

<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>	43 (1952)
<b>Heft:</b>	2
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die 63. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 7. und 8. September 1951 in St. Gallen = Compte-rendu de la 63e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 7 et 8 septembre 1951 à St-Gall

### **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:** 02.01.2026

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER  
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)  
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

---

BAND 43

1952

HEFT 2

---

### Bericht über die 63. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 7. und 8. September 1951 in St.Gallen

### Compte-rendu de la 63<sup>e</sup> Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 7 et 8 septembre 1951 à St-Gall

### *Teilnehmer – Participants*

#### *A. Gäste — Invités*

Prof. Bergner, Stuttgart

\* Prof. Casares, Madrid

\* Prof. Chardonnens, Fribourg

M. Custot, Paris

M. Desèze, Paris

Prof. Diemair, Frankfurt

Dr. Franzoni, Kantonsarzt, Rorschach

\* Mit Ehegattinnen

Herr Hoffmann, Gesundheitsinspektor, St.Gallen  
 Prof. Intonti, Rom  
 Dott. Marzadro Margherita, Rom  
 \* M. Nitschke, Luxembourg  
 \* M. Py, Neuchâtel  
 Dr. Rössler, Kassel  
 \* Dr. Schöniger, Graz  
 Dr. Volland, Stadtrat, St.Gallen  
 Dr. Wurzschnitt, Ludwigshafen a. Rhein

*Vorstand*

M. Bornand, Lausanne  
 E. Jaag, Biel  
 L. Gisiger, Liebefeld-Bern  
 A. Jaton, Konolfingen  
 \* F. Achermann, Neuchâtel  
 M. Staub, Zürich

*B. Einzelmitglieder — Membres individuels*

F. Adam, Luzern	A. Hasler, Liebefeld BE
N. Avalle, Genève	E. Helberg, Zürich
F. Bachmann, Zürich-Örlikon	M. Henzi, Frauenfeld
P. Balavoine, Genève	H. Hepenstrick, Neuenegg BE
* M. Betschart, Brunnen	A. Hösli, Bischofszell
* R. Burkhard, Solothurn	H. Hostettler, Liebefeld BE
L. Chardonnens, Fribourg	* K. Hüni, Liebefeld BE
P. Demont, Grangeneuve FR	R. Jahn, Bern
J. Deshusses, Genève	S. Janett, Zürich
K. Escher, Kemptthal	* E. Iselin, Basel
A. Farine, Bienna	E. Junker, Vevey
K. Fässler, Zug	A. Knapp, Bern
H. Forster, Zürich	* R. de Landerset, Fribourg
E. Frey, Zürich-Örlikon	H. Lehner, Bern
H. Geret, Rorschach	E. Märki, Zürich
L. Geret, Rorschach	E. Matthey, Lausanne
E. Gerhard, Liestal	Meier, Zürich
* F. Gisiger, Basel	G. Meyer, Lenzburg
* R. Grand-Obrist, St.Gallen	R. Monod, Lausanne
R. Gräub, Bern	C. Mosca, Buchs
* H. Hadorn, Basel	M. Mottier, Bern
* P. Haller, Bern	E. Müller, Schaffhausen
H. Hänni, Wabern BE	* R. Müller, Basel

M. Obrecht, Neukirch-Egnach TG	Th. Studer, Hünibach bei Thun
M. Potterat, Bern	J. Terrier, Genève
J. Pritzker, Bern	E. Truninger, Bern
H. Pulver, Liebefeld BE	P. Urech, Lausanne
A. Ramuz, Pully	G. Vegezzi, Bern
H. Rauch, Bern	* J. Venetz, Sion
H. Rentschler, Wädenswil	H. Vogel, Glarus
W. Ritter, Liebefeld BE	H. Walder, Hochdorf
J. Ruffy, Bern	R. Walser, Amriswil TG
H. Schellenberg, Steinebrunn TG	G. Wick, Gümligen BE
A. Schmal, Zürich	E. Wieser, St.Gallen
W. Schoch, Liebefeld BE	K. Wiss, Aarau
H. Siegrist, Wädenswil	O. Wyler, Spiegel BE
Ph. Sjöstedt, Neuchâtel	J. Wyttenbach, Basel
H. Sollberger, Neuchâtel	C. Zäch, Wädenswil
A. Stettbacher, Zürich-Örlikon	F. Zehender, Zürich
H. Streuli, Kilchberg ZH	A. Zust, Luzern

### *C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs*

Afico S.A., La Tour-de-Peilz (R. Lehner)
Bell AG, Basel (H. Wyttenbach)
Berneralpen Milchgesellschaft, Konolfingen (A. Jaton)
Brasserie du Cardinal, Fribourg (Klienert)
Ciba AG, Basel (Gubser)
* Coffex AG, Schaffhausen (Bürgin)
Eidg. Agrikulturchemische Anstalt, Liebefeld-Bern
Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, St.Gallen (Weibel, Schwemmer, Flury, Vogler, Heuberger)
Galactina & Biomalz AG, Belp (Kramer, Hirt)
Hefefabriken AG, Hindelbank (Buntzen)
Lindt & Sprüngli, Kilchberg (Streuli)
Lonza AG, Basel (Stilli, Hitz)
Konservenfabrik Lenzburg (Meyer)
Milchpulverfabrik Sulgen (Walser)
Öl- und Fettwerke «Sais», Horn (Eck)
Sandoz AG, Basel (von Bidder)
Schnyder Gebr., Biel, Seifenfabrik (Jaag)
Sulzer AG, Chem. Laboratorium, Winterthur (Piatti)
Sutter A., Oberhofen (Kjelsberg)
Verbandsmolkerei Zürich (Lindt)
Laboratoire des Chambres Syndicales des Chocolatiers et Confiseurs de France, Arcueil-Seine (Vollaire-Salva)

Wander, Dr., AG, Bern (Rauch)  
Verband Schweiz. Konsumvereine Basel (Hadorn)  
Schweiz. Obstverband Zug (Siegrist)

*D. Weitere Teilnehmer — Autres participants*

Herr Barboriak, Inst. für Haustierernährung ETH, Zürich  
Herr Greuter, Herisau  
Herr Rothen, Buchs SG  
Herr H. Sulser, Bern  
Herr H. P. Thöni, Thun  
Herr Vögeli, Zürich

Total der Teilnehmer: 128 plus 18 Damen

**1. Sitzung**

Freitag, den 7. September 1951, 14.15 Uhr  
in der Aula der Handels-Hochschule St.Gallen

Bei strahlendem Wetter war die grosse Schar unserer sympathischen Kollegen schon vormittags nach St.Gallen herbeigeströmt. Einzeln oder in Gruppen belebten sie das Bild unserer östlichen Hauptstadt, auf der Suche nach Hotels, architektonischen Kostbarkeiten oder gemütlichen Wirtschaften mit dem «süffigen» Ostschiweizerwein. Unleugbar verlieh der plötzliche Erguss so vieler Chemiker der ganzen sehr handelsmässigen akademischen Atmosphäre von St. Gallen einen Niederschlag idealistisch-wissenschaftlicher Art höherer Prägung.

Die Organisation unseres Kollegen Dr. *Wieser* war tadellos. Alles ging ohne Reibung vor sich, und man konnte sich nur fragen, wie er ohne namhafte Hilfe die ganze Organisationsarbeit derart mustergültig hatte bewältigen können.

Zur gleichen Zeit bereiste unser Präsident, Prof. *Högl*, als Vertreter unserer Gesellschaft zur XVI. Tagung der Union Internationale de Chimie und zum XII. Internationalen Kongress für theoretische und angewandte Chemie die weiten Strecken Amerikas und wunderte sich nicht wenig, warum bei solchen Weiten örtlich so hoch gebaut werden müsse.

Punkt 14.15 Uhr eröffnet der Präsident ad interim Dr. *E. Jaag* vor grosser Versammlung die Plenarsitzung mit folgenden Worten:

## Jahresbericht 1950/1951

Der Bericht über die 62. Jahresversammlung in Genf ist Ihnen im Heft 3 der «Mitteilungen» vorgelegt worden. Da keine Bemerkungen dazu eingegangen sind, darf ich wohl annehmen, dass gegen die Abfassung des Berichtes keine Einwände erhoben werden. Ich benütze die Gelegenheit, unserem Aktuar, Herrn *Jaton*, den besten Dank für die Führung des Protokolls auszusprechen.

*Mitgliederbewegung.* An neuen Mitgliedern wurden aufgenommen:

- Als Einzelmitglieder:
1. *Rud. Gräub*, Zürich
  2. *Dr. H. Hänni*, Wabern-Bern
  3. *Prof. Dr. T. Wikèn*, Zürich
  4. *Prof. Dr. R. Vivario*, Liège, Belgique
  5. *Hs. Streuli*, Kilchberg
  6. *Rud. Walser*, Amriswil
  7. *Dr. H. Hepenstrick*, Neuenegg
  8. *Dr. H. Lehner*, Bern
  9. *Dr. M. Henzi*, Frauenfeld
  10. *E. Siegenthaler*, Wabern-Bern
  11. *E. Greuter*, Herisau
  12. *Dr. F. Hoeke*, Rotterdam, Holland
  13. *Hs. Bosshardt*, Schlieren-Zürich

- Als Firmenmitglieder:
1. Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich
  2. Laboratoire des Chambres Syndicales des Chocolatiers, Arceuil-Seine, France
  3. Verkaufs AG H. Wild, Heerbrugg
  4. Schweiz. Zentralstelle der Nahrungs- und Genussmittelwirtschaft, Bern

Ich begrüsse diese neuen Mitglieder herzlich in unserer Mitte und hoffe gerne, dass Ihnen unsere Gesellschaft sowohl in fachlicher wie auch in freundschaftlicher Beziehung das bieten wird, was sie von ihr erwarten.

Ich habe ferner die grosse Freude, Ihnen bekanntzugeben, dass Herr Dr. *Ph. Sjöstedt*, Neuchâtel, 35 Jahre lang Aktivmitglied unserer Gesellschaft ist und daher zum Freimitglied erklärt werden kann. Ich gratuliere ihm hiezu herzlich.

Leider ist auch das vergangene Jahr nicht vorbeigegangen, ohne eine schmerzliche Lücke in unserem Kreise zu hinterlassen. Am 27. Januar 1951 verschied im Alter von 73 Jahren unser langjähriges Ehrenmitglied Herr Dr. *Ferdinand Porchet*.

Als Bürger von Vucherand (Kt. Waadt) wurde *Ferdinand Porchet* am 13. August 1878 in Genf geboren. Schon im Alter von 7 Jahren verlor er seinen

Vater, und seine Mutter zog mit ihm nach Prilly bei Lausanne in ihr früheres Elternhaus, um sich dem Gemüse- und Obstbau zu widmen, mit welchem so der Knabe schon in jungen Jahren vertraut wurde.

Noch bevor er sein Diplom in Physik und Naturkunde und sein Doktor-examen als Chemiker abgeschlossen hatte, wurde *Ferdinand Porchet* von Herrn *Chuard* als Assistent an die Weinbaustation von Lausanne gerufen. Von 1912 bis 1919 war Herr *Porchet* Direktor der Landwirtschaftlichen Schule «Champ de l'Air» bei Lausanne.

Obschon sich Herr *Porchet* mehr zum Wissenschaftler als Politiker berufen fühlte, nahm er seine Wahl als Regierungsrat und Nachfolger von Herrn *Chuard* an und stand während 25 Jahren dem Handels-, Industrie- und Landwirtschafts-departement des Kantons Waadt vor. Eine Wahl in den Bundesrat lehnte er aber gegen den Wunsch seiner politischen Freunde entschieden ab.

Nebst der «Fédération des sociétés d'agriculture de la Suisse romande» präsidierte er auch noch verschiedene eidg. Kommissionen, wie die Eidg. Alkoholfach-kommission, die Aufsichtskommission der Eidg. Versuchsanstalten für Obst-, Wein- und Gartenbau, die Aufsichtskommission der Eidg. Versuchs- und Unter-suchungsanstalten und war Schulrat der ETH Zürich. Für seine grossen Ver-dienste hat ihm die Eidg. Technische Hochschule im Jahre 1946 den Ehren-doktor verliehen.

Im Jahre 1935 wurde Herr *Porchet* zum Präsidenten des Bauernverbandes gewählt, dem er während 14 Jahren vorstand. Nach seinem Rücktritt im Jahre 1949 wurde er gleichzeitig als Ehrenpräsident dieses Verbandes bestätigt.

Als Agrikulturchemiker und Naturwissenschaftler hat Herr *Porchet* auch an der Tätigkeit unserer Gesellschaft regen Anteil genommen. Mehrere Publi-kationen in den ersten Jahren des Erscheinens der «Mitteilungen» entstammen seiner Feder. Seiner initiativen Art entsprechend hat er auch an den Geschicken der Gesellschaft aktiv mitgewirkt. Die vielfachen und schweren Pflichten des Regierungsmannes hinderten ihn leider später an einer persönlichen Teilnahme, doch hat er uns stets seine volle Sympathie bewahrt. 1921, bald nach seiner Wahl als Regierungsrat, ehrte ihn unsere Gesellschaft durch die Verleihung der Ehren-mitgliedschaft.

Eine schwere, heimtückische Krankheit ergriff Herrn *Porchet* im Jahre 1949. Nach kurzer Genesung stellte sich anfangs dieses Jahres ein unerwarteter Rück-fall ein, und am 27. Januar schlied Herr *Porchet* friedlich für immer ein.

Ich bitte Sie, sich zu Ehren des Verstorbenen zu erheben.

Unser Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

Ehrenmitglieder	9
Einzelmitglieder	219
Firmenmitglieder	87
Total	<hr/> 315
1950:	306

Wir können also auch im vergangenen Jahr einen erfreulichen Mitgliederzuwachs feststellen, und ich bin Ihnen dankbar, wenn Sie den Vorstand auf Personen und Firmen aufmerksam machen, die sich für unsere Gesellschaft interessieren und geeignet sind, als Mitglieder aufgenommen zu werden.

Der Jahresbericht wird mit allgemeinem Beifall von der Versammlung entgegengenommen und ohne Diskussion genehmigt.

## Kassabericht

Unser vorbildlicher Kassier, Dr. *L. Gisiger*, orientiert kurz über den Stand der Kasse. Rechnungsmässig ist eine Vermögensverminderung von Fr. 1814.— eingetreten, was jedoch seinen Grund darin hat, dass die Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale aus technischen Gründen den Termin der Entrichtung der Abonnementbeiträge für die «Mitteilungen» um einen Monat, vom Januar auf den Dezember des vorangehenden Jahres vorverschieben musste. In der Rechnung unserer Gesellschaft erscheint daher dieser Betrag, der ungefähr der Vermögensverminderung entspricht, im Jahre 1950 zweimal. Die Lage ist daher in keiner Weis alarmierend.

Auf Empfehlung der Rechnungsrevisoren wird der Kassabericht genehmigt. Die Arbeit des Kassiers wird bestens verdankt. Die Revisoren, Dr. *Terrier* und Dr. *Müller*, bleiben im Amt. Ihnen gilt auch der Dank des Präsidenten und der Versammlung.

## Conseil de la Chimie Suisse

Da der Präsident und zahlreiche Mitglieder des «Conseil» sich in New York befinden und dort gerade in diesen Tagen verschiedene Beschlüsse gefasst werden, fällt ein Bericht dieses Jahr aus. 1952 wird über die Periode von 2 Jahren zu berichten sein.

## Commission Suisse du lait

Unser Mitglied, Dr. *Balavoine*, hat folgenden Bericht verfasst:

Il ne m'est certes pas possible d'exposer avec beaucoup de détails les multiples activités de la C.S.L. Les unes concernant les problèmes laitiers qui se posent à l'intérieur de notre pays, les autres ont trait aux relations que nous entretenons avec les organisations de pays producteurs de lait.

Parmi les premières citons d'abord l'emploi d'insecticides dans la lutte contre les hennetons. Des effets fâcheux sur l'affouragement résultant de l'emploi de substances chimiques toxiques dans cette lutte ayant été constatés, l'Office chargé de cette mission fut prié de tenir compte des réserves d'ordre hygiénique et laitier formulées par la C.S.L., réserves tenant compte des conditions pour assurer une lutte chimique efficace.

Une autre forme de notre activité fut d'envisager la possibilité d'introduire une gradation du prix du lait selon sa qualité. Un grand pas en avant a été fait par les travaux préliminaires. — La propagande pour l'amélioration du lait par des adjonctions spéciales a retenu notre attention et des bases documentaires ont été recueillies.

Enfin à propos du lait pasteurisé nous avons exprimé le désir au S.F.H.P. que les prescriptions sur le chauffage du lait soient fixées dans un avenir aussi proche que possible aussi pour les cafés et le restaurants.

Quant à nos relations avec la Fédération internationale de laiterie (F.I.L.) elles se marquent, après de multiples tractations et de conférences, par l'adoption du projet de convention internationale sur l'appellation des fromages. La convention élaborée enfin n'attend plus maintenant que la ratification de chacun des pays intéressés qui sont appelés à apposer leur signature d'ici au 15 octobre 1951.

La F.I.L. est maintenant doté d'un statut bien fixé et d'un budget solide, grâce aux nombreux pourparlers échangés encore cette année. Nous avons des représentants dans les Commissions techniques de la F.I.L.

## Spezialkommissionen

### a) Tabakkommission:

Unser Kollege Dr. *Staub* berichtet wie folgt:

Seit der letztjährigen Berichterstattung hat sich die Situation insofern etwas geändert, als die Herren Dr. *Huter*, Dr. *Pritzker*, Kantonschemiker *Regazzoni* und Kantonschemiker Dr. *Staub* zu Mitgliedern der 16. Subkommission zur Bearbeitung des Kapitels «Tabak» der 5. Auflage des schweiz. Lebensmittelbuches gewählt wurden. Wenn auch nur eine Sitzung dieser neuen Kommission stattgefunden hat, wurde doch intensiv im Laboratorium gearbeitet. Wir sind in der Lage, in absehbarer Zeit die Untersuchungsergebnisse mit verschiedenen Nikotinbestimmungsmethoden zu veröffentlichen. Auch die experimentellen Unterlagen für Nikotin- und Teerbestimmung im Hauptstromrauch sind weitgehend vorhanden.

Parallel zur Revision des Lebensmittelbuches wird die schweizerische Tabakkommission die entsprechende Revision der Lebensmittelverordnung in nächster Zeit vorbereiten.

### b) Lebensmittelbuchkommission:

Die Ausführungen unseres Kollegen Herrn *Ruffy* über die Arbeiten der zahlreichen Subkommissionen haben folgenden Wortlaut:

An der letztjährigen Versammlung gab Ihnen Herr Prof. *Högl* davon Kenntnis, dass die LMB-Kommission beabsichtige, zur Bearbeitung des *Speziellen Teiles* (Band II) des LMB 17 drei- bis viergliedrige Subkommissionen ins Leben

zu rufen, um die Revision der weitläufigen Materie innert nützlicher Frist bewältigen zu können. Hiefür gedenke sie, wie in früheren Jahren, Mitglieder unserer Gesellschaft zur Mitarbeit aufzufordern. Sie stimmten diesem Vorhaben zu, so dass die vorgesehenen Kommissionen bestellt werden konnten, was anfangs dieses Jahres erfolgt ist. Erfreulicherweise haben die meisten der angegangenen Mitglieder ohne Zaudern ihre Mitwirkung zugesagt, wofür ihnen noch an dieser Stelle der Dank des Eidg. Gesundheitsamtes ausgesprochen sei. Eine ganze Anzahl dieser Kommissionen hat sich denn auch bereits mit lobenswertem Eifer an die Arbeit gemacht, so dass die Revision des «Speziellen Teiles» des LMB auf gutem Wege zu sein scheint. Hoffen wir, dass an der nächsten Jahresversammlung schon über zahlreiche Ergebnisse dieser Kommissionsarbeiten wird berichtet werden können.

