit stets auch mit der Anwesenheit anderer Substanzen zu rechnen, die zugesetzt worden sind; vor allem des Gammexans, des Hexachlorcyclohexans. Dieses verseift sowohl wässrig wie alkoholisch, es spaltet 3 HCl ab und bei Anwesenheit dieser Substanz ergibt natürlich die Verseifungsmethode falsche Werte für das p,p'-DDT.

Es bleiben noch einige Worte zu sagen über die beiden Isomere o,o'- und m,p'-DDT. Ersteres konnte in unseren wissenschaftlichen Laboratorien im DDT nur in sehr geringen Mengen, das m,p'-DDT überhaupt nicht festgestellt werden. Das o,o'-DDT verseift nun kalt in einer halben Stunde nichts und heiss erst 70 %; das m,p'-DDT liegt in seinem Verhalten zwischen dem o,p'- und p,p'-DDT.

Was die Verseifbarkeit mit anderen Stellungen der Substituenten oder deren Ersatz durch andere Substituenten betrifft, möchte ich Ihnen noch einige Beispiele anführen. Das Verhalten des p,p'-, o,p'-, m,p'- und o,o'-DDT habe ich bereits erwähnt. Auf der Tabelle sehen Sie auch das Verhalten einiger ähnlich gebauten Verbindungen:

*Verseifungswerte*

	heiss	kalt ( $\frac{3}{4}$ Stunden bei $22^{\circ}$ )
	100 %	12,5 %
	100 %	56 %
	96,5 %	3,7 %
	99,5 %	3,5 %
	80 %	—
	96 %	0,7 %
	18 %	—
	149,2 %	—

Man kann also aus dieser Zusammenstellung eine ausserordentlich starke Verschiedenheit der Verseifungswerte mit heisser alkoholischer Lauge und bei 22° C ersehen.

Auf eine interessante Eigenschaft des DDT sei noch hingewiesen; auf die beim Arbeiten mit dieser Substanz stets Bedacht genommen werden muss. Es ist dies die Abspaltung von HCl besonders bei Gegenwart von FeCl<sub>3</sub>. Je reiner das p,p'-DDT ist, um so empfindlicher ist es und in 1—2 Minuten spaltet es bei 110° C bei Gegenwart von zirka 0,1 % FeCl<sub>3</sub> ein Molekül HCl ab. Auch das o,p'-DDT spaltet HCl ab, aber viel hartnäckiger und erst bei zirka 115° C. Die Abspaltbarkeit von HCl kann verhindert werden durch Zugabe von 1—2 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 : 1. Ausser FeCl<sub>3</sub> haben auch Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, CrCl<sub>3</sub> und andere Metalle diese Eigenschaft. Diese Beobachtung wurde auch von den Amerikanern gemacht. Ich verweise diesbezüglich auf den Artikel, der in «Eng. & Ind. Chemistry», April 1945, erschienen ist.

Damit möchte ich übergehen zum zweiten Teil, worin ich über den qualitativen und quantitativen Nachweis von Spuren DDT sprechen werde. Dieser Teil meiner Ausführungen dürfte deshalb speziell auch für die Herren Lebensmittel-Chemiker von Interesse sein.

Ich möchte gleich darauf hinweisen, dass sich uns das Problem des Nachweises und der Bestimmung von DDT in Lebensmitteln, z.B. in Weizen und Mehl, schon seit längerer Zeit stellte. Ich hatte Gelegenheit, diesbezüglich mit dem Kantonschemiker, Herrn Dr. Viollier, zusammenzuarbeiten. Auf Vorschlag von Herrn Dr. Viollier haben wir damals das aus dem Weizen extrahierte DDT, das noch wesentliche Mengen von ölichen Substanzen enthielt, mit konz. HNO<sub>3</sub> nitriert, dann reduziert, diazotiert und auf b-Naphtol gekuppelt. Diese Methode gab in einzelnen Fällen recht gute Werte, sobald aber der Gehalt an Verunreinigungen grösser war, versagte sie. Zudem war es keine spezifische Reaktion, da sie ja für sämtliche aromatischen Verbindungen typisch ist. Aus diesem Grunde haben die Amerikaner, die ursprünglich auch nach dieser Methode arbeiteten, diese wieder aufgegeben.

Seither sind nun eine ganze Reihe von Reaktionen vorgeschlagen worden, die uns zum Teil recht gute Dienste leisten. Als wichtigste erwähne ich die Methode von Schechter und Haller (siehe «Eng. & Ind. Chemistry, Nov. 1945»). Diese beruht auf der Überführung des DDT in die Tetranitroverbindung. Das geschieht mittelst Nitriersäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> 1 : 1) bei der Temperatur des Wasserbades. Mit Na-Methylat gibt nun das so nitrierte p,p'-DDT eine Blaufärbung, das o,p'-DDT eine Rotvioletfärbung und das o,o'-DDT eine Braunfärbung. Das m,p'-DDT gibt ebenfalls eine Violettfärbung, während das p,p'-DDD eine Blaufärbung wie das p,p'-DDT ergibt.

Die Reaktion beruht darauf, dass die Kernhalogene durch die Methoxy-Gruppe ersetzt werden, zugleich wird 1 HCl abgespalten. Gemäss den Autoren kommt die Färbung infolge einer chinoiden Struktur zustande. Die Reaktion ist sehr H<sub>2</sub>O-empfindlich und verschwindet auf Zugabe von gleichen Teilen H<sub>2</sub>O

zur alkoholischen Lösung ganz. Anders verhält sich die Äthylenverbindung. Diese geht auch in ein Tetranitroderivat über, das mit Na-Methylat eine Rotfärbung ergibt, die aber mit Wasser nicht verschwindet, was den Nachweis dieser Substanz im DDT ermöglicht. Die Äthylenverbindung erleidet bei der Nitrierung eine Oxydation, sie geht in das Tetranitrodichlorbenzophenon über. Mit Hilfe dieser Reaktion konnte nun festgestellt werden, dass sich das DDT in der Applikation nicht verändert und nach Wochen und Monaten noch als solches festgestellt werden kann.

Die Reaktion *Schechter* und *Haller* ist für eine Bestimmung der einzelnen Isomeren nebeneinander nicht gut geeignet. Man kann immerhin, wenn die Summe der beiden Isomeren bekannt ist, aus der Extinktion an Hand einer Kurve den ungefähren Gehalt an p,p'- und o,p'-DDT ablesen.

Als zweite Methode erwähne ich diejenige von *Bailes* und *Payne* (veröffentlicht im «Eng. & Ind. Chemistry», Bd. 17, S. 438, 1945). Die Reaktion beruht auf der *Friedel-Kraft'schen* Kondensation und wird in Benzol ausgeführt. Sowohl das p,p'- wie das o,p'-DDT geben Braunfärbungen. Diesbezüglich wäre die Methode zur Erfassung der Gesamt-DDT-Menge auf kolorimetrischem Wege geeignet. Sie gibt nach unseren Beobachtungen aber benzolunlösliche Nebenprodukte, und wir haben sie bis jetzt unseren Zwecken nicht dienstbar machen können.