Die LMBK selbst hat weiterhin mehrere Kapitel des «Allgemeinen Teiles» (Band I) des LMB bearbeitet und weitgehend bereinigt. Immerhin darf auch hier, im Hinblick auf das erstrebte Ziel, nichts überstürzt werden, so dass der Kommission noch ein gutes Stück Arbeit harrt, bevor das druckfertige Manuskript vorliegt.

c) *Kommission für Seifen und Waschmittel:*

Dr. *Jaag* gibt vom Bericht des Präsidenten, Dr. *Sturm*, mit folgenden Worten Kenntnis:

An der Jahresversammlung 1950 der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie wurde beschlossen, dass das Büchlein «Seifen und Waschmittel» neu zu bearbeiten sei. Die mit dieser Arbeit betraute Kommission setzt sich zusammen aus den Herren Dr. *O. Albrecht*, Ciba, Basel, Dr. *E. Iselin*, Kantonschemiker, Basel-Stadt, Dr. *E. Jaag*, Gebr. Schnyder, Biel, Dr. *H. Sturm*, Friedrich Steinfels AG, Zürich, G. *Weder*, EMPA, St.Gallen, Dr. *O. Wyler*, Eidg. Gesundheitsamt, Bern. Die Kommission trat im Berichtsjahr einmal zusammen, und zwar am 19. Mai in Bern. Es wurde festgestellt, dass neben den wenigen notwendigen Korrekturen insbesondere der Abschnitt über die synthetischen Waschmittel einer vollkommenen Überarbeitung bedarf. Auch die Definitionen bedürfen einer wohl durchdachten Erweiterung. In der Sitzung vom 19. Mai wurden für die verschiedenen Arbeitsgebiete Gruppen von Bearbeitern gebildet, deren Vorschläge an einer gegen Ende des Jahres anzuberaumenden Sitzung ihre Verarbeitung finden werden.

d) *Subkommission Nr. 17:*

Dr. *Pritzker* ergreift kurz das Wort im Namen dieser Kommission für Bodenwischen usw.

Herr Dr. *Jaag* dankt allen Mitgliedern der Kommissionen für ihre intensive Tätigkeit.

## Nächste Jahresversammlung

Die Arabesque, die unsere Versammlungsorte verbindet, müsste wieder nach einem zentral gelegenen Ort schwenken. Mit dem Einverständnis unseres Kollegen Dr. *Betschart*, Kantonschemiker der Urschweiz, wird Brunnen als Ort der nächsten Jahresversammlung gewählt.

## Verschiedenes

Der Präsident ad interim berichtet kurz wie folgt:

1. Unsere Gesellschaft wurde eingeladen, an der Feier des 100jährigen Bestehens des «Institut Grand Ducal de Luxembourg» teilzunehmen.

Herr Dr. *Achermann* überreichte im Namen unserer Gesellschaft der «Section des Sciences Naturelles, Physiques et Mathématiques» einen Band des Werkes «Die Schweizerische Milchwirtschaft». Der Verlag Ott, Thun, hatte uns eine Luxusausgabe unter sehr günstigen Bedingungen überlassen.

Die Feier wickelte sich in sehr vornehmem Rahmen, in Gegenwart der Grossherzogin ab.

2. Der Präsident nahm an den Jahrestagungen der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Davos und der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel teil und überbrachte den Präsidenten die Grüsse unserer Gesellschaft.

3. Ende Mai fand die Gründung der deutschen Gesellschaft für analytische und Mikrochemie statt. Leider war der Präsident verhindert, an der Festlichkeit teilzunehmen. Wie er durch Herrn Prof. *Mohler*, der in letzter Minute Gelegenheit hatte, an der Gründungsversammlung teilzunehmen, erfuhr, wurde Herr Dr. *Wurzschnitt*, der unter uns weilt, zum Präsidenten erkoren. Wir gratulieren sowohl der Gesellschaft als auch dem neuen Präsidenten herzlich.

4. 2 Mitglieder unserer Gesellschaft, die Herren Prof. *Wenger*, Genf, und *Högl*, Bern, nehmen als offizielle Delegierte der Schweiz an dem Kongress der internationalen Chemischen Union in New York und Washington vom 3. bis 15. September teil. Die Herren werden uns wohl in einem Jahre über ihre Beobachtungen und Erfahrungen Bericht erstatten.

5. Einladung der Gesellschaft deutscher Chemiker zur Teilnahme an der Hauptversammlung in Köln vom 24.—29. September.

## *Wissenschaftlicher Teil*

1. Hauptreferat von Herrn P. D. Dr. *W. Schöniger*, Graz:

### **Methodik der Mikrochemie**

Als *F. Emich* in seiner Inaugurationsrede anlässlich der Übernahme des Rektorates an der Technischen Hochschule zu Graz im Jahre 1899 über seine Versuche zur «Vervollkommnung der experimentellen Hilfsmittel des Chemikers» sprach und dabei zum ersten Male zusammenfassend aus seinem Arbeitsgebiet berichtete, war zwar schon ein Jahrhundert lang fallweise mit kleinen Substanzmengen chemisch gearbeitet worden, doch handelte es sich in diesen Fällen vorwiegend um Arbeiten unter dem Mikroskop, nicht aber um die Arbeitstechnik, welche wir heute unter Mikrochemie verstehen. *Emich* legte in dieser Rede das Hauptgewicht auf die Erforschung der äussersten Grenzen zum Nachweis oder zur Bestimmung eines Stoffes, die durch Verfeinerung der Hilfsmittel erreicht werden können. Damit war erstmalig definiert, was wir heute unter Mikrochemie verstehen, nämlich die Feinmethoden allgemeiner chemischer Experimentierkunst<sup>1)</sup>.

*F. Emich* widmete sein ganzes Lebenswerk der Vervollkommnung der Arbeitstechnik mit kleinen und kleinsten Substanzmengen und hat durch seine Arbeiten die Entwicklung der angewandten Mikrochemie ermöglicht, deren hervorragendster Vertreter *F. Pregl*, der Altmeister der organischen Elementaranalyse, ist.

*F. Pregl*, welcher damals ebenfalls in Graz tätig war, befasste sich mit Forschungen über die Konstitution der Gallensäuren. Bei den dazu nötigen Abbaureaktionen erhielt er nur sehr geringe Ausbeuten an Substanz, so dass er vor die Frage gestellt wurde, entweder die weitere Arbeit aufzugeben oder sehr grosse Mengen Rindergalle zu verarbeiten, wofür die Kosten unerschwinglich gewesen wären, oder die Elementaranalyse so zu vervollkommen, dass nur wenige Milligramm Substanz für eine Analyse benötigt werden. *Pregl* wählte den letzteren Weg und wurde wohl in seinem Vorhaben durch *Emichs* Arbeiten bestärkt. Damit wurde *Pregl* zum Schöpfer der quantitativen organischen Mikroanalyse<sup>2)</sup>. Dieser Mangel an Analysensubstanz, der letzten Endes die Ursache für die Entwicklung der organischen Mikroelementaranalyse war, ist auch heute noch in vielen Fällen der Grund für die Ausarbeitung mikrochemischer Methoden, sei es nun analytischer oder präparativer Verfahren. Aber auch andere Faktoren, wie ein enormer Zeitgewinn neben Reagenzien- und Energieersparnis, haben zur Schaffung immer neuer mikrochemischer Methoden geführt.

Der Einwand, dass mikroanalytische Methoden ungenau seien, ist nicht ge-rechtfertigt. Allerdings schwanken die Ergebnisse bei einzelnen Proben manchmal stärker als in der Makrochemie, vielfach dadurch bedingt, weil es schwer

fällt, bei so kleinen Proben einen richtigen Durchschnitt zu bekommen. Dafür sind aber andererseits diese Proben viel rascher zu analysieren. Man kann in einem Bruchteil jener Zeit, die in der Makrochemie erforderlich ist, mehrere Proben auf einmal bearbeiten. So ist es möglich, durch die höhere Probenzahl Ergebnisse zu sichern, was bei den üblichen Makromethoden, die zumeist nur zwei Parallelproben zulassen, nicht immer möglich ist.

Was das Erlernen mikrochemischen Arbeitens betrifft, ist zu sagen, dass keine der Methoden so schwierig ist, dass sie nicht von einem geschickten Laboranten durchgeführt werden könnte.

Im Folgenden soll nun über mikrochemische Arbeitsmethoden berichtet und an Hand von Beispielen deren allgemeine Anwendbarkeit gezeigt werden.

Für den qualitativen Nachweis einzelner Elemente sowie anorganischer und auch organischer Verbindungen bzw. Atomgruppen wurde von *F. Feigl* und seiner Schule eine Arbeitsrichtung eingeführt, die unter dem Namen Tüpfelanalyse bekannt ist. Nach *Feigl* wird als Tüpfelanalyse eine Arbeitstechnik der analytischen Chemie bezeichnet, welche den Nachweis bestimmter Stoffe durch Vereinigung eines Tropfens der Probelösung oder möglichst kleiner Mengen fester Substanz mit einem oder mehreren Tropfen Reagenslösung möglich macht<sup>3)</sup>.

Prinzipiell ist es möglich, jede analytisch verwertbare Reaktion statt in einem Reagensglas in Form einer Tüpfelreaktion auszuführen. Praktisch werden aber bei den Tüpfelnachweisen nur solche Umsetzungen verwertet werden, die bereits bei Verwendung geringer Mengen Reaktionsteilnehmer zustande kommen, also von grosser Empfindlichkeit sind, und auch die Auffindung bestimmter Stoffe neben grossen Mengen anderer Stoffe gestatten, also möglichst spezifisch sind. Für die Wertung der Empfindlichkeit eines Nachweises ist vor allem die Kenntnis der kleinsten Menge an nachweisbarer Substanz nötig, wofür *Feigl* den Ausdruck «Erfassungsgrenze» einführte. Darunter ist die Menge an Substanz, ausgedrückt in Millionstel Gramm zu verstehen, welche durch irgendeine Reaktion oder Methode, gleichgültig in welchem Volumen, noch eindeutig auffindbar ist. Die Erfassungsgrenze ist aber noch unzureichend für die Bewertung der Empfindlichkeit, da es ja nicht gleichgültig ist, ob 1 γ eines Stoffes in 1 mm<sup>3</sup>, in 1 cm<sup>3</sup> oder gar in 1000 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit nachzuweisen ist. Für den bei einer bestimmten Erfassungsgrenze herrschenden Verdünnungsgrad wird der Ausdruck «Grenzkonzentration» eingeführt, worunter man entweder die tatsächliche Konzentration verstehen kann, oder besser, das Verhältnis der Gewichtseinheit des erfassten Stoffes zu der Menge des Lösungsmittels, wobei, da die meisten Reaktionen in wässriger Lösung ausgeführt werden, 1 cm<sup>3</sup> = 1 g gesetzt wird.

Wie bereits erwähnt, versteht man unter einer Tüpfelreaktion einen mikro- oder halbmikrochemischen Nachweis anorganischer oder organischer Verbindungen bzw. charakteristischer Atome oder Atomgruppen solcher Verbindungen. Alle diese Nachweise sind durch empfindliche und charakteristische chemische

Reaktionen ausgezeichnet, die direkt oder auch indirekt ausgeführt werden können. Ein grosser Teil dieser Reaktionen wird mit Tropfen durchgeführt, eine optische Vergrösserung ist dabei nicht nötig. Die Art der Durchführung kann verschieden sein und richtet sich nach der Art der Probe und der dazu nötigen Reagenzien, sowie nach dem Wunsch, die grösstmögliche Sicherheit und Empfindlichkeit des Nachweises zu erhalten. Das tatsächliche «Tüpfeln» ist eine sehr wichtige Operation in der Tüpfelanalyse, aber nicht immer die einzige angewendete Manipulation. Häufig ist es nötig, durch vorhergehende Massnahmen entsprechende Reaktionsbedingungen zu schaffen. Diese können physikalische oder chemische sein: Trocknen, Eindampfen, Glühen, Lösen, Oxydation, Reduktion, Einstellen eines bestimmten pH-Wertes usw. Sehr oft wird es, vor allem in der organischen Tüpfelanalyse, nötig sein, Trennungen, ja sogar Synthesen mit dem zu untersuchenden Material durchzuführen. Manchmal ist es notwendig, durch besondere Umsetzungen die Reaktionsprodukte sichtbar zu machen (Extraktion, Behandlung mit Säuren oder Basen). Dem eben Gesagten entsprechend werden in der Tüpfelanalyse viele chemische Operationen der Makroanalyse verwendet, natürlich stets im entsprechend verkleinerten Massstab, möglichst ohne Verlust an Substanz. Manche Manipulation der Tüpfelanalyse ist jedoch in der Makroanalyse nicht anwendbar, so z. B. die Ausnutzung der Kapillarkräfte des Papiers oder die direkte Anwendung fester Reagenzien.

Die Ausrüstung der Tüpfelanalyse ist sehr einfach und die Arbeitstechnik leicht zu erlernen. Für eine erfolgreiche Anwendung der Tüpfelanalyse ist es erforderlich, die chemischen Grundlagen der einzelnen Nachweise zu verstehen, die experimentellen Grundbedingungen genauestens einzuhalten sowie auf grösstmögliche Sauberkeit der Laboratoriumseinrichtung und der verwendeten Geräte und auf die Verwendung reinster Reagenzien zu achten. Ferner ist es empfehlenswert, die einzelnen Nachweise stets mehrere Male auszuführen.

Die Tüpfelanalyse wird immer dann vorteilhaft angewendet werden, wenn es sich um die qualitative Untersuchung von Substanzen handelt, welche entweder in geringster Menge vorliegen oder deren grosser Wert die Verwendung einer grösseren Probe verbietet. Als Beispiel sei an dieser Stelle die chemische Untersuchung von Gemälden und wertvollen Kunstgegenständen erwähnt, für die von zahlreichen Autoren mikroanalytische Arbeitsvorschriften angegeben sind. Es sollen hier nur die Namen *Hetterich*<sup>4)</sup>, *Augosti*<sup>5)</sup>, *Baier*<sup>6)</sup>, *Müller-Skjold*<sup>7)</sup>, *Benedetti-Pichler*<sup>8)</sup> und *Malissa*<sup>9)</sup> genannt werden.

Auch die qualitative Untersuchung von Stoffen unter dem Mikroskop, die, wie eingangs erwähnt, schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts fallweise durchgeführt wurde, ist in den letzten Jahrzehnten weitgehend entwickelt worden. Besonders *Kofler* und seine Schule haben das Mikroskop in Verbindung mit einem Heiz- bzw. Kühlisch zu einem Gerät entwickelt, das in einfachster Weise sowohl die Überprüfung von Schmelzpunkten und damit die Identifizierung einer erstaunlich grossen Anzahl organischer Heilmittel und Drogen gestattet, als auch die Aufnahme von Zustandsdiagrammen von Mehrstoffsystemen er-

möglichst<sup>10)</sup><sup>11)</sup>). *R. Fischer* hat durch die Einführung einfacher, selbstgefertigter Mikroküvetten diese Arbeitsrichtung auch für die Untersuchung von Flüssigkeiten anwendbar gemacht.

Mit einem in den letzten Jahren entwickelten Verfahren, der Papierchromatographie, können ebenfalls kleine Mengen Substanz qualitativ und unter bestimmten Voraussetzungen auch quantitativ nachgewiesen werden.

Während also die qualitative Mikrochemie keine besonderen Schwierigkeiten bietet, da die zur Verwendung gelangenden Geräte äusserst einfach sind und die Arbeitstechnik rasch und leicht zu erlernen ist, erfordert die quantitative Mikrochemie ein höheres Mass an Ausbildung und einen grösseren apparativen Aufwand. Die Schwierigkeiten für die Übertragung eines makroanalytischen Verfahren in ein mikroanalytisches liegen vor allem darin, dass die zur Verwendung gelangenden Reagenzien grössstmögliche Reinheit besitzen müssen, da selbst die geringste Verunreinigung weitaus mehr stören wird als bei Makroverfahren, und dass es mitunter äusserst schwer ist, Material und Oberfläche der verwendeten Geräte im gleichen Maßstab zu verkleinern. Da für jede quantitative Bestimmung die Menge an Ausgangsstoff bekannt sein muss, so ist der zur Verwendung gelangenden Waage erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. *Emich* benützte zunächst eine Quarzfadenwaage, die bei einer Belastbarkeit von wenigen Zehntel Grammen eine Wägegenauigkeit von einem Tausendstel Milligramm aufwies. Entsprechend dieser geringen Belastbarkeit war er gezwungen, nur sehr kleine Gefäße zu verwenden, so dass die Anwendbarkeit der Methodik sehr beschränkt war. Es ist das bleibende Verdienst *Pregls*, sofort bei Inangriffnahme seiner quantitativen mikroanalytischen Forschungen erkannt zu haben, dass er seinen Plan mit solchen Waagen wegen ihrer viel zu geringen Tragfähigkeit nicht verwirklichen könne. Er erkannte, dass die von *W. Kuhlmann* in Hamburg gebaute Probierwaage für Edelmetalle, die er in *Emichs* Laboratorium gesehen hatte, das für seine Zwecke geeignete Instrument sei, und dass diese Waage, die eine Belastung bis zu 20 g zulässt, bei entsprechender Behandlung und Handhabung mehr zu leisten vermag, als ihr Erbauer angab. Dieser garantierte nur eine Genauigkeit der Wägung von 0,01 bis 0,02 mg, während *Pregl* zeigen konnte, dass man damit noch Wägungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001$  mg ausführen kann. Seither wurden die Mikrowaagen weitgehend vervollkommen. Eine Reihe ausgezeichneter Geräte werden von den verschiedensten Firmen hergestellt.

Über die Mikroelementar- und Gruppenanalyse sowie über die hiezu nötigen Geräte zu sprechen, liegt nicht im Sinne dieses Vortrages, so dass nur auf einige Fortschritte der letzten Jahre hingewiesen werden kann. Während für die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes die Methodik seit *Pregl* im wesentlichen die gleiche geblieben ist, sind die verwendeten Geräte weitgehend entwickelt worden, wie aus einem Vergleich des ursprünglichen *Pregl*-Apparates mit einem modernen Analysenautomaten wohl am besten zu erkennen ist. Ein besonderer Fortschritt in der organischen Mikroelementaranalyse ist

durch die Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Bestimmung des Sauerstoffes nach *Schütze-Unterzaucher*<sup>12)</sup> erzielt worden, sowie durch die Anwendung dieses Prinzips auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung<sup>13)</sup>.

Vor allem die grossen Industrielaboratorien erkannten sehr bald die Vorteile der mikroanalytischen Verfahren, den grossen Zeit- und Materialgewinn und führten eine weitgehende Automatisierung und damit Vereinfachung der Bestimmungen ein. So stehen heute für alle wichtigen Bestimmungen sorgfältig durchkonstruierte Geräte zur Verfügung. Es sei ferner auf die Bedeutung der Bestimmung funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen hingewiesen. Die Mikroelementaranalyse kann immer nur dann verwendet werden, wenn die zur Bestimmung gelangende Substanz 100 %ig rein ist oder wenn die zu analysierende Probe ein Element enthält, welches in keiner der möglichen Verunreinigungen enthalten ist. Dies ist bei Gruppenbestimmungen nicht immer nötig. *S. Siggia* beschreibt Halbmikromethoden zur Bestimmung funktioneller Gruppen, deren Grundprinzip die Bestimmung einer Säure, Base, eines Oxydations-, Reduktionsmittels oder eines verbrauchten bzw. freigewordenen Gases ist. Auf dieser Basis werden die verwendeten Reaktionen und damit auch die zur Verwendung gelangenden Geräte sehr einfach. Er empfiehlt seine Methoden zur Betriebsüberwachung in organisch-chemischen Industrien<sup>14)</sup>.

Während also die organische Mikroelementar- und Gruppenanalyse bereits weitgehend bekannt und eingeführt ist, ist dies bei anderen analytischen Methoden noch nicht der Fall. Es soll nun im folgenden auf einige wichtige Geräte und Apparate hingewiesen werden, die es ermöglichen, in jedem Zweig der Analytik Mikromethoden zu verwenden. Die für die Elementaranalyse noch immer unumgängliche Balkenwaage kann in vielen Fällen mit grossem Erfolg durch eine einfache Torsionswaage ersetzt werden. Dem Nachteil dieses Waagentypus, die geringe Belastbarkeit, steht als grosser Vorteil, eine grosse Wägeschnelligkeit bei gleicher Genauigkeit gegenüber. Ja nach Art der durchzuführenden Bestimmung kann die Einwaage entweder in kleinen Schälchen oder Löffelchen vorgenommen oder bei Untersuchung von Flüssigkeiten bzw. pastenartigen Substanzen Glas- oder Platinösen verwendet werden. Diese Wägebehelfe können in verschiedener Grösse angefertigt werden, so dass dadurch bereits eine Vordosierung der Analysensubstanz gegeben ist.

Neben der Waage ist auch den Messgeräten zum Abmessen von Flüssigkeiten ein besonderes Augenmerk zu schenken. Es sind dies im wesentlichen die Pipette, der Messkolben und die Bürette. Das wichtigste Instrument, die Bürette, wurde bereits von *Pregl* so verfeinert, dass einerseits die Ablesegenauigkeit erhöht wurde und andererseits bei massanalytischen Verfahren an Stelle der üblichen 0,1n-Lösungen 0,02 bis 0,01n-Lösungen verwendet werden. Arbeitet man mit kleinsten Substanzmengen, so ist besser, die üblichen 0,1n-Lösungen zu verwenden und dafür die Büretten entsprechend zu verkleinern, um kein unnötig grosses Titrationsvolumen zu erhalten. Diese sogenannten Kapillarbüretten<sup>15)</sup> sind in den verschiedensten Ausführungsformen vorhanden und ihre Bedienung

ist zum Teil nicht schwieriger als die der gewöhnlichen Büretten. Neben den Büretten sind natürlich auch die Titrationsgefässe entsprechend verkleinert. Ohne hier auf die einzelnen Gefässformen näher einzugehen, seien die verschiedenen Arten von Spitzröhrchen und kleinen Titrationsbecherchen erwähnt. Das Durchmischen der beiden Lösungen kann entweder durch kleine Glasstäbe oder durch einen Gasstrom bewirkt werden, indem man mittels einer feinen Kapillare während der Titration ein inertes Gas in die Flüssigkeit einbläst — eine Vorrichtung, die besonders bei elektrometrischer Endpunktserkennung zu empfehlen ist. Dabei ist die zur Verwendung gelangende Glaselektrode als kleines Schälchen ausgebildet und dient zur Aufnahme der zu titrierenden Flüssigkeit<sup>16)</sup>. Wird völliger Luftbaschluss nicht gefordert, so kann man zum Rühren Vibratoren benutzen, die man sich in einfachster Weise aus einer elektrischen Klingel selbst herstellt, indem man an Stelle des Hammers einen feinen Glasstab anbringt, welcher in die Flüssigkeit eintaucht<sup>17)</sup>. Auch die magnetische Rührung bietet grosse Vorteile. Dabei kann der Magnet entweder unter dem Gefäß rotieren — ein in einer Glaskapillar eingeschmolzener Eisendraht durchmischt dabei die Flüssigkeit — oder sich bei Verwendung kleinster Gefäße senkrecht zum Gefäß drehen. Eine kleine Eisenkugel wird dabei auf- und niedergerissen und röhrt solcherart die Probe durch («Magnetischer Floh»).

Für die quantitative Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten sind ebenfalls mannigfache Geräte vorhanden. Am bekanntesten ist wohl das *Pregl'sche Filterröhren*<sup>18)</sup>. Sehr vorteilhaft wird in vielen Fällen die *Emich'sche Filterstäbchenmethode* verwendet. Im Prinzip handelt es sich dabei um eine umgekehrte Filtration, das Filterstäbchen, sei es nun ein Papier-, Porzellan-, Asbest-, Glas- oder Platinfilter, wird in die Flüssigkeit eingetaucht und durch Anlegen eines Vakuums die Trennung durchführt. Verschiedene Vorrichtungen, wie die Filterglocke und die Filtrierpipette, ermöglichen auch ein verlustfreies Sammeln der Flüssigkeit. Für quantitative gravimetrische Bestimmung, die mit der Filterstäbchenmethode durchgeführt werden, ist jedoch zu beachten, dass sich die unverhältnismässig grosse Oberfläche von Filterstäbchen und Becher — beide müssen ja getrocknet und gewogen werden — nachteilig auswirkt. Schliesslich wird auch das Zentrifugieren zum Abtrennen von Niederschlägen fast immer anwendbar sein, besonders aber dann, wenn es sich um das quantitative Sammeln kleinster Niederschlagsmengen handelt<sup>19)</sup>. Auf andere Filtrationsgeräte, wie die *Schwinger-Nutsche*, die *Pregl'sche Zentrifugalnutsche* oder den *Schwarz-Bergkampff-Filterbecher*<sup>20)</sup> sei nur hingewiesen. Schliesslich soll auch noch die auf *Emich* zurückgehende Methode des Zentrifugierens in der Schmelzpunktskapillare erwähnt werden, eine Arbeitsmethodik, welche es gestattet, in einer Schmelzpunktskapillare umzukristallisieren, zu filtrieren und anschliessend wiederum sogleich den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Eine weitere, besonders in der Lebensmittelanalyse sehr häufig verwendete Operation ist das Extrahieren. Während man bei Verwendung der üblichen Soxhletextraktoren und Einwaagen von ungefähr 10 g oft mehrere Stunden,

manchmal sogar bis zu 24 Stunden extrahieren muss, erfordert der gleiche Vorgang bei Verwendung von 100—200 mg Einwaage nur mehr 1—2 Stunden und bei Verkleinerung der Einwaage auf 10 mg wenige Minuten. Die Extraktion ist nach wie vor quantitativ. Da jedoch die kleine Probe mit weit mehr Extraktionsmittel in Berührung kommt als im Soxhletextraktor, wird die Zeit wesentlich verkürzt. Von der grossen Anzahl von Mikroextraktionsgeräten sollen die Apparate von *Gorbach*<sup>21)</sup>, welche zum Extrahieren fester und halbfester Stoffe dienen, sowie der Apparat von *Barrenscheen*<sup>22)</sup>, der durch einfaches Auswechseln eines Einsatzes für die Extraktion einer Flüssigkeit mit einem spezifisch schwereren oder einem leichteren Lösungsmittel verwendet werden kann, erwähnt werden.

Der grosse Zeit-, Energie- und Materialgewinn, welchen mikrochemische Methoden gegenüber makrochemischen bieten, ist besonders an dem eben erwähnten Beispiel der Extraktion zu erkennen. Nicht nur, dass die verwendeten Geräte wesentlich einfacher und daher in ihrer Anschaffung billiger sind als die üblichen Makroextraktoren, auch die bedeutend kürzere Arbeitszeit neben dem sehr sparsamen Verbrauch an Probensubstanz und Extraktionsmittel sind Vorteile, welche die Einführung von Mikroextraktionen an Stelle der bisher üblichen Arbeitsweise empfehlen.

Auch die einfachste Art der Extraktion, das Ausschütteln, kann mit Mengen von wenigen cm<sup>3</sup> vorgenommen werden. Die dazu verwendeten Geräte sind einfach gebaut, zum Teil sogar selbst herstellbar und müssen, da ja nur wenig Flüssigkeit zur Verfügung steht, hahnlos sein<sup>23)</sup>. Kleinste Flüssigkeitsmengen werden nach *Niederl*<sup>24)</sup> in Kapillaren — Schmelzpunktsröhrchen — mittels der Zentrifugalkraft ausgeschüttelt, die Trennung der Phasen erfolgt durch einfaches Zerschneiden des Röhrchens an der Phasengrenzfläche. Schliesslich sei noch kurz auf die verschiedenen Apparaturen zur Gegenstromverteilung hingewiesen, die zum Teil in einfachen Ausführungsformen vorliegen<sup>25)26)</sup> und zur quantitativen Trennung kleiner Substanzmengen verwendet werden können.

Häufig ist der Analytiker in die Lage versetzt, Destillationen und hier vor allem wieder fraktionierte Destillationen durchzuführen. Für diese Trennungsmethoden bestehen für das Arbeiten im Makromasstab eine Unzahl von Geräten. Bei Verwendung nur kleiner Mengen Destillationsgut, etwa in der Größenordnung nur weniger cm<sup>3</sup>, ist es schwierig, einen brauchbaren Apparat zu finden, da es in diesem Falle sehr schwer ist, das Verhältnis «Destillationsraum zu Destillationsgut» im gleichen Maßstab zu verkleinern. Doch gibt es auch dafür einige sehr gute Geräte, die allerdings im Vergleich zu den bisher gezeigten in ihrem Aufbau ziemlich kompliziert und daher auch in ihren Anschaffungskosten teurer sind. Es sei hier auf die Apparate von *Klenk*<sup>27)</sup>, *Koch-Hilberath-Weinrotter*<sup>28)</sup>, *Weygand-Ellis*<sup>29)</sup> und *Dubbs*<sup>30)</sup> verwiesen, die alle auch für Arbeiten unter verminderterem Druck verwendet werden können. Die Molekular- oder Kurzwegdestillation<sup>31)</sup>, welche ebenfalls als Mikromethode betrachtet werden kann, wird wohl in erster Linie nur in Forschungslaboratorien zur Anwendung gelangen. Einfache Geräte zur Wasserdampfdestillation, wie sie von *Pozzi*-

*Escot*<sup>32)</sup>, *Erdös-Lazlo*<sup>33)</sup> und *Soltys*<sup>34)</sup> beschrieben sind, werden fallweise mit Vorteil angewendet werden.

Schliesslich sei noch kurz von den zahlreichen Apparaten zur Mikrosublimation ein sehr gutes Gerät von *Soltys-Hurka*<sup>35)</sup> erwähnt.

Wird der Mikroanalytiker in die Lage versetzt, Aufschlüsse durchführen zu müssen, so kann er in allen Fällen entsprechend verkleinerte Aufschlusstiegelchen verwenden. Auch hier ist durch die Verkleinerung des Gerätes und der Einwaage der Gewinn an Arbeitszeit und Reagenzien besonders augenfällig, wenn man einen Makrotiegel mit einem Mikroaufschlusstiegel, sei er nun aus Porzellan oder Platin, vergleicht. Das sonst stundenlang währende Aufschliessen der anorganischen bzw. das Abrauchen mit Salpeter- oder Schwefelsäure bei Metallbestimmungen in organischen Verbindungen, ist in 10—20 Minuten beendet. In vielen Fällen wird auch der Aufschluss im *Kjeldahl*-Kolben mit Erfolg angewendet, wobei auch hier die Arbeitszeit wesentlich verkürzt wird. Für Aufschlüsse mit Natriumperoxyd sind kleine Bomben vorhanden, wie die Mikro-*Parr*-Bombe oder die von *Wurzschmitt-Zimmermann*<sup>36)</sup> angegebene. Neben der Material- und Zeitersparnis ist hier besonders die Herabsetzung des Gefahrenmoments erwähnenswert.

Soweit also die Beschreibung einiger Geräte für Arbeiten im Mikromasstab, die keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt und nur einen kurzen Überblick über die Unzahl vorhandener leistungsfähiger Arbeitsgeräte für das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen geben soll. Im Folgenden soll nun an Hand einiger willkürlich gewählter Beispiele gezeigt werden, dass es möglich ist, an Stelle der bisher üblichen Makromethoden mit Erfolg Mikromethoden in das analytische Laboratorium einzuführen.

Die Bedeutung der organischen Mikroelementar- und Gruppenanalyse wurde schon erwähnt. Es sei hier nur noch auf folgendes hingewiesen: Während zugegebenermassen die *Pregl*'sche Mikromethodik nicht von jedermann erlernt werden kann, ist es durch die weitgehende Automatisierung und dem damit verbundenen Ersatz manueller Geschicklichkeit durch mechanische Vorgänge möglich geworden, mit Erfolg Hilfskräfte im mikroanalytischen Laboratorium zu verwenden. Ich möchte hier besonders auf die sehr gute Arbeit von *W. Zimmermann* über die «Automatische mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im Industrielaboratorium»<sup>37)</sup> hinweisen. *Zimmermann* beschreibt einen bis ins einzelne gehenden Organisationsplan für ein Mikrolaboratorium in der Industrie. Durch wohlgedachtes Entfernen sämtlicher Schwierigkeiten bleibt für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ein einfacher «Fahrplan» mit sehr viel «Automatik», angefangen von der automatischen Verbrennung bis zur Ausrechnung der Ergebnisse mit der Rechenmaschine übrig, so dass nach wenigen Wochen der Einschulung eine Hilfskraft an einem achtstündigen Arbeitstag 12—13 Elementaranalysen durchzuführen vermag. Voraussetzung dafür sind: Automatische Durchführung des Verbrennungsvorganges, Einführung einer Reinigungsmaschine für das Wischen der Absorptionsröhren, Verwen-

dung geschlossener Kontroll-Tara-Röhrchen, Sofortwägung der mit Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparate, Anwendung von Waagen mit automatischer Bruchgrammauflage, Dämpfung, einer eigenen Skaleneinteilung und Aufstellung eines genauen Organisationsplanes.

Für Lebensmittelanalysen hat neben zahlreichen anderen Forschern *G. Gorbach* fast sämtliche der üblichen Makromethoden der Fettanalyse in den Mikromasstab übertragen<sup>38)</sup>. Durch Entwicklung entsprechender Geräte und Ausarbeitung der einzelnen Mikromethoden sind von *Gorbach* und seinen Mitarbeitern ganze Analysengänge ausgearbeitet worden. Weitgehende Typisierung des Arbeitsgerätes bietet den Vorteil, dass das gesamte Instrumentarium hinsichtlich der Stückzahl möglichst klein gehalten ist und höchste Zeit- und Arbeitsökonomie erreicht wird. Dabei leidet die Genauigkeit nicht, sondern es gelingt, durch geeignete Wahl der Bestimmungsart optimale Leistungsfähigkeit zu erreichen. Gleichzeitige Durchführung von 4—5 Parallelproben gibt sehr gute Durchschnittswerte, so dass die durch die kleinen Einwaagen von Analysensubstanz (10—100 mg) bedingte Streuung der Resultate ausgeglichen wird.

Für die mikroanalytische Untersuchung von Trink- und Mineralwässern sind ebenfalls vollständige Analysengänge vorhanden. Ich möchte hier nur die Arbeiten von *Gübeli*<sup>39)</sup> erwähnen.

Die Mikromineral- und Legierungsanalyse, für welche von *Benedetti-Pichler* und seinen Mitarbeitern die Pionierarbeit geleistet wurde — die erste der Arbeiten aus diesem Arbeitskreis erschien im Jahre 1930 — wurde seither weitgehend entwickelt<sup>40)</sup>. Ohne auf Einzelheiten und spezielle Arbeiten einzugehen, sei erwähnt, dass auch hier für die Ausarbeitung von Mikromethoden zum Teil der Mangel an Material ausschlaggebend, zum anderen Teil aber auch die grosse Zeit- und Reagenziensparnis von Bedeutung war. Neben verschiedenen gravimetrischen und massanalytischen Methoden kommen für diesen Zweig der Analytik besonders kolorimetrische und spektrographische Verfahren in Frage, wobei die Aufarbeitung der Proben auch bei diesen Methoden mikrochemisch erfolgt.

Die Bestimmung von Stoffen, seien es nun anorganische oder organische in biologischem Material, wird seit langem schon mikroanalytisch durchgeführt, ohne dass sich in vielen Fällen der im medizinisch-chemischen Untersuchungslaboratorium Arbeitende dieser Tatsache bewusst ist.

Die Bestimmung der Vitamine und Hormone, welche sämtlich in sehr niedriger Konzentration vorkommen, ist eine weitere rein mikrochemische Aufgabe und mit der Spurenanalyse in der anorganischen Chemie zu vergleichen. Die zu erfassenden Mengen liegen in Konzentrationen vor, die einer Verdünnung von 1 : 10<sup>5</sup> bis 1 : 10<sup>8</sup> entsprechen. Zahlreiche Mikromethoden, teils chemische, teils physiko-chemische, teils biologische Verfahren sind vorhanden und werden fast ausschliesslich verwendet. Eine erst in jüngster Zeit erschienene Arbeit von *H. Waldmann*<sup>41)</sup> befasst sich in erschöpfender Weise mit den Problemen dieses Arbeitsgebietes.

Auch die Bestimmung physikalischer Konstanten kann im Mikromasstab durchgeführt werden. Neben der schon erwähnten Bestimmung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop nach *Kofler* gibt es zahlreiche andere mikrophysiko-chemische Methoden, so die Bestimmung der Verbrennungswärme in einer Mikrobombe, Mikro-pH-Messung und Mikromethoden für sämtliche Arten der Molekulargewichtsbestimmung<sup>42)</sup>. Auch hier waren die Vorteile, Ersparnis an Zeit und Arbeitskraft, minimaler Aufwand an Raum, Apparatur, Stoff und Energie für die Ausarbeitung und Einführung ausschlaggebend.