Drittens die Methode von *Castillo* und *Stiff* (Science, Vol. 101, Nr. 2626 und Vol. 102, Nr. 2627). Die Reaktion, die dieser Methode zu Grunde liegt, besteht darin, dass das DDT mit einer 0,4 %igen Lösung von Xanthydrol in Pyridin, die mit festem KOH erhitzt wurde, eine Rotfärbung ergibt. Die Methode ist sehr heikel. Das Pyridin muss absolut trocken sein. Sie ist außerdem nicht spezifisch, da allgemein Verbindungen, die eine CHCX<sub>3</sub>- oder C=CX<sub>2</sub>-Gruppe oder mindestens ein aliphatisches Halogen enthalten, diese Reaktion geben. Da diese Methode auf das DDT direkt anspricht, ist sie als Feldtest-Methode vorgeschlagen worden.

Als vierte Methode erwähne ich noch diejenige von *Chaikin* (Eng. & Ind. Chemistry, April 1946). Diese einfach auszuführende Reaktion ist eine für das p,p'-DDT spezifische und deshalb sehr wertvoll. Sie beruht darauf, dass das p,p'-DDT in einem Gemisch von 2 cm<sup>3</sup> Eisessig und 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 10-minutigem Erwärmen im Wasserbad eine Gelbfärbung ergibt. Mit Hilfe dieser Methode kann z.B. das p,p'-DDT in den öligen Fraktionen und auch im DDD nachgewiesen werden, da die darin vorkommenden erwähnten Begleitstoffe die Reaktion nicht geben.

Die wichtigste von allen diesen Reaktionen ist nun die ersterwähnte. Bei quantitativen Messungen ist allerdings stets darauf Rücksicht zu nehmen, dass die verschiedenen Isomeren unterschiedliche Färbungen geben, deren Extinktion grosse Unterschiede aufweist. Als Vergleichstyp muss man deshalb immer einen solchen verwenden, der eine ähnliche Zusammensetzung hat. In den meisten Fällen wird man sich eines technischen DDT bedienen. Mit Hilfe dieser Reaktion

lassen sich noch 1—2 γ nachweisen. Es ist nun klar, dass auch diese Methode nur anwendbar ist, wenn das DDT nicht zu stark verunreinigt ist. Die Extrakte, die aber aus Lebensmitteln, z. B. aus Früchten, Körnern, Mehl, Schokolade, Kaffee usw., erhalten werden, enthalten immer mehr oder weniger Fett, und der DDT-Gehalt macht nur einen verschwindend kleinen Anteil aus. Wir mussten deshalb Methoden ausfindig machen, die die Isolierung des DDT ermöglichten. Dies gelang in den meisten Fällen auf chromatographischem Wege. Das Öl, z. B. ein Nussöl, das im Kilogramm ca. 50 mg DDT enthielt, wird in Petroläther gelöst. Es genügen dazu 0,2—0,5 g. Nun wird durch eine Schicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach *Brockmann* gezogen und noch mit Petroläther nachgewaschen, im ganzen ca. 150 cm<sup>3</sup>. Das Fett bleibt meistens quantitativ zurück und das DDT im Filtrat. Es wird dann nach Destillation des Petroläthers nitriert; das Nitroderivat ausgeäthert und der Äther mit ca. 2 %iger NaOH säurefrei gewaschen. Es ist sehr wichtig, dass der Äther mit Alkali so lange ausgewaschen wird, bis keine Gelbfärbung des Waschwassers mehr eintritt, denn diese Substanzen stören die Färbung in starkem Masse.

Zum Schluss komme ich noch auf die physikalischen Methoden zu sprechen. Die Bestimmung mit Hilfe des U.V.-Spektrums ist nicht geeignet, da die geringsten Verunreinigungen stören. Hingegen ist eine Methode vorgeschlagen, die mit infrarotem Licht arbeitet. Diese ist zuerst in der New York Times erschienen und neuerdings in «Eng. & Ind. Chemistry», August 1946 (siehe auch Chem. & Eng. News, Vol. 24, Nr. 10, S. 1430, 1946). Nach dieser Methode können die einzelnen Isomeren und Verunreinigungen durch ganz charakteristische Absorptionsbänder festgestellt und bestimmt werden. Eine solche Analyse soll nur ca. eine halbe Stunde dauern.

Eine besonders Erfolg versprechende Methode ist nun die polarographische, mit Hilfe der Hg-Tropfelektrode. Aus einer Arbeit von *Keller, Hochweber* und von *Halban* geht hervor, dass die organischen Halogenverbindungen mit aliphatischen Chlor ganz bestimmte Depolarisationspotentiale besitzen. So hat z.B. das p,p'-DDT ein Depolarisationspotential von —0,84 Volt, das o,p'-DDT ein solches von —0,90 Volt, während die Äthylenverbindung ein solches von —1,98 Volt besitzt. Das DDT kann also gut neben letzterer Verbindung bestimmt werden. Durch Messen der Stufenhöhen ist eine quantitative Bestimmung möglich, und zwar ist diese Methode äusserst empfindlich, lassen sich doch nach den Autoren noch 3 γ pro cm<sup>3</sup> bestimmen. Auch das Hexachlorcyclohexan ist nach dieser Methode bestimmbar, es hat sein Depolarisationspotential bei —1,84 Volt, ist also neben DDT gut zu erkennen und zu bestimmen. Wir hoffen, mit Hilfe dieses Verfahrens DDT-Bestimmungen direkt in den bereits erwähnten Extrakten ausführen zu können, was dann der Fall sein dürfte, wenn die Begleitstoffe im Bereiche des Depolarisationspotentials des DDT nicht reagieren. Es stellt sich dann auch das Problem des Lösungsmittels, in dem sowohl ein verseifbares Öl, sowie ein Elektrolyt löslich sein muss.

Die polarographische Methode dürfte vor allem für Serienmessungen wertvolle Dienste leisten, was einen grossen Zeitgewinn bedeuten würde, da die Nitriermethode, besonders wenn noch chromatographiert werden muss, einen Zetiaufwand von mindestens drei Stunden bedingt.

Betreffend der polarographischen Methode verweise ich auf die Publikation von *Keller, Hochweber* und von *Halban* in «*Helvetica Chimica acta*», Bd. 29, Fasciculum quartus.

Die Vorträge werden mit sehr grossem Interesse aufgenommen und ernten reichen Beifall. Da die Zeit bereits vorgerückt ist, muss auf eine Diskussion verzichtet werden. Es folgen nun in rascher Reihenfolge noch die letzten vier Kurzreferate.

Referat von Herrn Dr. *Ch. Perriard* (assistant au Labor. Cantonal, Sion): «Quelques chiffres analytiques sur les eaux-de-vie d'abricots».

Da das Referat in erweiterter Form in dieser Zeitschrift später zur Publikation kommt, sei hier nur eine kurze Zusammenfassung wiedergegeben:

### **Quelques chiffres analytiques sur les eaux-de-vie d'abricots**

En plus de l'analyse ordinaire qui présente, pour les eaux-de-vie d'abricots, certains résultats inattendus, nous avons recouru à la méthode de la distillation fractionnée et au iodage des diverses fractions extraites au chloroforme.

Les eaux-de-vie d'abricots utilisées proviennent d'une part de produits que l'on peut considérer comme authentiques, d'autre part, de distillations effectuées au laboratoire à partir de fruits de tout premier choix.