Durch die seit einigen Jahren für chemisches Arbeiten zur Verfügung stehenden radioaktiven Isotopen ist auch der präparativ arbeitende Chemiker mehr und mehr gezwungen, im Mikromasstab zu arbeiten. Schon vorher war dies fallweise nötig, vor allem bei der Strukturaufklärung unbekannter Naturstoffe. Es sei hier nur an die Entdeckungsgeschichte der einzelnen Vitamine erinnert, deren Struktur erst durch sinnvolles Ineinandergreifen mikropräparativer und mikroanalytischer Arbeitsmethodik in relativ kurzer Zeit aufgeklärt werden konnte. Allerdings ist gerade für das mikropräparative Arbeiten noch viel zu geringes Interesse vorhanden. Es wäre wünschenswert, dass schon bei der Ausbildung des Chemikers an den Hochschulen darauf Bedacht genommen wird und der Student im Rahmen des üblichen Ausbildungsprogrammes auch mit mikropräparativer Arbeitstechnik vertraut gemacht wird. Auch auf diesem Gebiet haben bereits die grossen Lehrmeister der Mikrochemie *Emich* und *Pregl* wertvolle Pionierarbeit geleistet. Es sei hier nur an die im Jahre 1922 erschienene Arbeit von *A. Fuchs*, eines Schülers des ersten erinnert, welcher mit 1—3 mg Substanz einfache organische Synthesen in Schmelzpunktskapillaren ausführte<sup>43)</sup>. Diese Arbeiten waren aus der Not der Zeit nach dem ersten Weltkrieg an Chemikalien und Geld sowie an der Freude am Experimentieren entstanden, wurden aber leider viel zu wenig beachtet. Als nach dem zweiten Weltkrieg wiederum ein allgemeiner Mangel an Chemikalien und Material auftrat, unternahmen wir, Herr Prof. *Lieb* im Verein mit dem Vortragenden, erfolgreich den Versuch, das gesamte *Gattermann*-Praktikum mit Mengen von Bruchteilen von Grammen auszuarbeiten. In zweijähriger Arbeit wurden Vorschriften für die Darstellung von ungefähr 100 Präparaten, wie sie im Ausbildungsgange des Chemiestudenten verlangt werden, geschaffen<sup>44)</sup>.

Abschliessend kann gesagt werden, dass der Forderung *Emichs*, welche er in der einleitend erwähnten Inaugurationsrede aufstellte, die Mikromethode müsse durch Vervollkommnung der experimentellen Hilfsmittel allen Arbeitsrichtungen des Chemikers dienen, die Entwicklung der Chemie in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts in jeder Hinsicht gerecht geworden ist und dass es heute keinen Zweig chemischen Arbeitens gibt, in welchem nicht mit Erfolg mikrochemisch gearbeitet werden kann. Ein Abschluss dieser Entwicklung ist bei weitem noch nicht erreicht und sicher werden im Laufe der Zeit noch viele mikrochemische Methoden, seien es nun analytische oder präparative, verbessert und neue Wege gefunden werden.

## Literatur

- 1) *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **36/37**, 17 (1951).
- 2) *H. Lieb*, Mikrochem. **35**, 123 (1950).
- 3) *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier Publ. Co., New York-Amsterdam (1947).
- 4) Mikrochem. Emich-Festschrift 152 (1930): **10**, 152 (1931); **10**, 379 (1932).
- 5) *S. Augusti*, Mikrochem. **17**, 1, 344 (1935); **19**, 230 (1936); **20**, 65 (1936); Mikrochem. Acta **2**, 47 (1937); **3**, 239 (1938); **30**, 237, 273 (1942).
- 6) *E. Baier*, Ztschr. angew. Chem. **52**, 533 (1939).
- 7) *F. Müller-Skjold*, Ztschr. angew. Chem. **52**, 533 (1939); **53**, 139 (1940).
- 8) *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 149 (1937).
- 9) *H. Malissa*, Mikrochem. **35**, 34 (1950).
- 10) Mikromethoden, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck, 1948.
- 11) Mikrochem. **38**, 218 (1951).
- 12) Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
- 13) Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).
- 14) *S. Siggia*, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, *J. Wiley & Sons*, New York, London, 1949.
- 15) *P. L. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis, *J. Wiley & Sons*, New York, London, 1950, S. 31.
- 16) Z. Bsp.: *W. Ingold*, Mikrochem. **36/37**, 276 (1951).
- 17) *P. L. Kirk*, Mikrochem. **14**, 1 (1933).
- 18) *F. Pregl*, Die quantitative Mikroanalyse. 3. Aufl., S. 245, Berlin, Springer-Verlag, 1930.
- 19) *G. Beck*, Analyt. chim. acta **4**, 245 (1950).
- 20) Ztschr. f. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).
- 21) Vorratspflege und Lebensmittelforschung **3**, 272 (1940).
- 22) Mikrochim. acta **1**, 319 (1937).
- 23) *G. Gorbach*, Mikrochem. Praktikum, Graz, Selbstverlag 1949, S. 91.
- 24) J. Amer. Chem. Soc. **51**, 474 (1929).
- 25) *R. Tschesche*, *U. H. B. König*, Chem.-Ing.-Techn. **22**, 214 (1950).
- 26) *F. Weygand*, Chem.-Ing.-Techn. **22**, 213 (1950).
- 27) Ztschr. physiol. Chem. **242**, 250 (1936); **267**, 260 (1941).
- 28) Chem. Fabrik **14**, 387 (1941).
- 29) Organisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig, *J. A. Barth*, 1938, S. 112.
- 30) Analyt. Chemistry **21**, 1273 (1949).
- 31) Z. Bsp.: *G. E. Utzinger*, Chem. Techn. **16**, 61 (1943).
- 32) Bull. soc. chim. France (3) **31**, 932 (1904).
- 33) Mikrochim. acta **3**, 104 (1938).
- 34) Mikrochem., *Molisch*-Festschrift 393 (1936).
- 35) Mikrochem. **30**, 193 (1942).
- 36) Chemiker-Zeitung **74**, 356 (1950).
- 37) Mikrochem. **31**, 149 (1943).
- 38) Mikrochem. **31**, 302 (1943).
- 39) *O. Gübeli*, Chem. Untersuchung von Mineralwässern, Univ.-Verlag Wagner, Innsbruck 1948.
- 40) *F. Hecht*, Mikrochem. **36/37**, 1083 (1951), dortselbst weitere Literaturhinweise.

- <sup>41)</sup> Mikrochem. **36** 37, 973 (1951).
- <sup>42)</sup> M. Sobotka, Mikrochem. **32**, 49 (1944).
- <sup>43)</sup> Monatsh. Chem. **43**, 129 (1922).
- <sup>44)</sup> H. Lieb und W. Schöniger, Anleitung zur Darstellung org. Präparate mit kleinen Substanzmengen, Wien, Springer-Verlag, 1950.

Die Ausführungen von Dr. W. Schöniger sowie die Darbietung eines von Dr. Gorbach im Pregl-Institut der Universität Graz aufgenommenen Demonstrationsfilmes über mikroskopische Arbeitsmethoden fanden bei den sehr zahlreichen Anwesenden überaus regen Beifall.

Dr. M. Staub, Kantonales Laboratorium Zürich, spricht:

### **Über die Entstehung von Diacetyl in fadenziehendem Brot**

Das Referat ist in extenso bereits im Heft 1, 1952 dieser «Mitteilungen» erschienen.

Es sei hier bloss auf die Diskussion hingewiesen.

Dr. Buntzen: Fadenziehendes Brot weist am Anfang einen angenehmen, an Diacetyl erinnernden Geruch auf. In einem späteren Stadium wird dieser durch einen anderen, weniger angenehmen, eher stinkenden ersetzt. Er stellt die Vermutung auf, dass das Diacetyl in älteren Kulturen vielleicht wieder verschwindet, was die negativen Ergebnisse Dr. Staub's erklären könnte. Es ist übrigens möglich, dass andere Faktoren eine Rolle spielen, wie z. B. Temperatur und pH. Dr. Buntzen erinnert an die grosse pH-Empfindlichkeit von *Bac. Mesentericus*, weshalb mit Sauerteig hergestelltes Brot schwieriger zu infizieren ist. Er erkundigt sich, ob das pH der Krume kontrolliert worden sei.

Dr. Staub ist mit Dr. Buntzen einverstanden. Im sterilen Brot sind die Verhältnisse nicht ohne weiteres vergleichbar. Das Fadenziehen ist auch in Zusammenhang mit der Tätigkeit anderer Bakterienarten zu betrachten.

Dr. O. Wyler macht auf die Diacetylbildung in der Brotkrume beim Backprozess aufmerksam. Er erwähnt die Methode der Diacetylbestimmung mit Eisen-salzen (Mohler), die empfindlicher ist.

Dr. Staub antwortet, dass die festgestellten Diacetyl Mengen im allgemeinen ausserordentlich gross sind, so dass die verwendete Methode empfindlich genug sein dürfte.

Dr. Pritzker erinnert an die Arbeiten der Kartoffelbrot-Kommission, bei welchen festgestellt wurde, dass Kartoffelbrot grössere Neigung zum Fadenziehen zeigte. Der Geruch des fadenziehenden Brotes solcher Qualität war ungewöhnlich, und es konnte kein Diacetyl in nachweisbaren Mengen festgestellt werden.

Dr. K. Hüni, Liebefeld-Bern, referiert über folgendes Thema:

## **Verbesserungsmöglichkeiten bei der Bestimmung der Rohfaser**

Der Referent erinnert kurz an die Schwierigkeit, mit den jetzigen Bestimmungsmethoden gut reproduzierbare Werte zu ermitteln. Die verschiedenen Methoden bestimmen als Rohfaser Rückstände, die untereinander nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Die Entfernung aller Nicht-Rohfaser-Bestandteile durch Fermenteinwirkungen ist als die schonendste Arbeitsmethode anzusehen. Leider ist sie zu zeitraubend, so dass man allgemein den Methoden den Vorzug gibt, die nach passender Zerkleinerung die Rohfaser als Rückstand eines Aufschlusses in kochender Schwefelsäure gegebener Konzentration zu bestimmen erlauben. Filtration und Waschen stellen die grössten Fehlerquellen dar. Man bedient sich am besten eines Sinter-Tiegels, beschickt mit einer genügenden Quarzsandschicht.

Das Referat ist in extenso bereits im «Landwirtschaftlichen Jahrbuch der Schweiz, Neue Serie, Jahrgang I, 1951» erschienen.

### *Diskussion*

*Dr. P. Sjörstedt:* Le dosage de la fibre brute dans le cacao a toujours été une opération difficile et incertaine. Les principales difficultés de filtration résident dans la présence de l'amidon. On peut certes le saccharifier au moyen d'un acide plus ou moins concentré sans pouvoir éviter cependant l'attaque de la cellulose. En effet, quelque soit la concentration de l'acide utilisé, une fraction de la cellulose est toujours dissoute avant que la totalité de l'amidon soit saccharifié. L'emploi de la diastase pour la saccharification de l'amidon évite une attaque de la cellulose mais le résultat obtenu est généralement trop élevé. Un traitement subseqüent avec un alcali ne suffit pas à la production d'un résidu cellulosique suffisamment pur. Il s'agit d'ailleurs du dosage d'un produit dont la composition n'est pas nettement définie. Il serait préférable de fixer une méthode de convention considérant la cellulose comme le résidu d'un traitement déterminé. A ce point de vue, la méthode proposée par le Dr Hüni (ébullition d'une demi-heure d'un gramme de substance finement divisée dans  $H_2SO_4$  31 % et filtration sur verre fritté et sable de quartz) pourrait servir de base si elle donne des résultats facilement reproductibles sur les matériaux les plus divers.

*Jaton* s'informe jusqu'à quel point on a essayé de mettre les résultats des dosages de la cellulose brute en rapport avec les résultats de la digestibilité effective des aliments et demande si un tel dosage donne des résultats pratiquement intéressants.

Selon le Dr *Hüni*, la question est délicate. D'une manière générale il existe cependant une corrélation inverse entre les résultats des dosages de la cellulose brute et de la valeur alimentaire effective. Les rapports précis pour différentes espèces d'aliments et les diverses espèces animales n'ont cependant pas été établis d'une manière satisfaisante.

Le Dr *M. Mottier*, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne, présente en son nom et au nom de *M. Potterat* la communication suivante:

## **Recherche de divers colorants liposolubles par chromatographie sur disque d'alumine**

Monsieur le Président,  
Mesdames et Messieurs,

Comme vous le savez, l'«Ordonnance réglant le commerce des denrées alimentaires» prévoit que le beurre peut être coloré artificiellement en jaune (1) et qu'une coloration artificielle des graisses est autorisée (2).

Les colorants artificiels liposolubles autorisés sont le soudan G (aniline-azo-résorcine) et le soudan I (aniline-azo- $\beta$ -naphtol) (3).

Comme certains colorants artificiels liposolubles peuvent présenter des inconvénients pour la santé, on a discuté, à l'étranger et en Suisse, de la suppression éventuelle de l'emploi de ces colorants artificiels. Ceci ne laisserait plus, pour colorer les graisses et le beurre, que les colorants naturels jaunes, c'est-à-dire l'orléan (aussi appelé roucou, annato, etc.), le carotène et divers autres carotinoïdes jaunes comme, par exemple, ceux de l'huile de palme.

Il serait donc important de pouvoir s'assurer qu'un corps gras a bien été coloré avec un colorant naturel et, dans le cas d'une coloration artificielle, de pouvoir déceler cette dernière et, si possible, identifier le colorant. C'est ce problème que M. le Prof. *Högl*, Chef du contrôle des denrées alimentaires, nous a prié d'étudier. Un bref examen de la littérature nous a montré que de nombreux auteurs se sont déjà occupés de ce sujet; nous ne citerons ici que ceux dont les travaux nous ont été le plus utile, c'est-à-dire *Ruggli* et ses collaborateurs<sup>1)</sup><sup>2)</sup>, *Diemair* et *Janecke*<sup>3)</sup> et *Thaler*<sup>4)</sup>.

Les recherches que nous allons vous résumer ont été faites en collaboration avec M. *Marc Potterat*.

Faute de temps, nous n'avons pas pu passer en revue tous les colorants liposolubles qui pourraient entrer en ligne de compte. Ceux que nous avons examinés

(1) Art. 93, al. 2.

(2) Art. 111, al. 2.

(3) Art. 441.

sont, pour les colorants naturels, l'annato (1) et les carotinoïdes de la carotte (2), et, pour les colorants artificiels, les soudans I (3), III (4), IV (5) et G (6), les rouges soudan G (7) et 7 B (8), et le diméthylaminoazobenzène ou jaune beurre (9).

La première question qui se pose lorsqu'on a affaire à un corps gras coloré est: comment extraire les colorants? La réponse à cette question présente certaines difficultés, la quantité des matières colorantes étant faible: de l'ordre de quelques milligrammes par kilo de matière grasse. Deux méthodes principales sont à notre disposition, ce sont:

1. l'extraction directe des colorants de la graisse;
2. l'extraction des colorants après saponification de la matière grasse.

1. Dans l'*extraction directe*, comme elle est décrite dans le «Manuel», on extrait une dissolution du corps gras dans de l'éther de pétrole avec des liqueurs acides et alcalines. On neutralise les diverses solutions ainsi obtenues, on les extrait avec un dissolvant organique, on les sèche et les concentre. Elles sont alors prêtes pour la chromatographie.

En procédant ainsi, les liqueurs acides extraient le diméthylaminoazobenzène, tandis que l'annato et le soudan G passent dans la soude caustique aqueuse (nous avons ajouté cette extraction à celles du «Manuel»), et le soudan I ainsi que de très faibles quantités des autres matières colorantes se retrouvent dans la soude caustique alcoolique. Quant au carotène, il reste dans l'éther de pétrole.

L'inconvénient de cette méthode est que les séparations obtenues ne sont pas très nettes et que certains colorants ne sont pas extraits.

2. La *saponification* de la matière grasse avec la potasse caustique, en présence de glycérine, a été recommandée par *Diemair* et *Janecke*<sup>3)</sup>. Ces auteurs extraient les colorants de la solution des savons et les séparent ensuite par analyse capillaire sur papier. *Thaler*<sup>4)</sup> a observé qu'en travaillant ainsi certains colorants sont décomposés en tout ou partie. C'est pourquoi il recommande de saponifier le corps gras avec de la potasse caustique alcoolique normale pendant un temps

- 
- (1) En solution concentré dans de l'huile; fourni par *Van der Grinten*, *Venlo*, Hollande, et *Bitzi*, Sursee. (Le produit *Bitzi* est la «Butterfarbe» Hansen.)
  - (2) Extraits de carottes séchées au laboratoire (extraction avec de l'huile d'arachides et également avec de la graisse de coco).
  - (3) Fettorange R, Geigy, Basel.
  - (4) Fettrot R, Geigy, Basel.
  - (5) Fettrot B, Geigy, Basel.
  - (6) Fettorange G, Geigy, Basel.
  - (7) Sudanrot G, Geigy, Basel.
  - (8) Fettrot 3 B, Geigy, Basel.
  - (9) «Buttergelb», de notre collection.

aussi court que possible. Nous pouvons confirmer les observations de *Thaler* et ajoutons que l'annato et le soudan G restent dans la solution des savons. Si l'on acidule cette solution, les acides gras se séparent en entraînant avec eux ces deux colorants, ce qui ne facilite guère leur séparation!

L'extraction directe, selon le «Manuel», et la saponification ne sont donc pas satisfaisantes. C'est pourquoi nous avons étudié un autre mode opératoire qui nous a donné de bons résultats: on dissout la matière grasse dans un dissolvant organique à faible pouvoir éluant, comme l'éther de pétrole ou, mieux encore, le pentane, dans la proportion 1 : 1. On ajoute à cette solution quelques grammes d'alumine très active, préparée selon *Müller*<sup>5)</sup> par chauffage entre 300 et 500° C pendant trois quarts d'heure, et agite le tout pendant quelques minutes à la température ambiante. Les colorants contenus dans la matière grasse sont adsorbés pour ainsi dire quantitativement par l'alumine, à l'exception du carotène qu'il faudra donc rechercher dans la solution organique. Par décantation, suivie de lavages avec du pentane, on élimine complètement la graisse. On désorbe quantitativement les colorants en agitant à la température ambiante cette alumine une ou deux fois avec de l'alcool absolu auquel on a ajouté un peu d'acide acétique glacial (1 partie d'acide acétique pour 10 parties d'alcool). On décante la solution alcoolique acétique et la concentre fortement au bain-marie; on la transfère dans un entonnoir à séparation, la dilue fortement avec de l'eau et l'extrait avec du pentane ou de l'éther de pétrole. Après concentration au bain-marie, la solution organique, qui renferme les colorants à examiner, est prête pour la chromatographie. C'est en effet cette méthode que nous avons utilisée pour séparer et identifier les colorants liposolubles examinés, car elle permet d'effectuer des séparations rapides et élégantes avec des quantités extrêmement faibles de substance. A titre d'indication, notre mode opératoire permet de déceler encore quelques gammes de colorant. Nous avons cherché à rendre cette analyse encore plus rapide et plus simple en évitant les colonnes habituellement utilisées dans ce but. C'est pourquoi nous nous sommes inspiré des indications données par *Williams* dans son ouvrage intitulé «An Introduction to Chromatography»<sup>6)</sup>. Cet auteur dispose en disque l'adsorbant qu'il veut examiner entre deux plaques de verre, celle de dessus étant percée d'un trou en son centre. C'est par ce trou que la substance et l'éluant sont introduits. La plaque de verre supérieure a pour but d'empêcher l'évaporation trop rapide du dissolvant. Nous avons constaté qu'on pouvait la supprimer sans inconvénient, ce qui simplifie notablement le procédé de *Williams* et présente en outre divers avantages que nous verrons plus loin lors de la séparation et de l'identification des colorants. Pour le choix de l'adsorbant, nous nous sommes basés sur le fait qu'on obtient les mêmes effets avec un adsorbant énergique et un éluant fort ou avec un adsorbant faible et un éluant faible. C'est pourquoi nous avons choisi l'alumine activée — la même que celle utilisée pour extraire les colorants — qui est le plus fort des adsorbants. Pour éluer, par contre, nous n'utilisons pas qu'un seul dissolvant,

mais bien toute une série de ceux-ci, rangés dans l'ordre croissant de leur pouvoir éluant, en prenant soin de chasser par un chauffage léger chaque dissolvant avant de passer au suivant. Ceci nous permet de séparer les colorants les uns des autres, car tous ne s'éluent pas avec le même éluant. Ces dissolvants sont, dans l'ordre d'emploi, le pentane, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le chloroforme, l'éther, l'acétone, l'alcool absolu et l'eau. Nous avons pris les dissolvants purs du laboratoire sans leur faire subir de traitement spécial. Pour l'alumine, nous avons pris celle de *Merck*, standardisée d'après *Brockmann*, et avons constaté que son pouvoir d'adsorption varie sensiblement d'un flacon à l'autre, d'où la nécessité de la standardiser soi-même pour assurer la reproductibilité des résultats. Un point important, qu'il convient de ne pas oublier, est qu'il ne faut pas laisser l'alumine exposée trop longtemps à l'air, car elle s'humidifie et perd de son pouvoir d'adsorption.

Quant au disque d'adsorbant, on le prépare en versant en tas deux à trois grammes d'alumine au centre d'une plaque de verre de format 9 x 12 ou plus petit (nous avons utilisé de vieilles plaques photographiques), et on l'étale en couche mince, en forme de disque, en imprimant à la plaque quelques mouvements circulaires, complétés éventuellement par un léger tapotage latéral. Puis on laisse couler d'une pipette, au centre du disque, quelques gouttes de la solution à examiner, chasse le dissolvant par chauffage aussi doux que possible (par exemple sur un lampe électrique) et élue avec la série des dissolvants déjà mentionnée. Suivant les substances présentes, il se forme des anneaux concentriques, colorés ou non, qui correspondent aux zones cylindriques que l'on obtiendrait dans une colonne du même adsorbant. Il se forme également, sous l'effet des gouttes des liquides, une dépression centrale dans l'adsorbant, voire même un petit cratère, qui ne gêne en rien l'examen du chromatogramme.

Nous avons pu séparer sans difficulté des mélanges contenant de trois à quatre colorants. C'est ainsi que le diméthylaminoazobenzène est déjà élué avec le tétrachlorure de carbone, alors que le soudan I n'est bien élué qu'avec le chloroforme, le soudan G n'étant élué partiellement qu'avec l'eau et l'annato n'étant pas élué du tout. Il est clair qu'en passant d'un éluant faible à un éluant plus fort, l'anneau déjà formé sera chassé vers l'extérieur. Nous pouvons cependant arrêter l'anneau à l'endroit désiré et avoir ainsi sur la même plaque tous les colorants élus les uns à côté des autres. Ce mode opératoire présente sur la chromatographie ordinaire, en colonne, et aussi sur la chromatographie selon *Williams*, entre deux plaques de verre, le grand avantage de permettre de porter sur la plaque, à l'endroit exact où sont les colorants, leurs réactifs d'identification. C'est ainsi, par exemple, que l'annato donnera une coloration bleue avec le trichlorure d'antimoine en solution chloroformique et également avec l'acide sulfurique concentré, et que le diméthylaminoazobenzène se colorera en rouge avec l'acide chlorhydrique ou avec ses vapeurs. Un autre avantage est que tout le développement peut être suivi sans difficulté en lumière ultra-violette, si on le désire. On peut également isoler les divers anneaux colorés, en éluer les sub-

stances adsorbées et examiner ces dernières par les méthodes déjà décrites dans la littérature.

Dans le cas du beurre, la recherche de la coloration se fera dans le beurre fondu, mais il faudra prendre soin de ne pas chauffer trop haut ce dernier.

Et si l'on a affaire à une matière grasse suffisamment colorée, la méthode est encore plus simple: on dilue la graisse ou l'huile avec son volume de pentane; on porte ensuite sur le disque d'alumine une partie aliquote de cette solution, correspondant à 0,25 ou 0,50 g de matière grasse; on chasse la graisse vers l'extérieur du disque avec du pentane et l'on sèche. La graisse restant au bord, on peut développer comme d'habitude.

Quant à l'identification des colorants, on pourrait songer à publier un tableau donnant les caractéristiques et réactions de ces derniers, ce qui serait assez compliqué; il est plus simple de recommander à chaque chimiste d'avoir une collection des colorants autorisés et de divers colorants défendus, ce qui lui permettra de préparer des disques de comparaison.

Avant de conclure indiquons encore, pour l'examen chromatographique de colorants purs ou en solutions concentrées, un *mode opératoire simplifié*. On utilise une alumine standardisée selon *Müller*<sup>5</sup>). Pour cela on chauffe l'alumine pendant trois quarts d'heure entre 300 et 500° C dans un four à moufle, la laisse refroidir dans un exsiccateur et lui ajoute — en erlenmeyer à bouchon rodé — la quantité d'eau distillée nécessaire pour la désactiver partiellement (nous avons obtenu les meilleurs résultats avec une alumine additionnée de 5 cm<sup>3</sup> d'eau pour 100 g d'adsorbant), puis on l'agitte jusqu'à disparition des grumeaux; elle est alors prête pour l'emploi. Une telle alumine conservée en flacon bien bouché (rodage) est encore utilisable au bout de 3 semaines (la littérature, voir 5, indique 2 jours). On peut également recourir à la standardisation de l'alumine, décrite par *Williams*<sup>7</sup>). Dans ce cas on prépare un disque d'alumine (alumine pour chromatographie de *Merck*, *Siegfried*, etc.) et laisse couler en son centre de l'alcool méthylique jusqu'à ce que tout l'adsorbant soit mouillé, puis on laisse sécher à l'air. Au bout d'environ deux heures le disque est prêt à l'emploi et son pouvoir adsorbant correspond plus ou moins à celui de l'alumine décrite ci-dessus.

Les colorants ou éventuellement la matière grasse (si elle est fortement colorée) à examiner sont dissous dans un peu de benzène et c'est cette solution benzénique qui est chromatographiée. Le développement du chromatogramme est fait tout d'abord avec du benzène puis, celui-ci une fois chassé par un léger chauffage, avec de l'alcool à 80 %.

Avec le benzène, les colorants azoïques étudiés sont élusés sans difficulté, à l'exception du soudan G qui reste au centre du disque. Comme l'annato reste également au centre il importe de pouvoir séparer ce colorant du soudan G. C'est pourquoi on utilise l'alcool à 80 % qui élue partiellement le soudan G mais pas l'annato.

Ce mode opératoire simplifié est légèrement moins sensible et fin que celui

qui fait appel aux huit dissolvants mais il offre, par contre, l'avantage d'être plus simple et plus rapide.

Cette brève communication ne saurait être qu'une introduction au sujet car il est probable que les modes opératoires décrits pourront être appliqués à d'autres cas.

### Littérature

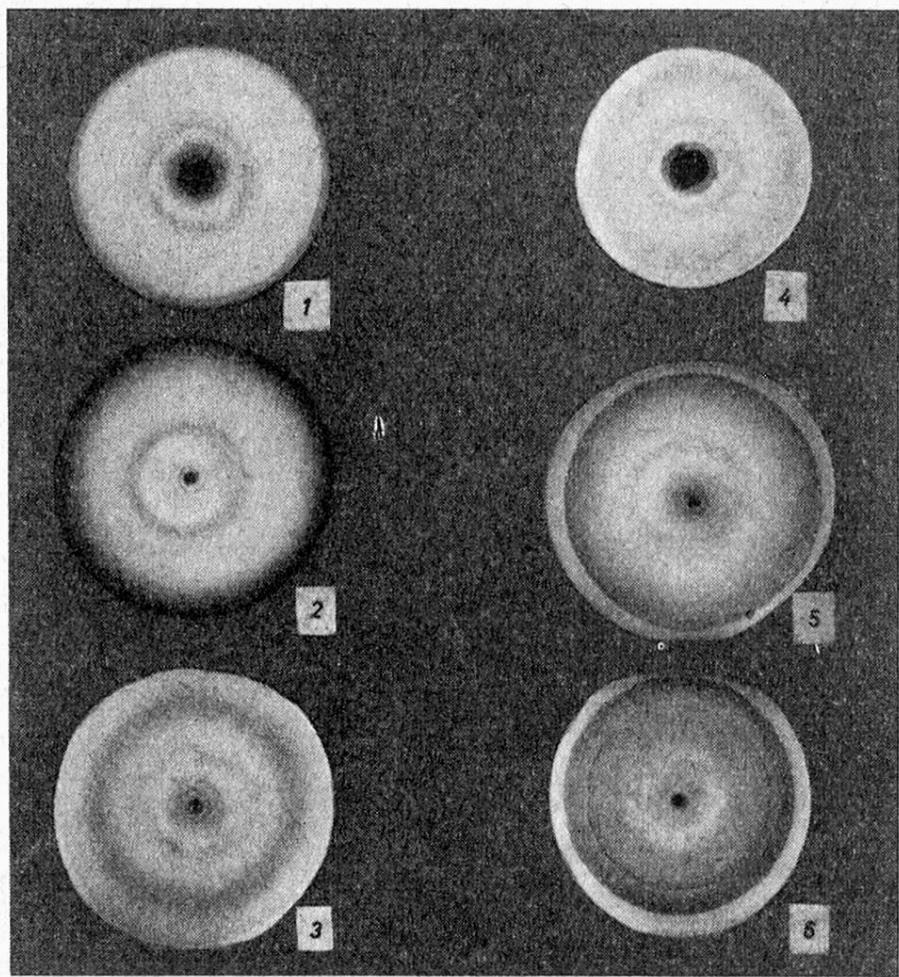
- 1) *P. Ruggli, H. Benz: Trav. chim. alim. et hyg.* **25**, 345 (1934).
- 2) *P. Ruggli, A. Stoll, O. Walker: Trav. chim. alim. et hyg.* **26**, 2, 4 (1935).
- 3) *W. Diemair, H. Janecke: Deutsche Lbm. Rundschau* **46**, 110 (1950).
- 4) *H. Thaler: Fette und Seifen* **53**, 132 (1951).
- 5) *P. B. Müller: Helv.* **26**, 1947, 1948, 1953 (1943); **27**, 404 (1944); *Trav. chim. alim. et hyg.*, **40**, 370 (1949).
- 6) *T. I. Williams: «An Introduction to Chromatography».* Londres, Blackie, 1946, p. 36—8.
- 7) *Ibid. p. 12.*

## Fixation des chromatogrammes sur disques d'alumine

Par *M. Mottier et M. Potterat*

Nous venons de décrire (voir la communication précédente) une méthode de séparation des colorants liposolubles par chromatographie sur disque d'alumine. Ces disques, malgré tous les avantages qu'ils présentent au point de vue de la chromatographie pure, sont cependant délicats et ne peuvent, de ce fait, être aisément conservés comme chromatogrammes de référence ou être utilisés comme pièces à conviction. C'est pourquoi on a cherché à les fixer, sans altérer ni le colorant ni la disposition des anneaux colorés, avec une substance capable de pénétrer toute la masse du disque et de la solidifier. Des solutions de collodium, d'acétate de polyvinyle ou de silicate de sodium n'ont pas donné satisfaction car seule la surface du disque est fixée, l'intérieur restant pulvérulent. La paraffine ordinaire a donné les meilleurs résultats. Ce traitement présente toutefois les petits inconvénients suivants:

1. La paraffine provoque quelquefois un léger développement lors de la fixation, développement suffisamment faible pour ne gêner que lorsqu'on veut maintenir sur le même anneau certains colorants non séparés (par exemple: fixation de phases intermédiaires du développement).
2. La paraffine peut être très faiblement colorée en jaune, ce qui gêne lorsqu'on se trouve précisément en présence d'un colorant jaune en faible quantité. On la décolore facilement en l'agitant à chaud avec de l'alumine (séparation par décantation) ou bien en la faisant passer, fondu, sur une colonne d'alumine chaude.
3. Certains colorants peuvent être légèrement altérés sous l'action de la chaleur; la plupart d'entre eux reprennent leur teinte primitive à froid, l'altération



### *Légende*

Les disques 1, 2 et 3 représentent l'image obtenue après développement complet de trois colorants liposolubles.

Disque 1: Annato; centre orange et petit anneau jaune, mince anneau extérieur jaune.

Disque 2: Soudan I; centre rose et petit anneau jaune, anneau extérieur orange.

Disque 3: Soudan G; centre jaune et petit anneau extérieur jaune, large anneau extérieur jaune.

Par développement complet nous entendons un développement fait avec les dissolvants suivants, dans l'ordre indiqué: pentane, éther de pétrole, tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme, éther, acétone, alcool absolu et alcool à 80 %.

Les disques 4, 5 et 6 représentent trois stades de la séparation d'un mélange de Soudan I et de Soudan G.

Disque 4: Tache initiale; centre jaune-orange et petit anneau rose.

Disque 5: Développement jusqu'à l'alcool absolu y compris; centre et petit anneau jaunes, anneau extérieur orange.

Disque 6: Développement complet; centre jaune et grand anneau jaune contre l'anneau extérieur orange.

Tous ces disques ont été fixés à la paraffine.

ne persistant que chez quelques-uns seulement. Ces différences de teinte sont rarement considérables. Il convient cependant d'y faire attention lors d'une comparaison ultérieure. Pour réduire cet inconvénient au minimum il faut travailler avec une paraffine fondant aussi bas que possible.

#### *Mode opératoire*

Chauder doucement le disque à fixer (sur une lampe électrique, p. ex.) pendant toute la durée de la fixation. Faire fondre la paraffine au bain-marie et la faire couler goutte à goutte, avec une pipette, au centre du disque jusqu'à ce qu'elle en ait atteint les bords. Laisser encore quelques minutes au chaud pour que la paraffine se répartisse uniformément dans la masse d'alumine, puis laisser refroidir.

#### *Résumé*

Les auteurs donnent une manière de fixer avec de la paraffine les chromatogrammes sur disques d'alumine.

#### *Zusammenfassung*

Obwohl die Chromatographie auf Aluminiumoxydscheiben manche Vorteile bietet, so hat sie dennoch den Nachteil, dass die genannten Scheiben sehr empfindlich gegen Erschütterungen und dgl. sind. Diesen Mangel beheben die Autoren, indem sie die Scheiben mit wenig geschmolzenem Paraffin tränken und erkalten lassen.

L'exposé du Dr *Mottier* et son matériel de démonstration soulignent une fois de plus la variété des ressources de la chromatographie dans la séparation élégante et rapide de substances autrefois difficiles à identifier parce que d'un isolement compliqué.

P. D. Dr. *H. Hostettler*, Liebefeld-Bern, spricht zu folgendem Thema:

### **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Milch und Milchprodukten** (mit Projektionen)

Der Referent explique à l'aide de belles micrographies électroniques l'état de distribution des particules de casein dans lait et produits laitiers et les changements sous l'influence de divers facteurs (ions Ca, concentration, laboratoire, etc.).

Diese Referat ist in extenso bereits in der Fachschrift «Milchwissenschaft», 1951, Seiten 351—354 und 400—402, unter dem Titel «Elektronenoptische Untersuchungen über den Feinbau der Milch» erschienen.

Dr. B. Wurzschildt, B.A.S.F. Ludwigshafen am Rhein, spricht über:

## Die Mikro-C-H-Bestimmung ohne Bleisuperoxyd

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen über Kupfersuperoxyd im Verbrennungsrohr entstehen immer in gewissem Umfange Stickoxyde. Dient die Verbrennung der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach *Dumas*, würden die sauren Stickoxyde in der Kalilauge des Mikro-Azotometers zurückgehalten und zu niedrige Stickstoff-Werte wären die Folge. Mittelständiges reduziertes Kupfer hat *F. Pregl* als fehlerfrei arbeitendes Mittel zur Zersetzung der Stickoxyde nach:  $\text{NO} + \text{Cu} = \text{CuO} + \text{N}$  erkannt. Es hat sich seit dieser Zeit in jeder Beziehung bewährt. Da die Verbrennung im Kohlensäurestrom erfolgt, findet die Oxydation des reduzierten Kupfers nur so langsam statt, dass ein solches Rohr zur Durchführung sehr vieler (zirka 200 und mehr) Stickstoff-Bestimmungen benutzt werden kann.

Bei der gemeinsamen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs nach *Liebig* würden die sauren Stickoxyde zum grössten Teil im alkalisch gefüllten Absorptionsröhren für die gebildete Kohlensäure zurückgehalten werden und dadurch zu hohe Kohlenstoffwerte bedingen. Leider kann man sich nach *Pregl* bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung des reduzierten Kupfers nicht bedienen, weil hier die Verbrennung im Luft — oder neuerdings meist im Sauerstoffstrom — durchgeführt und dabei das Kupfer von dem immer im Überschuss vorhandenen Sauerstoff sehr rasch oxydiert wird. *Pregl* benutzte deshalb das von *Kopfer* vorgeschlagene Bleisuperoxyd in besonders gereinigter Form. Es bindet zwischen 180 und 200° C Stickoxyde genügend rasch und fest als basische Bleinitrate, hat aber den Nachteil, auch Wasser und Kohlendioxyd (beides in diesem Falle zu bestimmende Reaktionsprodukte) zurückzuhalten. Richtige Werte für den Kohlenstoff und den Wasserstoff können daher nur dann erhalten werden, wenn folgende Bedingungen genau eingehalten werden:

1. Die Bleisuperoxydschicht muss bei jeder Verbrennung auf einer zwischen 180—200° C wählbaren, dann aber genau (auf  $\pm 1^\circ \text{C}$ ) geregelten Temperatur (von z. B. 185° C) gehalten werden.
2. Sie muss nach dem Ausglühen eines neu gefüllten Rohres durch die Verbrennung einer organischen Substanz mit durchschnittlichem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in ungefähr der später angewandten Einwaage entsprechenden Menge (eine genaue Wägung ist nicht erforderlich) auf den der gewählten Temperatur der Bleisuperoxydschicht entsprechenden Gehalt an Wasser und Kohlendioxyd gebracht werden.
3. Da dieser aber ausser von der Temperatur der Bleisuperoxydschicht auch noch von der Menge des zur Verbrennung und zur Spülung benutzten Sauerstoffs (Luft) abhängt, muss bei jeder Verbrennung auch die Menge Sauerstoff oder Luft praktisch gleich, d. h. es muss bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Gesamtverbrennungsdauer immer dieselbe sein.