Pour des produits d'origine certaine, c'est la teneur en éthers surtout, avec un chiffre d'éthers de 9 g. p. l. en moyenne, qui nous a paru excessif, alors que pour une eau-de-vie distillée sous contrôle à partir d'abricots 1er choix, nous ne trouvons que 1,5 g. p. l. d'éthers totaux. Il y aurait là, semble-t-il, une certaine base d'appréciation non seulement pour les eaux-de-vie examinées mais également pour les fruits à partir desquels elles ont été fabriquées.

L'on constate également une teneur en alcool méthylique qui dépasse de beaucoup la moyenne atteinte par d'autres eaux-de-vie de fruits à noyau.

La distillation fractionnée, en considérant la répartition des éthers dans les diverses fractions et leur pourcentage, conduit à des constatations intéressantes en ce qui concerne la matière première utilisée et le iodage des fractions atteint une somme supérieure à celle trouvée chez les eaux-de-vie de marc qui jusqu'à présent accusaient le taux d'absorption d'iode le plus élevé.

Referat von Herrn Dr. J. Deshusses (Labor. d'essais et d'analyses agric. Châtelaine-Genève):

## Action tératogène de l'hexachlorcyclohexane et de quelques dérivés chlorés sur les végétaux

(Das Manuskript dieses Referates steht zur Zeit noch nicht zur Verfügung.)

Referat von Herrn Dr. H. Hadorn (Eidg. Gesundheitsamt, Bern):

## Kreatininbestimmung in Bouillon-Präparaten

(Das Referat ist bereits in den «Mitteilungen» 37, 342 (1946) erschienen.)

Referat von Herrn Ing. chem. M. Potterat (Eidg. Gesundheitsamt, Bern):

## Détermination de la teinte de solutions et de denrées alimentaires

Il est en chimie un point qui souvent a soulevé des difficultés plus ou moins grandes, nommément celui de la détermination, de l'appréciation et surtout de la description de la teinte de solutions colorées et de denrées alimentaires. Or cette question s'est posée lors de l'une des premières séances de la Commission pour la Revision du Manuel suisse des Denrées Alimentaires. En effet on avait jusqu'à maintenant recours pour la détermination des teintes à plusieurs moyens, qui sont les suivants:

a) La description d'une méthode comportant le moyen d'établir des solutions colorées de comparaison. Ces dernières sont toutefois particulières à cette méthode et n'ont qu'une seule et unique teinte, à divers degrés de dilution.

b) L'utilisation d'échelles de teintes prêtes à l'emploi et que l'on trouve dans le commerce, pour le cas où l'on se trouve en présence d'une méthode appliquée très fréquemment ou d'une solution dont la couleur doit être contrôlée maintes fois par jour, comme par exemple la bière.

Mais là où ne sont donnés aucun de ces deux moyens, on se contente de décrire la couleur de la solution en question par un ou plusieurs mots brefs. On n'a ainsi qu'une idée peu précise de la couleur à obtenir. Le fait de vouloir la préciser plus clairement de cette manière ne ferait qu'alourdir le texte sans atteindre le but désiré. Dans beaucoup de cas il serait utile de pouvoir connaître

cette couleur le plus exactement possible. Prenons par exemple la détermination de l'amidon selon *von Fellenberg* (Manuel 4e édit. p. 119) où nous lisons entre autre: «... Si la solution prend une teinte vert - olive sans passer au vert herbacé ...», puis plus loin: «... ; si par contre elle prend une coloration vert net, il faut ...». Pour qui utilise souvent cette méthode il est facile de faire la différentiation de ces teintes. Mais pour celui qui ne l'applique que de temps à autre il est difficile de faire cette différence. Toutefois son travail sera singulièrement simplifié si à côté de la description de la teinte on cite encore très brièvement sa composition selon un schéma donné et utilisé partout. Dans ce cas il pourra faire la comparaison immédiatement sans avoir besoin de préparer des solutions étalons.

On pourrait objecter que l'on trouve dans le commerce des Atlas de couleurs, comme celui de *Ostwald* par exemple. Mais dans les cas qui nous occupent on se trouve pour ainsi dire exclusivement en présence de solutions colorées et très rarement en présence de papiers colorés. Or le fait de comparer une solution colorée avec une teinte sur papier aboutit rarement à un résultat juste. Il s'ensuit donc que le mieux est de prendre aussi une solution colorée pour faire la comparaison.

Il ressort de ceci qu'il y a une utilité certaine à rechercher un procédé simple, pratique et facilement réalisable avec les moyens du laboratoire de créer des solutions colorées de comparaison pour toutes les teintes pouvant en ligne de compte.

Il ne peut s'agir toutefois de créer une série de solutions colorées pour toutes les teintes, car seul un nombre restreint de solutions peut pratiquement trouver une application. Cependant, afin de pouvoir obtenir la teinte désirée, il n'est guère possible d'envisager un mélange des solutions, du fait des phénomènes accessoires pouvant se produire. Par contre il est possible d'arriver au but en plaçant l'une derrière l'autre les solutions étalons dans la dilution voulue. Et la comparaison pourra se faire en plaçant à côté la solution à analyser. Ainsi donc serait établi en résumé le principe de cette méthode.

Le récipient parmi les plus utilisés dans un laboratoire étant l'éprouvette, il était tout indiqué de se servir de celle-ci pour faire les observations. Sa forme en outre est appropriée au but recherché. Il faut toutefois bien faire attention à ce qu'elles soient parfaitement claires, incolores et sans défauts. Le diamètre ne joue aucun rôle, pourvu que pour un même essai il soit le même pour toutes les éprouvettes.

L'appareillage est donné par les récipients utilisés. Il consiste en un comparateur fait d'un bloc de bois de  $10 \times 9 \times 9$  cm. environ, comportant deux rangées de quatre trous chacune (chaque trou a une profondeur de 7 cm.) et formant entre elles un léger angle, de telle sorte qu'il soit possible d'observer les deux rangées simultanément sans changer l'œil de position. Le tout est peint en noir.

Par contre la difficulté résidait dans l'établissement des solutions colorées, celles-ci devant répondre aux exigences suivantes:

- leur nombre doit être restreint
- leur teinte ne doit pas dépendre de la provenance des produits utilisés pour leur préparation
- leur teinte doit être solide à la lumière et ne pas varier avec le temps
- elles doivent se conserver longtemps sans altération
- les produits servant à leur préparation doivent se trouver dans tous les laboratoires
- elles doivent pouvoir être diluées à volonté (absence d'hydrolyse etc.).