Bei genauem und sauberem Arbeiten lassen sich diese 3 Bedingungen genügend genau einhalten, so dass die «*Pregl'sche Universalfüllung*» mit Bleisuperoxyd als Zurückhaltemittel für die Stickoxyde im Zusammenwirken mit Druckregler, Bremspfropf und Mariotte'scher Flasche eine sichere Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, auch in stickstoffhaltigen Substanzen bei einer Fehlergrenze von  $\pm 0,3\%$  darstellt.

Trotzdem muss *H. Roth* auch in seiner neuesten Auflage des *Pregl-Roth* zugeben, dass das Bleisuperoxyd das heikelste Reagens bei dieser Bestimmung ist. Viele Autoren, z. B. *J. Lindner*, *C. Weygand*, *M. Boetius* und *A. Friedrich* haben sich schon früher mit den durch das Bleisuperoxyd bedingten Fehlerquellen befasst. In den letzten Jahren wurden viele Vorschläge gemacht, das Bleisuperoxyd aus der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung auszuschalten. *R. Belcher* und *D. F. Philippes* berichten über den Ersatz des Bleidioxyds durch Absorber mit flüssiger Füllung (Kalumbichromat und Kaliumpermanganat in Schwefelsäure) zwischen Wasser- und Kohlendioxyd-Absorptionsröhren. *A. H. Corwin* schlägt Hopcalite als Trockenabsorbens für Stickoxyde bei Zimmertemperatur vor. *A. Bennet* wendet eine 180 mm lange Schicht metallischen Kupfers an Stelle des Bleidioxyds an und verbrennt zur Schonung des Kupfers im Stickstoffstrom, der vorher zur Aufnahme kleiner Mengen Sauerstoff durch Wasserstoffperoxyd geleitet und getrocknet wird. Ebenfalls im Stickstoffstrom, aber ohne kleine Mengen Sauerstoff, arbeiten zur Ausschaltung von Bleidioxyd durch reduziertes Kupfer *J. B. Niederl* und *B. Withman*. Statt mit Bleidioxyd hält *A. Dombrowski* die Stickoxyde mit Aminoazobenzol zurück. *J. Irimescu* und *Popescu* benützten dazu Kieselgel getränkt mit einer Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure. Im Luftstrom mit einer grossen Schicht metallischen Kupfers ohne Bleidioxyd verbrennt *J. Unterzaucher*. *H. Wagner* schliesslich verwendet Bleidioxyd nur bei stickstoffhaltigen Substanzen. Es befindet sich in einem leicht auswechselbaren Ansatzstück zum Verbrennungsrohr. *G. Kainz* arbeitet ebenfalls mit einer grossen Schicht von metallischem, besonders aktiviertem Kupfer. Zur Schonung der Rohrfüllung leitet er die von ihm als Verbrennungsgas benutzte Luft nur 5 Minuten lang durch das Verbrennungsrohr. *R. Belcher* und *G. Ingram* fanden, dass Mangandioxyd schon bei Zimmertemperatur als Aussenabsorbens für Stickoxyde sehr wirksam ist.

Von der Unzulänglichkeit des «*Pregl-Universalverfahrens*», hauptsächlich bei der Bestimmung des Wasserstoffs, kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man in eine Serie von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen mit einem Wasserstoffgehalt von etwa 6—9% Wasserstoff, plötzlich eine Substanz einschiebt, die sehr arm an Wasserstoff ist, z. B. Jodoform mit 0,26%, Tribromphenol mit 0,91% oder Tribromanilin mit 1,22% Wasserstoff. Diese Wasserstoffwerte fallen dann erheblich zu hoch aus, weil das Bleisuperoxyd unter diesen Umständen mehr Wasser abgibt, als bei einer «normalen» Analyse. Verbrennt man unmittelbar darnach wieder eine Substanz mit höherem Wasserstoffgehalt, so fällt diese Bestimmung naturgemäss zu niedrig aus.

Ich selbst habe durch Arbeiten, die anfangs März 1950 begonnen wurden, versucht, das Bleisperoxyd aus der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung auf folgende Weise auszuschalten:

1. *Substanzen, die Stickstoff enthalten.* Die Stickstoffbestimmung erfolgt in der üblichen Weise. Die Rohrfüllung besteht statt aus Kupferoxyd — Kupfer — Kupferoxyd aus Kupferoxyd/Silberbimsstein — Kupfer — Kupferoxyd/Silberbimsstein. Der Silberbimsstein hat die Aufgabe, Schwefel und Halogene zurückzuhalten. Zwischen den Schnabel des Verbrennungsrohres und das Mikro-Azotometer wird ein gewogenes Absorptionsröhrenchen mit Phosphorpentoxyd/Bimsstein für das gebildete Wasser geschaltet. Das Treibgas Kohlendioxyd wird vorher getrocknet. Die neue Methode liefert die Stickstoffwerte mit der üblichen, die Wasserstoffwerte mit einer grösseren Genauigkeit (meist etwa 0,1 % zu hoch). Man gelangt aber zu fast theoretischen Werten für den Wasserstoff, wenn man die kleinen Spuren Luftfeuchtigkeit, die das ausgeglühte Kupferoxyd für die bewegliche Füllung bei der Herstellung der Mischung mit der Analysensubstanz und ihrer Einfüllung in das Verbrennungsrohr aufnimmt, durch eine kleine Korrektur unter Berücksichtigung der relativen Luftfeuchtigkeit ausgleicht. Auf diese Weise wird nicht mehr wie bisher der Kohlenstoff und der Wasserstoff, sondern der Stickstoff und der Wasserstoff gemeinsam bestimmt. Es genügt hernach, in einer zweiten Verbrennung den Kohlenstoff allein zu bestimmen. Dies kann dann in derselben Apparatur mit derselben Verbrennungstechnik geschehen. Als Treibgas verwende ich in diesem Falle Stickstoff, der durch Passieren einer Waschflasche mit Wasser mit Wasserdampf beladen wird. Der Wasserdampf bewirkt eine vollständige Verbrennung auch sogenannter schwerverbrennlicher Körper. Die Verbrennung wird in geschlossenem Rohr durchgeführt, die von mir zum ersten Male für die Kohlenstoff-Bestimmung vorgeschlagen wurde. An den Schnabel des Verbrennungsrohres wird zunächst ein ungewogenes Absorptionsröhrenchen für das Wasser und anschliessend ein gewogenes Absorptionsröhrenchen für das Kohlendioxyd geschaltet. Dessen Wägung erfolgt im Stickstoffstrom.
2. *Die Substanz enthält keinen Stickstoff.* Dann kann man die übliche Apparatur ausserordentlich vereinfachen. Ich benutze dazu ein Rohr mit seitlicher Sauerstoffzuführung. Die Substanz befindet sich im Schiffchen. Die Rohrfüllung besteht lediglich aus Kupferoxyd/Silberbimssteingemisch. Als Verbrennungsofen wird derselbe Ofen wie für die neue N-H- und C-Bestimmung verwendet. Die Bremskapillare und die Mariotte'sche Flasche können in Wegfall kommen, ein Druckregler genügt. Für den beweglichen Brenner ist eine variable Vorschubgeschwindigkeit nicht mehr erforderlich. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte für den Kohlenstoff und Wasserstoff sind sehr genau.

Den interessanten Ausführungen unseres Kollegen Dr. *Wurzschmitt*, die bei allen Freunden der Mikromethoden regste Aufmerksamkeit erweckten, insbesondere bei unseren ausländischen Gästen aus Italien und Österreich, folgte angesichts der fortgeschrittenen Stunde keine Diskussion.

Erst gegen 18.45 Uhr konnte von Herrn Dr. *Jaag* die erste Sitzung abgeschlossen werden.

Gleichzeitig mit dem wachsenden wissenschaftlichen Druck unserer Tagung hatten sich am St. Galler Himmel schwere Gewitterwolken angesammelt. Es stand nicht fest, inwiefern ein direkter Zusammenhang zwischen der schwungvollen Vortragsweise unseres Kollegen Dr. *Wurzschmitt* und der Entfesselung der Naturelemente bestand. Immerhin vereinigten sich am Schluss der Sitzung Blitz und Donner, Regen und Wind, um den zahlreichen Besuchern unserer Tagung den Ausgang aus dem Universitätsgebäude zu verunmöglichen. Mancher konnte sich erst im letzten Augenblick zum offiziellen Bankett im Hotel Schiff, Multergasse, einfinden, wo unser verdienstvoller Kollege Dr. *Wieser* mit seinem ihm eigenen Lächeln, überall zugleich an- und abwesend, den Triumph seiner vorzüglichen Organisation feierte. Die gehobene Atmosphäre im prächtig angeordneten grossen Saal des Schiffes, das gute Essen, der freigebige ostschweizerische Tropfen und die Klänge des einzigartigen Appenzeller Orchesters hätten beinahe das draussen tobende Gewitter vergessen lassen, hätten nicht die atmosphärischen Entladungen dazu beigetragen, zeitweise unser Bankett zu einem romantischen «dîner aux chandelles» zu verwandeln. Dr. *Wieser* war fast ein wenig darüber enttäuscht, nicht selbst rechtzeitig an die Kerzen gedacht zu haben. Das Appenzeller Orchester hingegen, mit der Geige, dem Bass und dem Hackbrett, stellte eine Kostbarkeit dar, wie sie in derart vollkommener Eigentümlichkeit nur in diesem Lande gefunden werden kann. Die beiden Sängerinnen waren sicher sehr nett anzuschauen und ohne Zweifel angenehm anzuhören, aber die farbigen Trachten der Musikanten und die unvergleichliche Originalität ihrer Appenzeller Gesichter hätten sogar Pieter Breughel den Älteren eifersüchtig gemacht.

Dr. *Jaag* erfasste die Gelegenheit, alle Ehren- und eingeladenen Gäste freundlich zu begrüssen und allen denen, insbesondere Dr. *Wieser*, die zum Erfolg dieser Tagung beigetragen haben, seinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Kein Wunder, dass die Schlusstunde für manchen viel zu früh kam. Je nach Affinität polymerisierten sich die Schlaffestesten unserer Mitglieder zu Makrogebilden, die sich erst gegen Morgen wieder in ihre Einzelemente verteilten.

Der Aktuar: *A. Jaton*

## 2. Sitzung

Samstag, den 8. September 1951, 08.00 Uhr  
in der Aula der Handels-Hochschule St.Gallen

2e conférence principale par M. G. Py, Heerbrugg, sur:

### Le contraste de phase en microscopie (avec film et démonstration)

Le contraste de phase est une nouvelle méthode d'observation microscopique découverte en 1934 par le physicien hollandais Zernike. C'est un méthode purement optique, qui améliore généralement les conditions d'observation des préparations microscopiques faiblement contrastées. L'emploi de cette nouvelle méthode est spécialement indiqué lorsqu'on ne peut pas colorer l'objet étudié, sans risquer de le modifier. C'est la méthode idéale pour l'observation des organismes vivants, détruits par l'emploi des colorants.

Pour exposer la façon dont se forme une image en contraste de phase, nous ne considérons que l'aspect ondulatoire de la lumière, en l'assimilant à une onde sinusoïdale, dont l'amplitude en chaque instant est représentée par la projection verticale d'un vecteur  $\overline{OM}_1$  tournant autour du centre O avec une vitesse uniforme  $\omega$ . Après un temps  $t$  le vecteur aura parcouru un angle  $\omega t$ , la projection verticale  $I_1$  sur l'axe OY a pour valeur:

$$I_1 = \overline{OM}_1 \sin \omega t \quad (1)$$

Si un second vecteur  $\overline{OM}_2$  tourne autour du même centre O avec la même vitesse  $\omega$  (donc un rayon de même fréquence et par suite de même couleur) mais avec un certain retard  $\varphi$  sur le premier vecteur, sa projection  $I_2$  sur l'axe OY a pour valeur:

$$I_2 = \overline{OM}_2 \sin (\omega t - \varphi) \quad (2)$$

Les ordonnées  $I_1$  et  $I_2$  représentent en chaque instant l'intensité du rayon lumineux. La longueur d'onde est représentée par la valeur  $\lambda$ , elle correspond à une rotation complète du vecteur  $\overline{OM}$  autour du centre O. La longueur d'onde dans le vide, des rayons lumineux visibles à l'œil varie de  $0,4 \mu$  à  $0,75 \mu$ , dans la partie rouge du spectre. Le nombre d'ondes produites par seconde est désigné sous le nom de fréquence  $\nu$  (nu).

La longueur d'onde,  $\lambda$  la fréquence  $\nu$ , et la vitesse de propagation  $c$  de la lumière dans le vide sont liés par la formule:

$$c = \lambda \nu \quad (3)$$

avec  $c = 300\,000$  Km/sec.

Si au lieu de se propager dans le vide, la lumière se propage dans un milieu dont l'indice de réfraction  $n = \frac{c}{v}$  (4)

$v$  = vitesse de la lumière dans le milieu dense.

on constate que la fréquence restant la même, la longueur d'onde du rayon lumineux se trouve réduite dans le rapport de  $\frac{1}{n}$ . En effet, il suffit d'écrire la formule (4) sous la forme

$$v = \frac{c}{n}$$

et remplacer  $c$  par sa valeur donnée par l'équation (3) pour obtenir:

$$v = \frac{\lambda}{n} \nu \quad (5)$$

Le décalage  $\varphi$  entre les deux vecteurs  $I_1$  et  $I_2$  est désigné sous le nom de phase. Le croquis ci dessous, montre qu'il est possible ainsi de modifier la phase d'un rayon lumineux en plaçant sur son trajet un milieu plus ou moins réfringent (figure 1).

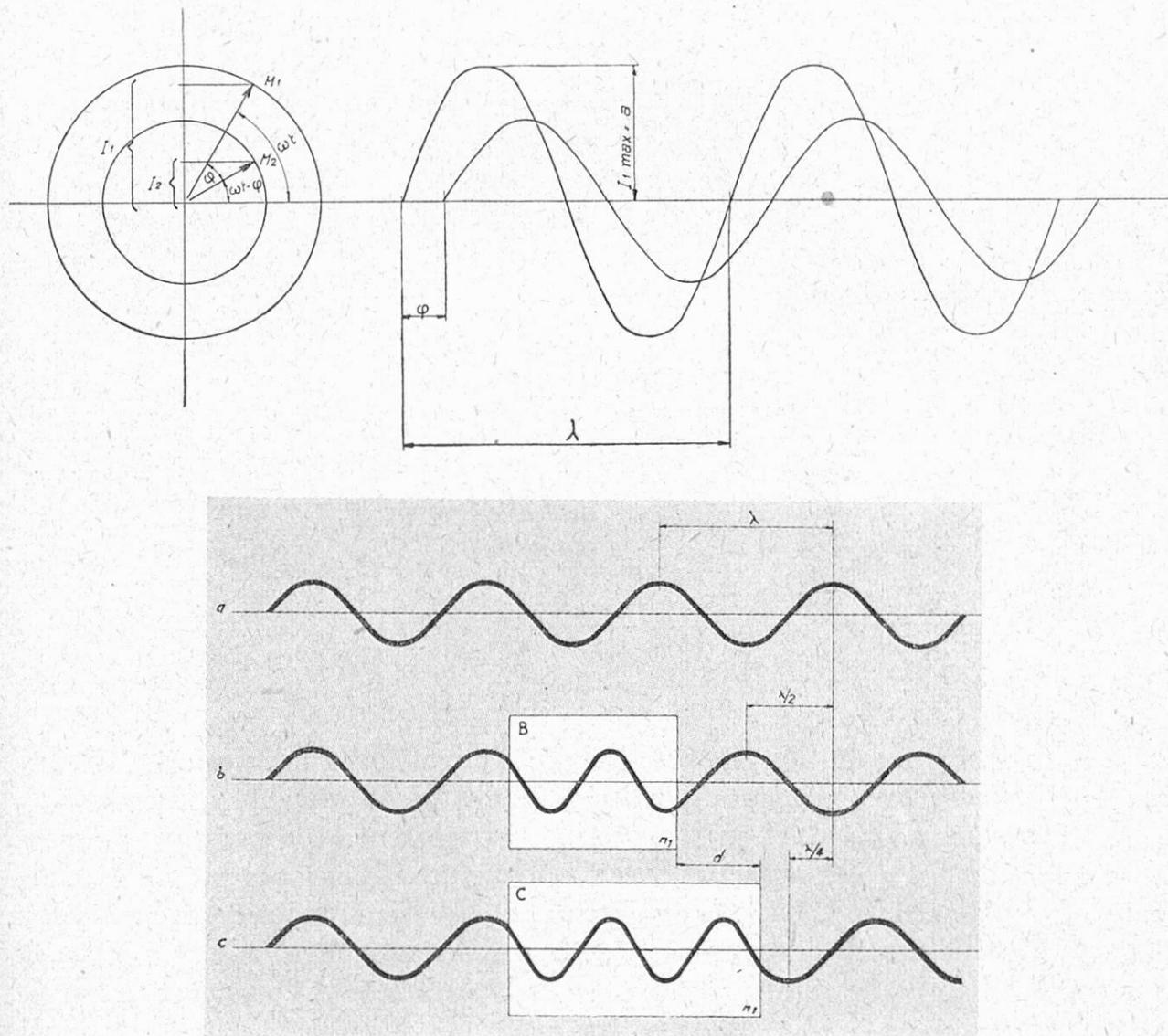
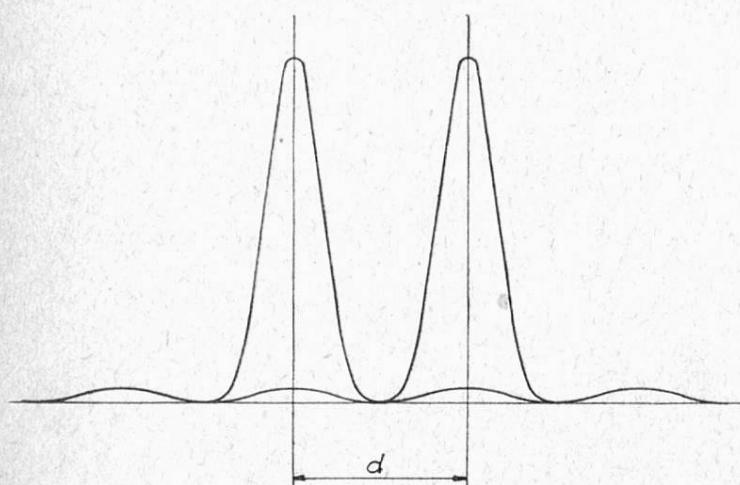


Fig. 1

Remarquons que l'œil humain est sensible aux variations d'amplitude de l'onde lumineuse, qui se traduisent par les variations d'insenité, mais il est insensible aux variations de phase. La méthode du contraste de phase consiste à transformer en variations d'amplitude sensibles à l'œil, les variations de phase dues aux variations de structure de la préparation.