Comme produits de base seuls des sels minéraux peuvent être utilisés, car seuls ceux-ci répondent aux exigences formulées ci-dessus, les produits organiques étant par trop inégaux. Par conséquent on établira les solutions suivantes:

Couleur	No 1	jaune	$K^2CrO_4$	1 gr. dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau
»	No 2	orange	$K^2Cr_2O_7$	5 gr. dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau
»	No 3	rouge sang	$K^3[Fe(CNS)_6]$	2 cm <sup>3</sup> $FeCl_3$ à 1 % + 1 gr. KCNS dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau
»	No 4	rouge	$CoCl_2$	5 gr. dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau
»	No 5	bleu d'azur	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	5 cm <sup>3</sup> No 6 + 5 cm <sup>3</sup> $NH_4OH$ conc. ad 100 avec de l'eau
»	No 6	bleu clair	$CuSO_4$	5 gr. dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau
»	No 7	vert	$NiCl_2$	5 gr. dans 100 cm <sup>3</sup> d'eau

Avec ce jeu de 7 couleurs il est possible de reproduire toutes les teintes. Cependant, ces solutions étant faites pour avoir une intensité très forte, il faudra les diluer dans la plupart des cas. Cette dilution se fera le plus simplement en ajoutant à un certain nombre de cm<sup>3</sup> de la solution de base de l'eau jusqu'à ce que le volume final atteigne 10 cm<sup>3</sup>. Ainsi donc non seulement toutes les teintes, mais encore toutes les nuances de celle-ci sont reproductibles, et le but que nous nous étions proposés serait atteint.

La façon d'opérer est simple et se fait comme suit:

Dans les trous d'une des rangées du comparateur on place l'éprouvette contenant le liquide coloré à examiner plus une ou plusieurs éprouvettes avec de l'eau, de telle sorte que le nombre des éprouvettes soit le même dans les deux rangées. Dans les trous de l'autre rangée on met les éprouvettes contenant les couleurs types, diluées ou non, et on fait l'observation contre un fond lumineux, uniforme et aussi blanc que possible.

Quand à la désignation de la couleur elle se fait très simplement de la manière suivante:

Admettons que pour établir l'identité de teinte avec le liquide à examiner il ait fallu utiliser 3 cc de la couleur No 2 (que l'on a dilués à 10 cc avec de l'eau comme il a été dit ci-dessus), 10 cc de la couleur No 4 et 0,5 cc de la couleur No 6. Dans ce cas on désignera la couleur de la façon suivante:

Dans cette formule le chiffre 2 désigne la couleur et 3 le nombre de cc de cette solution initiale qu'il faut diluer à 10 cc avec de l'eau. De même 4 désigne la couleur et 0 signifie qu'il faut utiliser 10 cc de cette solution. Il s'agit donc tout simplement de la couleur pleine, puisque, le volume final de 10 cc étant déjà atteint, il ne reste plus de place pour l'eau. Ensuite 6 désigne de nouveau la couleur et 0,5 le nombre de cc à diluer à 10 cc. Je répète qu'il ne faut pas mélanger les couleurs, mais qu'il faut utiliser pour chaque couleur une éprouvette particulière.

Les essais faits ont permis de conclure qu'il est possible de définir par cette méthode une couleur de façon uniforme et précise et que celle-ci peut être reproduite n'importe quand très rapidement.

On serait arrivé ainsi au but que nous nous étions proposés. L'adjonction de cette formule après l'indication de la couleur n'alourdit pas du tout le texte et permet surtout de reconstituer la couleur presqu'immédiatement.

Il est clair que les valeurs données par la formule ne sont pas absolues; il est possible d'arriver à la même teinte avec une combinaison différente. Ceci est cependant sans importance, car le but recherché est seulement de donner une indication précise quant à la couleur à atteindre.

Ci-dessus je n'ai parlé que des teintes à obtenir dans des méthodes d'analyses. Mais il semble que ce moyen de faire pourrait aussi avoir son utilité pour la description de denrées alimentaires en solution limpide, tel le vin, la bière etc., par exemple dans le cas d'une contestation. La description de la couleur de subjective devient objective, et il est possible, lors d'une réclamation de reconstituer la teinte que pouvait avoir l'objet du délit. On entrevoit ainsi une foule de cas où l'application de cette méthode pourrait être d'une grande utilité.

Referat von Herrn Dr. F. Kutter, Zürich:

### Die Extrakttermittlung in Obstsaften und -Konzentraten

Die Ermittlung des Extraktgehaltes ist zur Charakterisierung der Konzentrate unerlässlich. Die direkte Ermittlung durch Verdampfen des Wassers bietet aber derartige Schwierigkeiten, dass die Praxis, welche mit Extraktwerten zu rechnen hat, sich zweckmässiger des spezifischen Gewichtes bedient, welches zum Extraktgehalt in einem bestimmten Verhältnis steht. In der Praxis werden die Konzentrate aber immer noch nach der Beaumé-Skala gehandelt, trotzdem

diese auch in Frankreich gemäss einer Verfügung von 26. Juli 1919 und gestützt auf Artikel 2 des Gesetzes vom 2. April 1919 über Masseinheiten für den Handel als unzulässig bezeichnet wurde; darnach sollte an Stelle der Beaumé-Skala das Gewicht des Liters (densité) treten. In der Schweiz benutzt man in der Obstsaftverwertung die Ochsle-Grade, welche mit dem von K. Farnsteiner<sup>1)</sup> eingeführten Wert «a» identisch sind, indem beide das Mehrgewicht von 1 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit gegenüber 1 cm<sup>3</sup> Wasser in Milligramm bedeuten. Dieser Wert «a» ist abhängig von der Natur und Menge des gelösten Körpers und innerhalb gewisser Grenzen annähernd, jedoch nicht streng proportional der letzteren. Farnsteiner vertrat nun die Ansicht, dass bei Lösungen von zusammengesetzten Extrakten der Wert «a» berechnet werden könne, indem man die Werte «a» jedes einzelnen Bestandteiles addiere. Bei den ausgeführten Bilanzen ergab sich dann aber die Notwendigkeit, dass ein positiver oder negativer Korrekturwert angenommen werden musste, um die Gleichung zur Übereinstimmung zu bringen. Dieser Korrekturwert ist wegen der Dilatation resp. Kontraktion einzuführen<sup>2)</sup>.

Nach Nernst<sup>3)</sup> lassen sich viele Flüssigkeiten, sowie auch feste Körper und Flüssigkeiten zu einem homogenen flüssigen Aggregat vereinigen, dessen Volumen sehr nahe gleich der Summe der Volumina der Bestandteile ist. Bedeuten V das Volumen, d das spezifische Gewicht und m die Menge der Mischung resp. dieselben Buchstaben mit Indices die entsprechenden Werte der Bestandteile, dann gilt:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \dots + C$$

wobei C der positive oder negative Korrekturwert in cm<sup>3</sup> bedeutet, welcher der Dilatation oder Kontraktion entspricht. Ebenso gilt auch da:

$$V \cdot d = m$$

$$\frac{m_1 + m_2 + m_3 \dots}{d} = \frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} + \frac{m_3}{d_3} \dots + C$$

$$\frac{1}{d} = \frac{m_1}{d_1 (m_1 + m_2 + \dots)} + \frac{m_2}{d_2 (m_1 + m_2 + \dots)} \dots + \frac{C}{(m_1 + m_2 + \dots)}$$

Als weitere Gleichung können wir einführen

$$m_1 + m_2 + m_3 \dots = M$$

wobei M die Gewichtsmenge der Mischung darstellt. Führen wir noch das spezifische Volumen v resp. dasselbe der einzelnen Bestandteile mit den Indices ein, dann gilt

$$\frac{1}{d} = v$$

Unsere ursprüngliche Gleichung nimmt dann folgende Form an

$$v \cdot M = m_1 v_1 + m_2 v_2 + m_3 v_3 + \dots + C$$

Die Gleichung ermöglicht uns allein, das mittlere spezifische Gewicht einer Mischung vorauszuberechnen. Wir können dies nur, wenn wir den Korrekturwert C kennen. In der Praxis kennt man diesen Korrekturwert C nur selten, so dass er aus der Bilanz ermittelt werden muss. Für Überschlagsrechnungen ist man berechtigt, diesen Wert vielfach zu vernachlässigen.

Häufig wendet man auch die Mischungsregel an, welche lautet

$$M \cdot d \cong m_1 d_1 + m_2 d_2 + \dots$$

Diese Regel gibt in ihren Dimensionen  $g^2$  pro  $cm^3$ , eine physikalisch unbekannte Grösse. Trotzdem erhält man praktisch brauchbare Annäherungswerte.

*Beispiel:* Es werden 20 g einer Lösung vom spez. Gewicht 1,1 mit 80 g einer Lösung vom spez. Gewicht 1,2 gemischt.

Nehmen wir an, es finde keine Volumenveränderung statt, dann gilt die Gleichung

$$v \cdot 100 = \frac{20}{1,1} + \frac{80}{1,2} \quad \text{oder}$$

$$v = 0,1818 + 0,6666 = 0,8485$$

dem spez. Volumen 0,8485 entspricht das spez. Gewicht

$$d = \frac{1}{0,8485} = 1,1786$$

Rechnen wir nach der Mischungsregel, so lautet diese

$$d \cdot 100 \cong (20 \cdot 1,1) + (80 \cdot 1,2) \cong 22 + 96 \\ d = 1,180$$

Wir sehen, dass der Unterschied zwischen der genauen Rechnung und der Annäherungsrechnung in der 3. Dezimale in Erscheinung tritt.

Unterschiede zwischen der genauen Berechnungsweise und dem angenäher-ten Mischungsregelwert mögen an einem weiteren Beispiel mit extremen Werten gezeigt werden.

*Annahme:* (Mischung ohne Volumenveränderung)

$m_1 = 10$	$d_1 = 0,900$	$v_1 = 1,1111$
$m_2 = 20$	$d_2 = 1,200$	$v_2 = 0,8333$
$m_3 = 70$	$d_3 = 1,500$	$v_3 = 0,6667$

### genaue Rechnung

$$v \times 100 = (10 \times 1,111) + (20 \times 0,833) + (70 \times 0,667)$$

$$v = 0,7445 \quad \text{resp.} \quad d = 1,3432$$

### Näherungswert nach Mischungsregel

$$d \times 100 \cong (10 \times 0,9) + (20 \times 1,2) + (70 \times 1,5)$$

$$d \cong 1,38$$

Hier macht sich der Unterschied bereits in der 2. Dezimale bemerkbar.

Ich wollte nicht verfehlten, auf diese Unterschiede hinzuweisen, nachdem auch schon die *Tabarie'sche* Formel verallgemeinert wurde. Gerade bei dieser Formel muss man sich vor Augen halten, dass auf der einen Seite der Gleichung die entweichende Kohlensäure überhaupt nicht mehr berücksichtigt wird. Auf der einen Seite steht das spez. Gewicht der Mischung, auf der andern Seite die spez. Gewichte des wirklichen Extraktes und des Alkohols. Die Beziehung zwischen dem verschwundenen Extrakt und der entstehenden Alkohol- und Kohlensäuremenge wird ausser Rechnung gelassen.

Zur Illustration obiger Darlegungen hat Herr *K. Braschler* entalkoholiserten Obstsaft mit Lösungen von Weinsäure resp. primärem Kaliumphosphat von nahezu gleichem spez. Gewicht gemischt und in der Mischung ebenfalls das spez. Gewicht ermittelt. Es lässt sich demzufolge der Korrekturwert C in cm<sup>3</sup> berechnen. Daneben wurde auch noch das spez. Gewicht nach der Mischungsregel errechnet.

	Saft entalkoholisiert Gew. Teile g	Lösung von Weinsäure Gew. Teile g	Lösung von KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Gew. Teile g	gefundenes spez. Gewicht	C in cm <sup>3</sup>	berechnetes spez. Gewicht nach der Mischungsregel
I	100	—	—	1,05105	—	—
II	—	100	—	1,05185	—	—
III	—	—	100	1,05098	—	—
1	80	20	—	1,05100	+ 0,019	1,05121
2	90	10	—	1,05060	+ 0,048	1,05113
3	80	—	20	1,05010	+ 0,075	1,05104
4	90	—	10	1,05000	+ 0,095	1,05104
5	80	10	10	1,04980	*)	1,05112

\*) aus der Lösung ist K-tartrat ausgefallen.

Die positiven C-Werte zeigen uns, dass bei der Vermischung des Saftes mit Weinsäure resp. Phosphatlösung eine kleine Ausdehnung (Dilatation) stattge-

funden hat, die in der Größenordnung von 0,2 bis 0,9 % liegt. Ebenso gross dürften aber die Analysenfehler sein. Aus diesem Grund können wir den Versuchen entnehmen, dass es sehr wohl angängig ist, ein bestimmtes Volumen Saft von zum Beispiel 50 Oe durch eine Lösung einer Säure oder eines Salzes von ebenfalls 50 Oe zu ersetzen, ohne dass eine ins Gewicht fallende Änderung eintritt.

Will man aus dem spez. Gewicht den Extrakt ermitteln, dann wird gewöhnlich der theoretische Einwand erhoben, es gebe keine richtigen Extraktzahlen, weil ja die Zusammensetzung des Extraktes von einem Saft zum andern variere. Dies ist theoretisch absolut richtig, praktisch aber zeigten die Versuche, dass selbst bei Ersatz von 20 % Saft durch eine andere Lösung von gleichem spez. Gewicht keine nennenswerte Änderung eintritt.

Die Verhältnisse ändern sich aber sofort, wenn nicht Lösungen von gleichem spez. Gewicht sondern von gleichem Trockensubstanzgehalt vermischt werden. Es ist ja bekannt, dass für verschiedene Stoffe eine ungleiche Abhängigkeit zwischen spez. Gewicht und Gehalt (Trockensubstanz) besteht. Wir haben für mehrere Stoffe die spez. Gewichte bei 20° C bezogen auf Wasser von 4° C für Konzentrationen bis zu 16 % graphisch dargestellt. Wir entnehmen diesem Diagramm, dass