L'expérience et la théorie montrent que même pour un système optique qui serait parfaitement corrigé de toutes les aberrations, la nature ondulatoire de la lumière fixe une limite à ce qu'on désigne sous le nom de pouvoir séparateur. Nous savons que l'un point lumineux «sans dimensions» un instrument d'optique donne une tache dont la diamètre est d'autant plus petit que l'angle d'ouverture de l'instrument est plus grand. La répartition de la lumière à l'intérieur de cette tache n'est pas constante, mais elle varie comme le montre le croquis ci-contre (figure 2). Le diamètre de cette tache à l'ordonnée moyenne est donné par:



$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin u} \quad (6)$$

$\lambda$  = longueur d'onde de la lumière  
valeur moyenne admise 0,55 u.

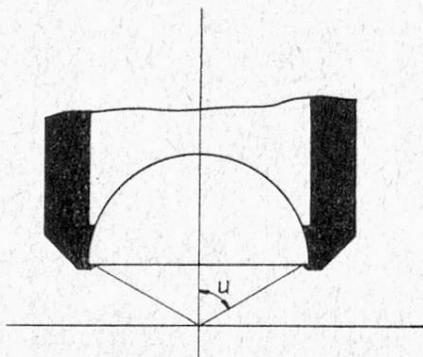
$u$  = demi angle d'ouverture de l'objectif.

$n$  = indice de réfraction.

Pour observations dans l'air,  $n = 1$ .

Pour observations dans l'huile  $n = 1,515$ .

Fig. 2



Le produit  $n \sin u$  est désigné sous le nom d'ouverture numérique de l'objectif. Tous les objectifs microscopiques modernes, en plus du nom du constructeur et du grossissement pour lequel ils sont construits, portent l'indication de l'ouverture numérique. Pour les objectifs à sec, l'ouverture numérique est toujours inférieure à 1; elle atteint 1,3 à 1,4 pour les plus forts objectifs à immersion. Si deux points de la structure observée sont situés à une distance  $d$  inférieure à la valeur de la formule (6) ils ne sont plus séparés, et apparaissent à l'observateur comme une seule tache.

Pour une série d'objectifs grossissant:	7 x	20 x	40 x	85 x
Dont les ouvertures numériques sont:	0,20	0,45	0,66	1,25
Le plus faible intervalle observable est:	1,4 $\mu$	0,6 $\mu$	0,4 $\mu$	0,2 $\mu$

Pour qu'un détail de structure soit visible, il ne suffit pas qu'il satisfasse à la condition ci-dessus énoncée du pouvoir séparateur, mais il doit encore présenter un contraste minimum avec le fond sur lequel il se détache. L'expérience montre que ce contraste doit être au moins

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1} \geq 0,02 \quad (7)$$

en désignant par: I<sub>1</sub> l'intensité d'éclairement du détail  
I<sub>2</sub> l'intensité d'éclairement du fond.

## Préparation d'amplitude

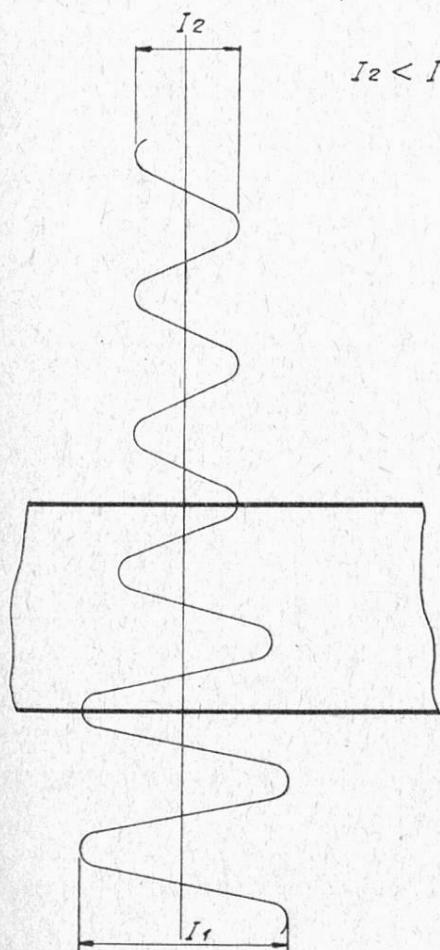


Fig. 3a

## Préparation de phase

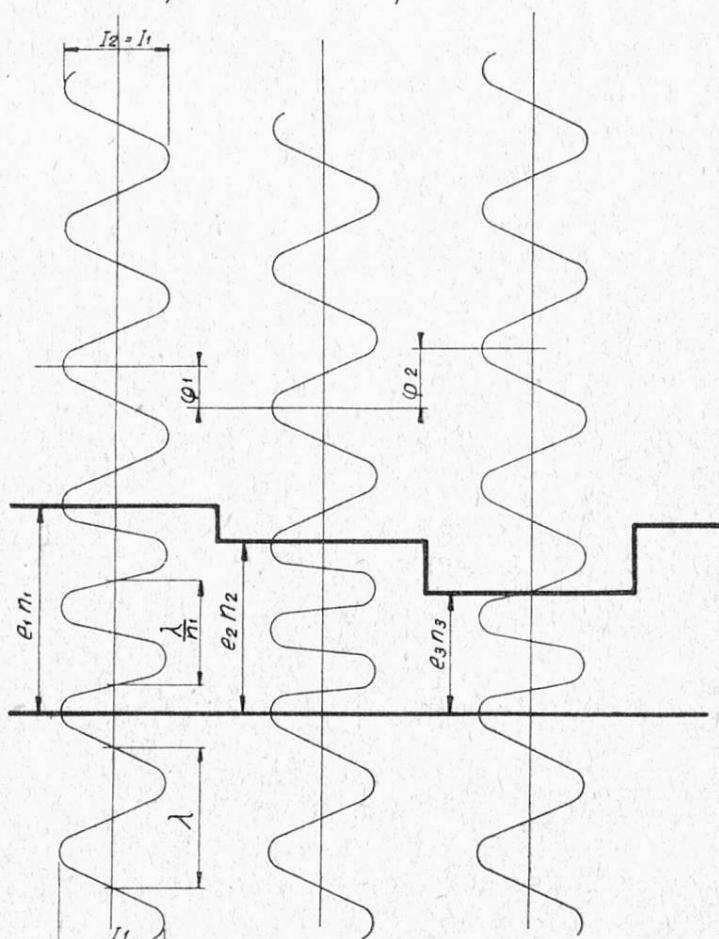


Fig. 3b

Le chemin optique d'un rayon lumineux, est égal produit du chemin géométrique multiplié par l'indice de réfraction des couches traversées. C'est le principe de Fermat qui est à la base du calcul des combinaisons optiques. Une préparation microscopique est un milieu dans lequel l'épaisseur et l'indice de réfraction varient. Elle peut donc être schématisée selon la figure 3 b. A condition que l'on ait:

$$e_1 \ n_1 \neq e_2 \ n_2 \neq e_3 \ n_3 \neq e_n \ n_n \neq \dots$$

les rayons s'il sont en concordance de phase avant la préparation, auront entre eux après l'avoir traversé, des décalages  $\varphi_1 \ \varphi_2 \ \varphi_3 \ \varphi_n$

Ces décalages de phase  $\varphi$  sont liés à la longueur d'onde par la relation:

$$\varphi = \frac{2 \pi \delta}{\lambda}$$

ou  $\delta$  correspond aux variations de chemins optique

$$\begin{aligned}\delta_1 &= e_1 \ n_1 - e_2 \ n_2 \\ \delta_2 &= n_2 \ n_2 - e_3 \ n_3 \\ \delta_3 &= e_3 \ n_3 - e_4 \ n_4\end{aligned}$$

Une préparation microscopique qui satisfait aux conditions de l'équation ci-dessus est désignée sous le nom de *préparation de phase*, du fait que ce sont les différences de phase de la lumière qui transmettent les détails de la structure.

Aucune préparation microscopique n'est seulement préparation d'amplitude ou préparation de phase, mais elles sont toutes l'une et l'autre dans des proportions variables. Dans le microscope ordinaire, les contrastes observés sont dus à l'aspect de la préparation prise comme préparation d'amplitude seulement, tandis que dans le microscope à contraste de phase, les deux effets de préparation d'amplitude et de préparation de phase s'additionnent pour former les contrastes.

La formation d'une image dans le microscope n'est pas due seulement à une image que l'on pourrait qualifier de géométrique, obtenue selon les lois de l'optique élémentaire. A cette image dite géométrique, il faut ajouter les images de diffraction dues au fait que tout point de la structure éclairé par la source, devient lui-même source de lumière qu'il diffracte dans toutes les directions comme le fait un grain de poussière placé dans un faisceau de rayons parallèles. Une partie de ces rayons diffractés pénètrent dans l'objectif et participent à la formation de l'image. Nous savons que plus le nombre d'images de diffraction est élevée, meilleure est la restitution de l'objet. Cette dernière considération conduit à construire des objectifs de grande ouverture afin de recueillir la plus grande partie possible de lumière diffractée, ce qui a pour effet:

1. de réduire le diamètre de la tache de diffraction et d'augmenter ainsi le pouvoir séparateur.
2. d'augmenter la luminosité du système.

Le dessin (figure 4) présente les faits qui viennent d'être ennoncés.

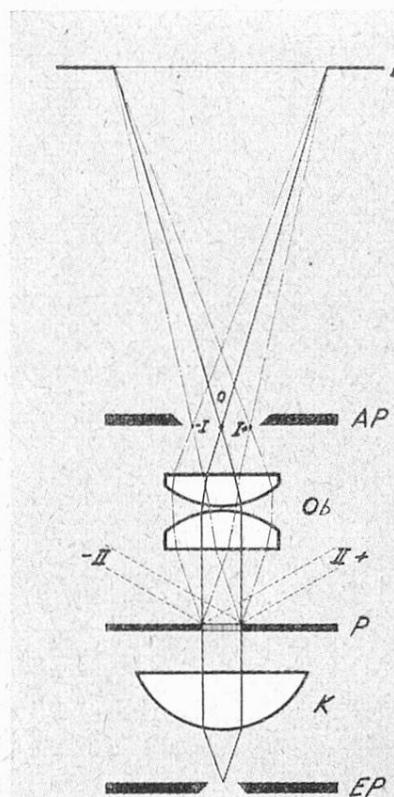


Fig. 4

EP = diaphragme d'ouverture  
 K = condensateur  
 P = préparation  
 Ob = objectif  
 AP = pupille de sortie de l'objectif  
 B = plan image

Supposons pour commencer que la préparation placée dans le plan P n'y soit pas. La lumière va pénétrer dans l'objectif, et formera à sa sortie dans le plan focal une image du diaphragme d'entrée, dans laquelle la répartition de la lumière est donnée par la courbe (1) de la figure 5 avec un maximum central fortement éclairé entouré d'anneaux alternativement clairs et foncés.

Introduisons maintenant une préparation dans le plan P. Cette préparation est supposée formée de traits parallèles provoquant sur la lumière des différences de marches & comme nous l'avons déjà vu. œ

Cette lumière diffractée par l'objet s'étale de part et d'autre du centre pour lequel l'intensité de la lumière transmise est maximum. Mais la répartition de la lumière diffractée selon la courbe (2) est influencée par la maille du réseau observé; ce dernier maximum présente avec celui de la lumière directement transmise, un décalage de phase de  $\frac{\lambda}{4}$  ou  $\frac{\pi}{2}$ . Pour un point P (x y) du plan image B (figure 4) l'état ondulatoire est donné par l'équation:

$$f(x, y) = m + [(\cos \varphi - m) + i \sin \varphi]$$

terme du à l'onde courbe (2) terme du  
directe transmise à la lumière diffractée

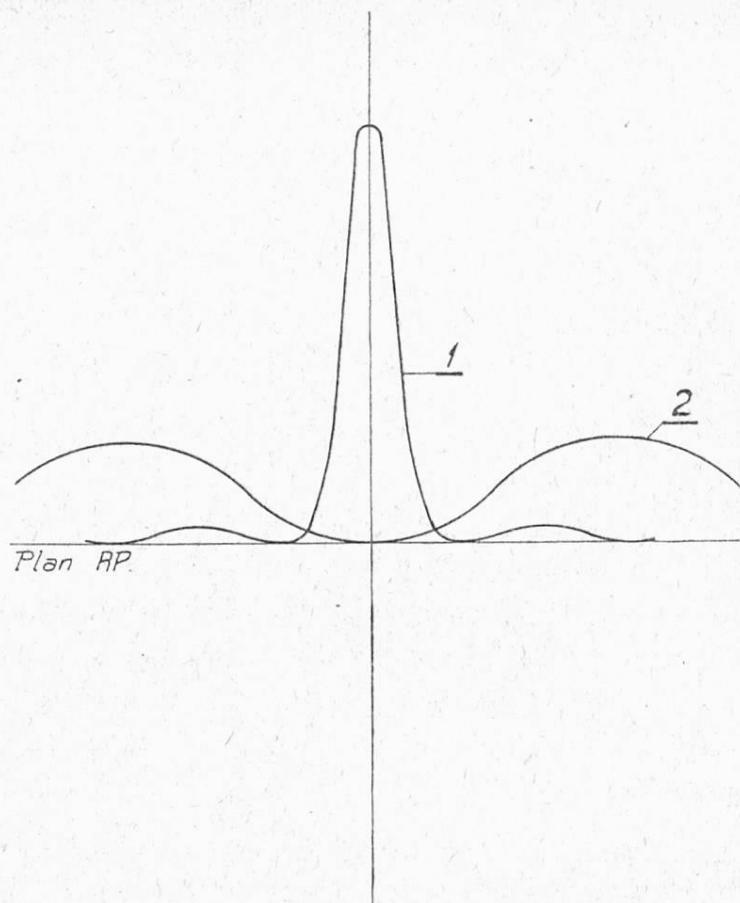


Fig. 5

Les variations de phase  $\varphi$  dues aux variations de structure de l'objet observé sont toujours petites, et par conséquent  $\cos \varphi$  est voisin de 1, et  $\sin \varphi$  peut être confondu avec  $\varphi$ . L'équation ci-dessus se simplifie et peut être mise sous la forme:

$$f(xy) = 1 + i\varphi$$

un décalage de phase de  $\frac{\pi}{2}$  revient à multiplier par  $-i$  le facteur dû à la lumière diffractée, et l'équation devient alors:

$$f(xy) = 1 + \varphi$$

l'intensité  $I = f^2(xy)$  devient, en développant et en se bornant aux deux premiers termes de la série

$$I = 1 + 2\varphi$$

$$\text{ou: } I = 1 - 2\varphi$$

selon qu'on décale de  $\mp \frac{\pi}{2}$

Nous voyons que le décalage de phase de  $\frac{\pi}{2}$  donne naissance dans le plan image, à un effet qui est une fonction de l'angle de décalage  $\varphi$ . Monsieur Françon, Professeur à l'Institut d'optique à Paris, donne de ces faits une interprétation graphique (figure 6). Il considère un vecteur  $\overline{OM}$  représentant l'amplitude du

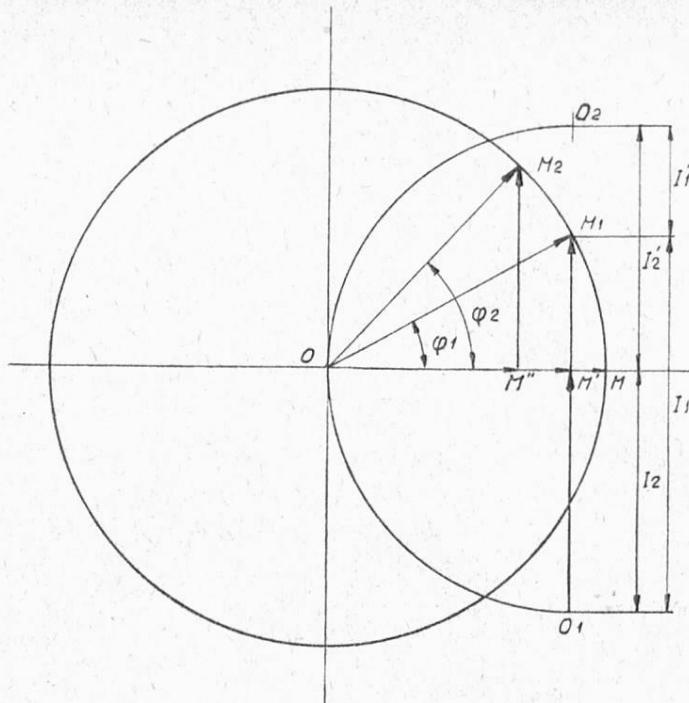


Fig. 6

rayon lumineux traversant la préparation. Si cette dernière agit seulement comme préparation d'amplitude, le vecteur prendra les longueurs  $\overline{OM'}$ ,  $\overline{OM''}$ . Une variation de phase  $\varphi$  provoque une rotation  $\varphi$  autour du centre O, et l'extrémité M vient en  $M_1$ ,  $M_2$  . . . etc.

$$I = \overline{OM}^2 = \overline{OM'}^2 + \overline{M'M_1}^2$$

le vecteur  $MM_1$  représente la phase  $\varphi$  et  $\overline{OM} = 1$ . En développant et, en se bornant aux deux premiers termes de la série on obtient comme ci dessus:

$$I = J + 2 \varphi$$

Si nous opérons un décalage de phase de  $\pm \frac{\pi}{2}$  le centre O peut occuper les positions  $O_1$  ou  $O_2$  et le contraste peut dès lors s'exprimer selon la formule du début

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1} = 2 \varphi \geq 0,02$$

ou  $I_1$  vaut  $OM'$   
 $I_2$  vaut  $M'M_1$

Si en plus du décalage de phase, on opère une absorption partielle sur l'intensité du vecteur  $I_1$  on peut modifier le rapport ci-dessus, et par suite le contraste final.

Le contraste peut être positif ou négatif, selon le sens du décalage opéré si le centre O est amené en  $O_1$  le contraste est dit positif, les deux vecteurs  $I_1$  et  $I_2$  s'ajoutent. Si au contraire le centre O est déplacé en  $O_2$  le vecteur  $I_2$  se retranche du vecteur  $I_1$  les contrastes sont inversés, le contraste de phase est dit négatif.

Dans le microscope à contraste de phase le décalage de phase est obtenu en général par une fine couche de matière réfringeante déposée par vaporisation sous vide sur une plaque de verre plan parallèle placée dans le plan de la pupille de sortie de l'objectif, ou directement sur une lentille. Cette couche a la forme d'un anneau reproduisant et se superposant exactement à l'image du diaphragme d'entrée. Le centre opaque du diaphragme est destiné à masquer le maximum central de la lumière transmise, mais ses dimensions sont telles que l'objet paraît éclairé en fond clair.

Les dispositifs à contraste de phase comportent un condensateur de phase spécial et les objets correspondants qui peuvent en général se monter sur un statif de microscope ordinaire. Il est important pour obtenir un bon rendement de l'optique de phase, que la couronne déphasante soit exactement centrée sur le diaphragme d'entrée du condensateur (figure 7).