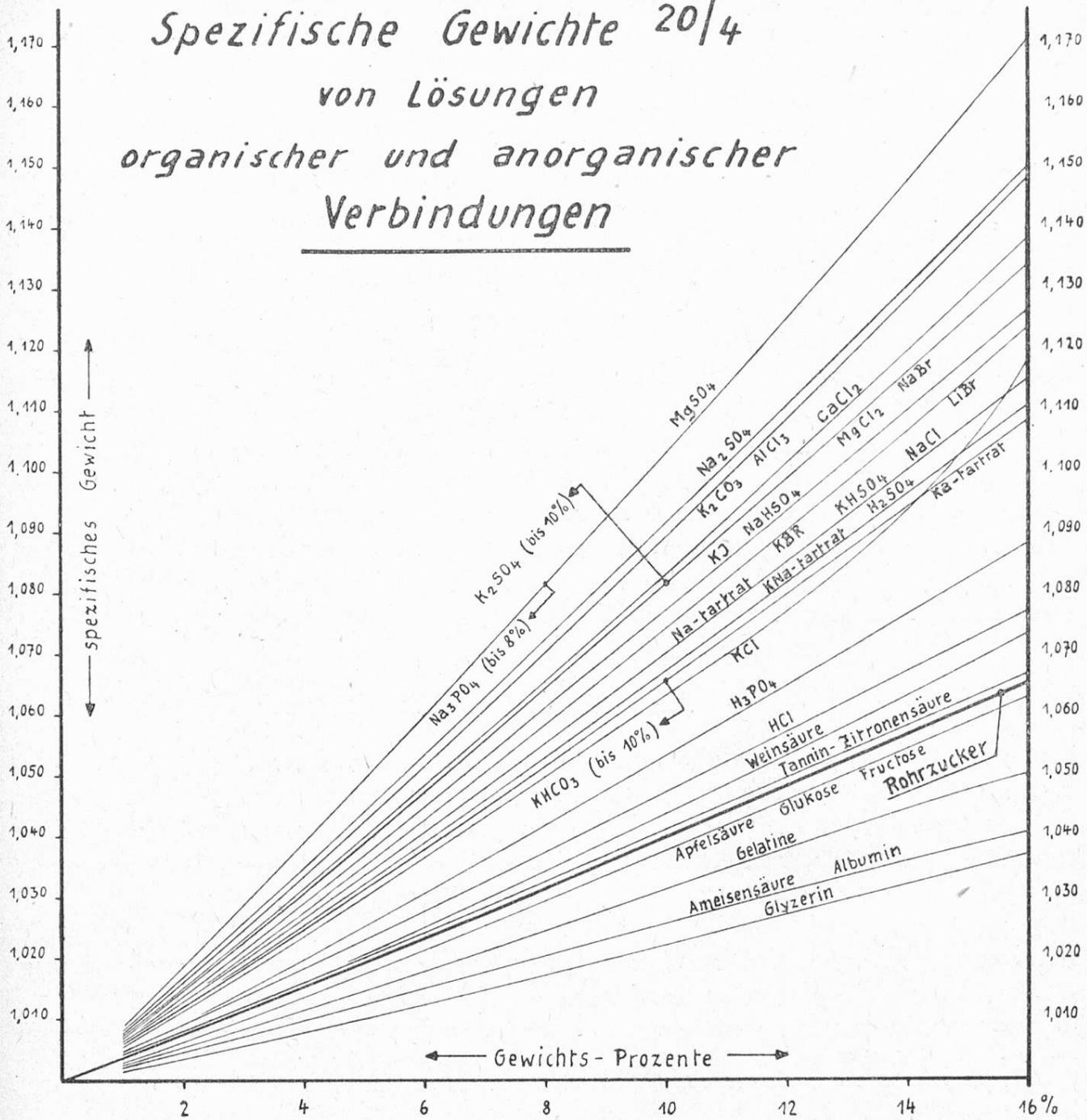
- eine 10 %ige Glyzerinlösung ein spez. Gewicht von 1,022
- eine 10 %ige Gelatinelösung ein spez. Gewicht von 1,0315
- eine 10 %ige Zuckerlösung ein spez. Gewicht von 1,040
- eine 10 %ige Phosphorsäurelösung ein spez. Gewicht von 1,053 und
- eine 10 %ige Magnesiumsulfatlösung ein spez. Gewicht von 1,103 aufweist.

Wenn in einer Zuckerlösung grössere Mengen Mineralsalze aufgelöst würden, dann würde aus dem ermittelten spez. Gewicht ein höherer Zuckergehalt vorgetäuscht; mit anderen Worten, je mehr Asche in der Lösung enthalten ist, desto niedriger ist der durch Trocknung erhaltene wirkliche Extrakt gegenüber dem der Tabelle entnommenen Extraktwert. Nun darf aber nicht übersehen werden, dass ein Obstsaft von 12 % Gesamtextrakt sich grob wie folgt zusammensetzt: 10 % Zuckerstoffe sowie je 0,5 % Säure, Asche, Pektin und Eiweisstoffe. Beim Betrachten der Kurven sehen wir, dass die Eiweisstoffe zum mindesten die Säuren und einen kleinen Teil der Aschenbestandteile kompensieren. Wir dürfen also vielleicht mit einer Beeinflussung durch die Asche rechnen, die aber bei 0,5 % kaum ins Gewicht fallen wird. Die Verhältnisse liegen nun anders, sobald konzentriert wird. Eine 10 %ige Natriumtartratlösung spindelt 1,07, eine 10 %ige Zuckerlösung 1,04. Eine Lösung von je 5 % Tartrat und Zucker würde demzufolge ein mittleres spezifisches Gewicht von ca. 1,055 ergeben. Diesem spezifischen Gewicht entspricht ein Rohrzuckergehalt von 13 $\frac{1}{2}$  %. Betrachten wir die Verhältnisse bei 5 %, dann finden wir für eine 5 %ige Natriumtartratlösung ein spezifisches Gewicht von 1,033, während die 5 %ige Rohrzuckerlösung

# Spezifische Gewichte 20/4

## von Lösungen

### organischer und anorganischer Verbindungen



ein solches von 1,019 aufweist. Wäre die Lösung aus je  $2\frac{1}{2}\%$  Tartrat und Zucker zusammengesetzt, so ergäbe sich ein mittleres spezifisches Gewicht von ca. 1,026, welches einem Rohrzuckergehalt von  $6\frac{1}{2}\%$  entspricht. Bei  $2\frac{1}{2}\%$  finden wir ein spezifisches Gewicht von 1,015 für Tartrat und 1,009 für Zucker, so dass der Mittelwert von 1,012 einem Zuckergehalt von 3 % entspricht. Wir ersehen daraus, dass ein extrem hoher Aschengehalt bei 10 % eine Abweichung von  $3\frac{1}{2}\%$ , bei der 5 %igen Lösung eine solche von  $1\frac{1}{2}\%$  und bei der  $2\frac{1}{2}\%$ igen

Lösung eine solche von 0,5 % ergibt. Wenn auch, wie bereits erwähnt, die Aschen nie in diesem Ausmass ins Gewicht fallen, so ist damit doch nachgewiesen, dass es richtiger ist, bei Konzentratoren diese etwas zu verdünnen, um in der Verdünnung den Extraktgehalt zu ermitteln.

Besonders zu beachten sind noch die Verhältnisse zwischen Rohrzucker einerseits und Glukose, Fruktose andererseits. Dem Diagramm wäre zu entnehmen, dass die 10 %ige Rohrzuckerlösung das gleiche spezifische Gewicht wie eine etwa 10,4 %ige Glukose- resp. Fruktoselösung aufweist. Es muss jedoch noch darauf hingewiesen werden, dass die diversen Tabellen, welche einerseits das spezifische Gewicht und andererseits den Gehalt an Glukose resp. Fruktose angeben, ziemlich variieren. Die entsprechenden Verhältnisse sind in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *F. Kutter und R. Meier*<sup>4)</sup> beschrieben. Daraus geht hervor, dass die spezifische Gewichtskurve der Rohrzuckerlösung und diejenige der Glukose- resp. Saccharoselösung ziemlich identisch ist. Diese Tatsachen werden auch durch einige Versuche von Herrn *K. Braschler* belegt. Eine Rohrzuckerlösung wurde in verschlossenem Gefäss mit einem Tropfen Salzsäure im Wasserbad während 24 Stunden bei 65° C invertiert und das spezifische Gewicht vor und nach der Inversion ermittelt. Da bei der Inversion aus einem Molekül Disaccharid vom Molekulargewicht 342 zwei Moleküle Monosaccharid vom Molekulargewicht 180 entstehen, muss sich der Extraktgehalt im Verhältnis der Molekulargewichte  $\frac{2 \cdot 180}{342}$  (um 1,052 mal) erhöhen. In nachfolgender Tabelle

sind die spezifischen Gewichte vor und nach der Inversion aufgeführt und die Extraktwerte sind der Rohrzuckertabelle entnommen worden. In der letzten Kolonne wurde der Extrakt aus demjenigen vor der Inversion mit der Multiplikation von 1,052 ermittelt. Bei drei Proben ist die Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Extrakt eine sehr gute.

#### *Bestimmung des spezifischen Gewichtes resp. Extraktes einer Rohrzuckerlösung vor und nach der Inversion*

Vor Inversion		Nach Inversion		Ursprünglicher Extrakt mal 1,052
spez. Gewicht	Extrakt	spez. Gewicht	Extrakt	
1,0401	9,98	1,0421	10,46	10,50
1,0829	19,92	1,0877	20,98	20,95
1,1339 *)	30,89	1,1396	32,06	32,50
1,1782	39,77	1,1881	41,68	41,84

\*) Bestimmung nicht genau.

Einleitend wurde erwähnt, dass es für die Praxis von grösster Wichtigkeit wäre, wenn sie auf Grund der spezifischen Gewichte der Säfte den Extraktgehalt

*Ermittlung des spezifischen Gewichtes resp. des Extraktes  
in Obstsaftkonzentratverdünnungen*

Konzentrat (K) in g	Konzentrat plus Wasser = Verdünnung (V) in g	$\frac{V}{K} = f$	Ermittele Oechsle in Ver- dünnung	Extrakt Gew. % Plato-Tab.	$f \times Oe$	$f \times \text{Gew. } \%$
<i>Birnenkonzentrat (Dr. Godet)</i>						
346,011	346,011	1,0	383,9	75,16	383,9	75,2
247,950	319,792	1,290	281,9	58,63	363,7	75,6
176,622	300,395	1,701	203,9	44,67	346,8	76,0
121,514	284,952	2,345	140,9	32,33	330,4	75,8
88,517	275,647	3,115	103,8	24,52	323,3	76,4
19,419	255,396	13,152	22,4	5,67	294,6	74,6
					Mittelwert	75,6
<i>Birnenkonzentrat (Dr. Godet)</i>						
288,383	288,383	1,0	403,2	78,11	403,2	78,1
217,411	271,131	1,247	321,1	65,19	400,4	81,3
168,392	254,527	1,512	243,0	51,83	367,4	78,4
118,325	239,446	2,024	173,7	38,89	351,6	78,7
82,514	229,809	2,785	121,1	28,21	337,3	78,6
48,672	220,477	4,530	71,9	17,43	325,7	79,0
19,484	211,242	10,842	29,5	7,42	319,8	80,5
					Mittelwert	79,2
<i>Birnenkonzentrat (E. Linsi)</i>						
180,000	180,000	1,0	364	72,06	364	72,1
150,100	180,27	1,201	292	60,34	350,7	72,5
120,03	180,08	1,500	226	48,76	339,0	73,1
90,08	180,13	2,000	164	36,98	328,0	74,0
60,00	180,08	3,001	104	24,56	312,1	73,7
30,00	180,00	6,000	50	12,35	300,0	74,1
					Mittelwert	73,2

Konzentrat (K) in g	Konzentrat plus Wasser = Verdünnung (V) in g	$\frac{V}{K} = f$	Ermittelte Oechsle in Ver- dünnung	Extrakt Gew. % Plato-Tab.	$f \times Oe$	$f \times \text{Gew. } \%$
<i>Traubenkonzentrat (Dr. Junker)</i>						
100	—	—	350,7	69,96	350,7	70,0
100	125	1,25	271,0	56,76	338,8	71,0
100	150	1,50	215,9	46,91	323,9	70,4
100	175	1,75	180,4	40,20	315,7	70,4
100	200	2,00	154,9	35,17	309,8	70,3
					Mittelwert	70,4
<i>Traubenkonzentrat (Dr. Junker)</i>						
100	—	—	342,0	68,57	342,0	68,6
100	110	1,10	307,8	62,99	338,6	69,3
100	120	1,20	280,2	58,33	336,2	70,0
100	130	1,30	250,5	53,17	325,7	69,1
					Mittelwert	69,2
<i>Traubenkonzentrat (Dr. Junker)</i>						
1000	—	—	350,7	69,96	350,7	70,0
1000	1500	1,50	226,0	48,76	339,0	73,1
1000	1750	1,75	189,0	41,85	330,8	73,2
1000	2000	2,00	161,5	36,49	323,0	73,0
1000	3000	3,00	103,0	24,34	309,0	73,0
1000	4000	4,00	76,0	18,36	304,0	73,4
1000	5000	5,00	62,0	15,15	310,0	75,8
1000	6000	6,00	51,0	12,59	306,0	75,5
1000	7000	7,00	44,0	10,92	308,0	76,4
1000	8000	8,00	37,0	9,24	296,0	73,9
					Mittelwert	73,7
<i>Zuckerübenkonzentrat (E. Linsi)</i>						
180,00	180,00	1,0	351	70,01	351	70,0
150,03	180,07	1,200	282	58,65	338,4	70,4
120,05	180,05	1,500	216	46,93	324,0	70,4
90,06	180,27	2,002	156	35,39	312,3	70,9
60,05	180,30	3,002	100	23,69	300,2	71,1
30,02	180,07	5,998	48	11,87	287,9	71,2
					Mittelwert	70,6

(Trockensubstanz) einer Tabelle entnehmen könnte. In der Brauindustrie, die mit Glukoselösungen, welche noch Mineralsalze und Eiweisstoffe gelöst enthalten, arbeitet, bedient man sich seit Jahren der Rohrzuckertabelle, weil für keinen einheitlichen Stoff eine derart genaue Tabelle ausgearbeitet wurde wie für die Saccharose. Berücksichtigen wir die Analysenfehler, dann müssen wir auf Grund der gemachten Ausführungen zum Schluss kommen, dass es keine stichhaltigen Gründe gibt, welche gegen die Einführung der Platotabelle für Obstsätze sprechen würden. Die Verhältnisse werden besonders deutlich, wenn wir die Obstsaftkonzentrate in unsere Betrachtungen einbeziehen. In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse der Herren *Dr. Godet*, *Dr. Junker* und *E. Linsi* zusammengestellt. Bei diesen Versuchen wurden bestimmte Konzentrationsmengen mit ebenfalls bestimmten Wassermengen verdünnt und die spezifischen Gewichte im ursprünglichen Konzentrat und in den Verdünnungen ermittelt. In der Tabelle ist in der ersten Kolonne die angewandte Konzentrationsmenge in Gramm und in der zweiten Kolonne das Gewicht der erwähnten Konzentrationsmenge plus dem zugesetzten Wasser notiert. In der dritten Kolonne ist der Verdünnungsfaktor aufgeführt. Werden nun die ermittelten Oechslegrade der Verdünnung oder die diesen Verdünnungen entsprechenden Extraktwerte, welch letztere der *Plato*-Tabelle entnommen sind, mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert, dann müsste man theoretisch den Wert des unverdünnten Konzentrates erhalten.

Da zwischen den Oechslegraden und dem Zuckergehalt keine Proportionalität besteht, ist es selbstverständlich, dass die Umrechnung der gefundenen Oechslewerte durch Multiplikation mit dem Verdünnungsfaktor nicht den ursprünglichen Oechslewert des Konzentrates ergibt. Schon bei einer zweifachen Verdünnung haben wir einen Abfall von 30—50 Oechslegraden zu verzeichnen. Werden aber für jede Konzentratverdünnung die entsprechenden Werte der Rohrzuckertabelle entnommen und diese mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert, dann erhält man Extraktwerte, die mit dem ursprünglichen Extraktwert des Konzentrates weitgehend übereinstimmen. Bei diesen Versuchsserien ist zu berücksichtigen, dass bei der spezifischen Gewichtsbestimmung des Konzentrates mittels Pyknometer kleinste Luftbläschen ein zu niedriges spezifisches Gewicht vortäuschen. Auf den Einfluss hoher Aschengehalte, welche niedrigere Trockensubstanzgehalte gegenüber den der *Plato*-Tabelle entnommenen Extraktwerte ergeben, wurde bereits hingewiesen. Es ist nun auffallend, dass in allen 7 von 3 verschiedenen Herren durchgeföhrten Versuchsreihen der Extraktwert des ursprünglichen Konzentrates fast durchwegs niedriger ist als die nachfolgend errechneten Werte aus den verdünnten Lösungen. Ich möchte daraus schliessen, dass man wegen dieser Fehlermöglichkeit davon abgehen sollte, Konzentrate unverdünnt, d. h. von über 60 % Extraktgehalt, direkt zu pyknometrieren. Bei der extremen Verdünnung wird jeder Fehler entsprechend der Grösse des Verdünnungsfaktors vergrössert, so dass es wiederum begreiflich ist, dass allzu grosse Verdünnung unter Umständen abweichende Zahlen ergeben. Die ge-

nauesten Werte dürften erhalten werden, wenn das Konzentrat mindestens auf 50 % Extraktgehalt verdünnt wird, man aber mit der Verdünnung keinesfalls über den vierfachen Wert hinausgeht. Betrachten wir die errechneten Extraktwerte unter diesem Gesichtspunkt, dann erhalten wir die folgenden Extrem- und Mittelwerte.

Versuchsreihe	Anzahl Werte	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert
1	3	75,8	76,4	76,1
2	3	78,4	78,7	78,6
3	3	73,1	74,0	73,6
4	3	70,3	70,4	70,4
6	5	73,0	73,4	73,1
7	3	70,4	71,1	70,8

In diesen Versuchen betragen die Abweichungen der umgerechneten Extraktwerte vom Mittelwert durchwegs weniger als 0,5 %.

Für die Praxis ergibt sich jedoch die wichtige Feststellung, dass bei Verdünnung und Konzentrierung mit den Extraktwerten, die der Rohrzuckertabelle zu entnehmen sind, mit genügender Genauigkeit gerechnet werden kann.

In dem Konzentrierbetrieb Eschenz wird übrigens seit einem Jahr sowohl für den Saft als auch für die Konzentrate stets der Extrakt festgestellt. Seither ist es möglich, wirkliche Ausbeutewerte zu errechnen. Es ist übrigens nicht notwendig, dass die Obstverwertungsbetriebe mit der Oechslespindel arbeiten müssen, um dann mit Hilfe der Tabellen den Extraktgehalt zu ermitteln. Sobald die Herstellung von Aräometern wieder möglich ist, können sie ebensogut die Säfte und Konzentrate mit Extraktspindeln messen, wie dies in den Brauereien üblich ist.

### Zusammenfassung

Das schweizerische Lebensmittelbuch verwendet für die Extraktwerte, die auf Grund des spezifischen Gewichtes zu ermitteln sind, für Wein, Süsswein und Bier die *Plato*-Tabelle. Ich befürworte nun die Verwendung der gleichen Tabelle für Trauben- und Kernobstsäfte, sowie für die aus diesen Säften hergestellten Konzentrate. Für die Extraktermittlung von Konzentraten ist es empfehlenswert, das Konzentrat gewichtsmässig mit ungefähr gleichviel Wasser zu verdünnen. In dieser Verdünnung (d zwischen 1,40 und 1,22) wird das spezifische Gewicht ermittelt, der entsprechende Extraktgehalt der *Plato*-Tabelle entnommen und der ursprüngliche Extraktgehalt berechnet. Die Extrakttabelle für Wein, Süsswein und Bier nach *Plato* (Tabelle 14) des schweizerischen Lebensmittelbuches reicht nur bis zu einem spezifischen Gewicht von 1,184. Diese Tabelle ist bis 100 % Zuckergehalt entsprechend einem spezifischen Gewicht

von 1,5563 ( $15^{\circ}/15^{\circ}$  C) berechnet worden. Diese erweiterte Tabelle wurde in der «Schweiz. Brauerei-Rundschau» Nr. 9/10 (1946)<sup>\*)</sup> mit einer entsprechenden graphischen Tabelle veröffentlicht.

<sup>\*)</sup> Separatabzüge können vom Verlag der «Schweiz. Brauerei-Rundschau», Hauptpostfach 837, Zürich 1, bezogen werden.

### Literatur

- <sup>1)</sup> ZULG 8, 593 (1904).
- <sup>2)</sup> Vgl. *C. Godet* und *H. Deuel*, diese Mitteilungen.
- <sup>3)</sup> Theoretische Chemie, 8. Auflage, Seite 110.
- <sup>4)</sup> Schweiz. Brauerei-Rundschau Nr. 9/10 vom 23. Nov. 1946, Seite 138.

In Übereinstimmung mit dem Programm kann der reichbeladene zweite wissenschaftliche Teilpunkt 11.30 Uhr abgeschlossen werden. Bereits erwarten uns drei Autocars, die uns auf die Höhen des Weissensteins führen, wo die Mühen der arbeitsreichen Jahresversammlung beim fröhlichen Mittagsmahl bald in Vergessenheit geraten. Auch das Wetter meint es heute ganz besonders gut mit uns, während gestern noch ein heftiger Sturm über den Weissenstein fegte und zahlreiche Bäume und Äste über die Strasse legte, so dass unser Gast, Herr Oberförster *Burki*, die Situation nur dadurch retten konnte, dass er in den frühen Vormittagsstunden höchst persönlich mit seinen technischen Helfern die Bahn für unsere Bergfahrt freilegte. Wir danken ihm auch an dieser Stelle für diesen grossen Freundesdienst.

Der Aktuar: *E. Jaag*