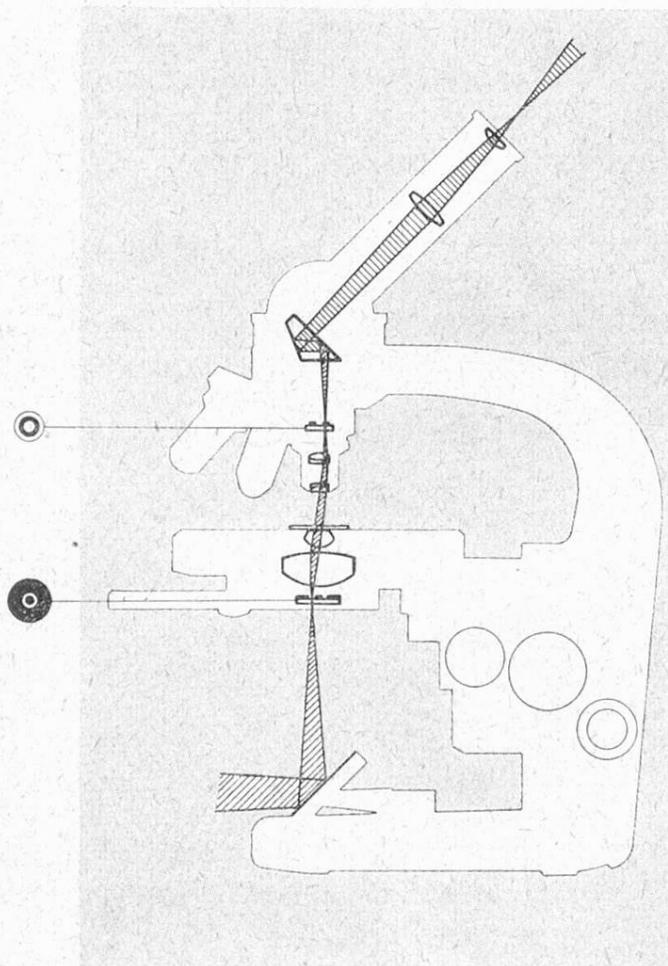
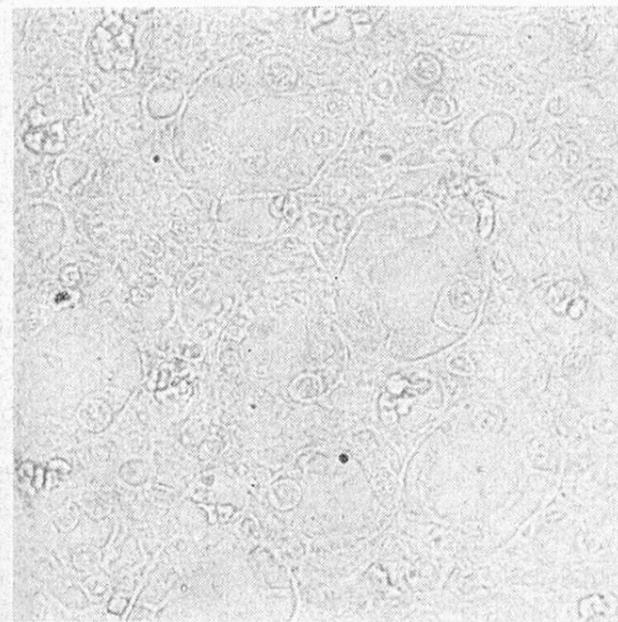
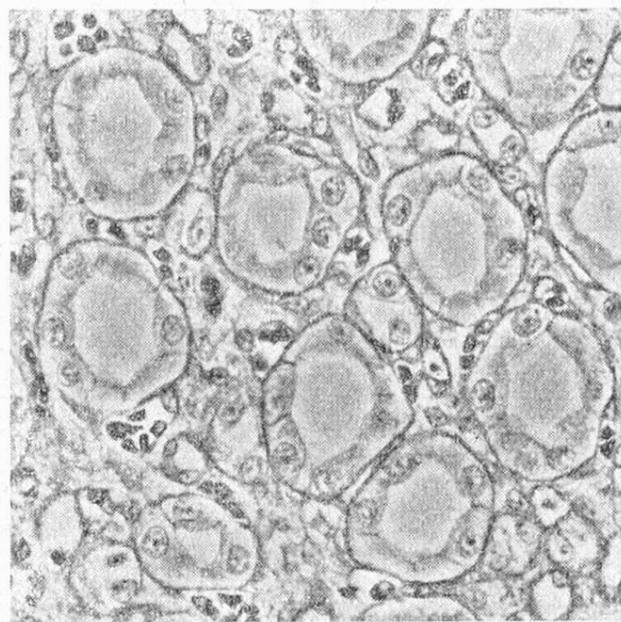


Fig. 7

A titre de comparaison les photographiques ci-dessous montrent des préparations non colorées prises avec et sans contraste de phase.



a) Sans contraste de phase



b) Avec contraste de phase

Coupe de rein de chat non colorée

Objectifs Wild 20 x  
Oculaire Wild Phot. 10 x

Photos Wild Heerbrugg

L'exposé du distingué physicien de la Maison Wild S.A., sur les bases physiques et mathématiques du microscope à contrastes de phases ainsi que sur les réalisations techniques auxquelles elles ont donné lieu, ont laissé chez les nombreux auditeurs présents une impression durable. Le film présenté par M. H. Traber sur le développement et la vie du *Trichomonas fœtus* est un véritable chef-d'œuvre.

Les participants saisissent l'occasion de 10 minutes de détente pour visiter les expositions d'appareils des Maisons Wild S.A., Heerbrugg, et Metrohm A.G., Herisau, auxquelles le Dr Wieser avait fait mettre à disposition le hall et une salle adjacente. Expositions certes très démonstratives d'industries nouvelles, en plein essor et dont nous savons en tout premier lieu apprécier le produit.

Unter dem Präsidium von Dr. F. Achermann eröffnet Hans Sulser, EGA Bern, die Folge der Kurzreferate über:

## **Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme**

Dieses Referat ist in extenso bereits in den Mitteilungen Heft 4, 1951, erschienen.

Dr. H. Kramer, Galactina Belp, berichtet über seine gemeinsame Arbeit mit Dr. E. Hirt:

### **Der Diastasegehalt in Malzextrakten**

Sehr geehrter Herr Präsident!

Sehr geehrte Damen und Herren!

In einer kürzlich erschienenen zusammenfassenden Arbeit über Amylasen schreibt K. H. Meyer<sup>1)</sup>: «Somit lässt es sich nicht von vornherein sagen, wie der Stärkeabbau in den technischen Ansätzen verläuft, z. B. beim Mälzen.» In diesem Sinne sollen unsere Untersuchungen einen Beitrag aus der angewandten Chemie darstellen. Unser Analysenmaterial wurde durch Probeentnahmen im technischen Verfahren erhoben.

Laut Nachtrag zum Kapitel «Diätetische Nährmittel» des Schweiz. Lebensmittelbuches 4. Auflage versteht man unter *Malzextrakten* die durch enzymatischen Abbau in wasserlösliche Form übergeführten, von den unlöslichen Bestandteilen durch Extraktion («Abläutern») abgetrennten Anteile des gemälzten Gerstenkornes, welche bei *niedriger Temperatur schonend* zur dickflüssigen Konsistenz eingedampft worden sind und eine erhebliche diastatische (amyloytische) Wirkung aufweisen. Die *diastatische Kraft* reiner, *im Vakuum sorgfältig eingedampfter* Malzextrakte beträgt in der Regel 40—80 LMB-Einheiten. Eine zu niedrige Zahl deutet auf unsorgfältiges Eindampfen — Überhitzen — zu lange Lagerung — oder Verfälschung hin.

In der Beurteilung der Malzextrakte wird somit der diastatischen Kraft ganz besondere Bedeutung zugemessen, und ein zu niedriger Diastasegehalt wird in erster Linie auf unsorgfältiges Eindampfen, verbunden mit Überhitzung, zurückgeführt, sofern nicht zu lange Lagerung oder Verfälschung in Betracht fallen. Wir liessen uns bei unseren Untersuchungen ebenfalls von dieser Annahme leiten und prüften zuerst die Eindampfverhältnisse, das heisst das Verdampfersystem, das verwendete Material und die physikalischen Daten wie Druck und Temperatur. Nachdem durch zweckmässiges Eindampfen in einer modernen Apparatur aus rostfreiem Stahl für die beiden ersten Punkte günstige Voraussetzungen gegeben waren, versuchten wir bei technisch niedrigen Temperaturen zu kon-

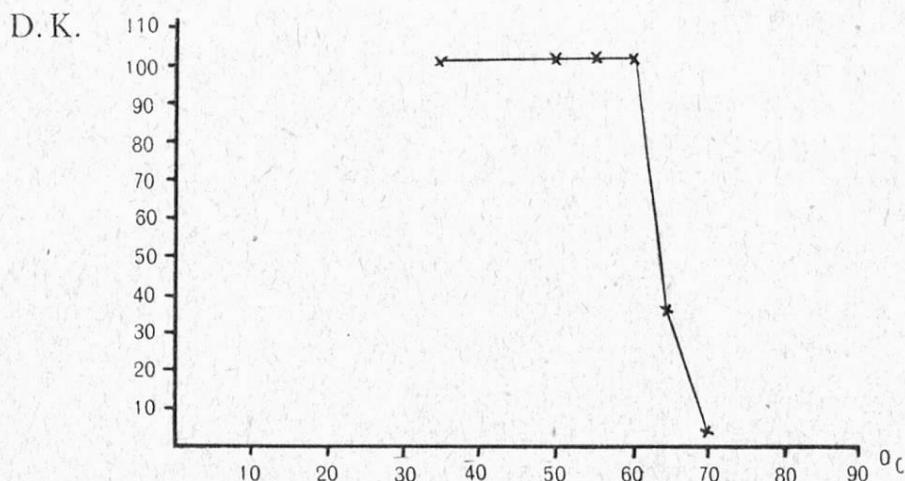
zentrieren. Wir mussten aber feststellen, dass selbst bei einer Eindampftemperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  der Extrakt stets noch diastasearm blieb. Die Ursache der Diastaseverluste musste somit bereits beim enzymatischen Abbau, also beim Maischprozess gesucht werden. Wir kommen daher auf diesen fermentativen Abbau der Stärke zu sprechen.

Die Nahrungsmittelindustrie hat ihre Verfahren zur Gewinnung von Malzextrakten weitgehend nach den Erfahrungen der längst technisch und wissenschaftlich auf hohem Stande arbeitenden Brauereiindustrie entwickelt. Es geht in beiden Industrien darum, die Stärke des Gerstenkornes möglichst quantitativ in Maltose überzuführen, um dann diese entweder zu Malzextrakt zu konzentrieren oder durch einen weiteren enzymatischen Vorgang in Äthylalkohol überzuführen.

Wir bestimmten nun im Verlaufe des Maischprozesses die D. K., um deren Temperaturabhängigkeit zu ermitteln. Solche Untersuchungen sind schon verschiedentlich von Brauereiseite unternommen worden, ohne dass aber durchwegs übereinstimmende Resultate gefunden worden wären. Es war daher gegeben, auch nach der Methode des LMB das Verhalten der Diastase festzulegen. Wir sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Die D. K. von  $40^{\circ}$  an aufwärts bestimmt, bleibt praktisch konstant bis zu  $60^{\circ}\text{C}$  und beginnt von hier an rasch abzufallen, um bereits bei  $70^{\circ}\text{C}$  Werte gegen Null zu erreichen. (Vgl. Figur 1.)

Temperaturabhängigkeit der D. K.

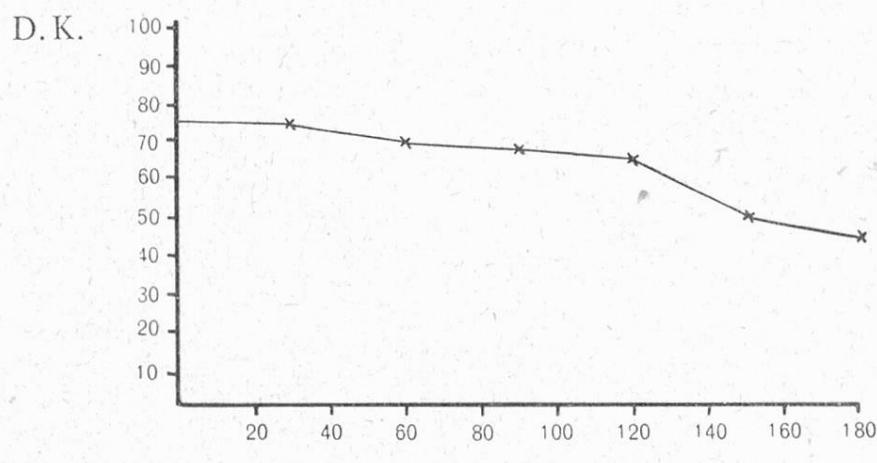


Figur 1

Daraus sollte für die Praxis gefolgt werden, den fermentativen Abbau der Stärke unterhalb  $60^{\circ}\text{C}$  durchzuführen, was sich mit den bisherigen Verfahren zur Gewinnung von *Malzextrakten für Nährzwecke* nicht deckt. Wir haben daher Versuche angestellt, um zu ermitteln, wie weit der Maischprozess unterhalb  $60^{\circ}\text{C}$  befriedigend durchgeführt werden kann. Es hat sich aber herausgestellt, dass selbst bei zwei- bis dreifacher Verlängerung der fermentativen Einwirkungszeit

immer noch erhebliche Mengen unangegriffener Stärke vorhanden sind und die D. K. nun ebenfalls als Folge der verlängerten Reaktionszeit abzunehmen beginnt. (Vgl. Figur 2.)

Verhalten der D. K. bei 58° C



Figur 2

Erst bei Temperaturen oberhalb 60° C wird alle Stärke quantitativ aufgespalten, so dass mit der Jodprobe keine Blaufärbung mehr auftritt. Die optimalen Temperaturen zur Erhaltung der D. K. decken sich somit nicht mit denjenigen eines quantitativen Stärkeabbaues.

Wie ist das zu erklären?

Wir wissen, dass der enzymatische Stärkeabbau im Falle des Gerstenmalzes gleichzeitig durch deren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase erfolgt. Die  $\alpha$ -Amylase, auch Dextrinogenamylase genannt, spaltet die Stärkemoleküle in grosse Teilstücke; sie ist verantwortlich für die Verflüssigung der Stärke sowie die Dextrinbildung und führt daher relativ rasch zum Verschwinden der Blaufärbung der Stärke mit Jod; sie bildet aber in der gleichen Zeiteinheit 6mal weniger Maltose als die  $\beta$ -Amylase<sup>2)</sup>.

Die  $\beta$ -Amylase ist die sogenannte Saccharogenamylase, sie spaltet am Stärkemolekül gleichsam wie ein Mikrotom ein Maltosemolekül nach dem andern ab. Die Grösse der Stärkemoleküle nimmt daher nur langsam ab und die Blaufärbung mit Jod bleibt lange bestehen.

Es ist nun wichtig zu wissen, dass die optimale Temperatur für die  $\alpha$ -Amylase oberhalb 60° C liegt, also bei Temperaturen, bei welchen die  $\beta$ -Amylase weitgehend zerstört wird. Auf Grund der verschiedenen Temperaturempfindlichkeit lässt sich die  $\alpha$ -Amylase durch 15 Minuten langes Erwärmen im Wasserbad bei 70° C von der  $\beta$ -Amylase trennen. Die  $\beta$ -Amylase dagegen wird von der  $\alpha$ -Amylase durch Ansäuern auf pH 3,3 und 15 minutiges Stehenlassen bei 0° C getrennt<sup>3)</sup>.

Um nun im Falle der Herstellung von Malzextrakt den Stärkeabbau in einer den technischen Begebenheiten angemessenen Zeit bewerstelligen zu können, ist es unbedingt notwendig, dass die  $\alpha$ -Amylase voll zur Geltung kommt und somit

der Maischprozess bei Temperaturen oberhalb 60° C zu Ende geführt wird. Dadurch nimmt natürlich die D. K., wie sie nach dem LMB bestimmt wird, ganz erheblich ab. Aber zu dieser Methode ist doch grundsätzlich zu erwähnen, dass sie nur die gebildete Maltose bestimmt, also weitgehend nur die Wirkung der  $\beta$ -Amylase erfasst, während die  $\alpha$ -Amylase in ihrer Stärkeverflüssigenden und dextrinbildenden Wirkung überhaupt nicht mitbestimmt wird. Die Bestimmung der D. K. nach LMB ist also vom ferment-chemischen Geschehen aus beurteilt keine quantitative Methode.

Nun noch zur Frage der Qualität der Malzextrakte:

Arbeitet man zur Erhaltung einer hohen D. K. bei Temperaturen unterhalb 60° C, so erhält man auf Grund des unvollständigen Stärkeabbaues einen trüben Malzextrakt von rohem Geschmack und gelbgrauer Farbe. Wird dagegen der Maischprozess bei Temperaturen oberhalb 60° C zu Ende geführt, so entsteht dabei ein nahezu klarer, schmackhafter, goldgelber Malzextrakt. Die Erhaltung der D. K. ist also auch mit qualitativen Einbussen verbunden. Fragen wir uns nun noch, welche Bedeutung denn eigentlich in *flüssigen Malzextrakten für Nährzwecke* dem Gehalte an Diastase zukommen soll, so wissen wir ja, dass zur Assimilation der Maltose ihre Spaltung in Traubenzucker notwendig ist, eine Umsetzung, die aber nicht mehr durch Diastase, sondern durch Maltase vollzogen wird.

Wir kommen auf Grund dieser Ausführungen zum Schluss, dass die Diastasezahlen, wie sie in den Beurteilungsgrundsätzen des Nachtrages zum Schweiz. Lebensmittelbuch für *flüssige Malzextrakte zu Nährzwecken* vorgesehen sind, nicht als integrierender Bestandteil derselben aufgefasst werden können und demzufolge zu revidieren sind.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> K. H. Meyer: Angew. Chem. **63**, 153 (1951).
- <sup>2)</sup> P. Bernfeld und M. Fuld: Helv. Chim. Acta **31**, 1423 (1948).
- <sup>3)</sup> H. Lüers: «Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei», S. 157, Verlag Hans Carl, Nürnberg 1950.

Antwort an Herrn Dr. Pritzker: Da die Galactina & Biomalz AG zur Ausarbeitung des Kapitels über Malzextrakte nicht beigezogen worden ist, sahen wir uns veranlasst, unsere Erfahrungen an dieser Stelle mitzuteilen.

Antwort an Herrn Dr. Wyler: Die Bestimmung der D. K. nach dem LMB mag eine für den Analytiker elegante Methode sein, es führt aber zu weit, wenn einer solchen Methode zuliebe eine bewährte Verfahrenstechnik ohne zwingende Notwendigkeit aufgegeben werden soll.

Antwort an Herrn Dr. Rauch: Wir haben ja gerade gezeigt, dass hohe Diastasezahlen keinesfalls mit einer hochstehenden Qualität gleichzusetzen sind. Im übrigen finden wir die für Malzextrakte für Nährzwecke angesetzten

Diastasezahlen von 40—80 LMB-Einheiten viel zu hoch, vor allem im Vergleich mit Diastasemalzen, für die nur 50—150 LMB-Einheiten verlangt werden. Ein Nährmittelextrakt mit 50—80 LMB-Einheiten ist daher gleichzeitig auch schon ein Diastasemalz.

Kurzreferat von Dr. F. Zehender, Zürich:

## Über die Ozonbestimmung bei der Trinkwasseruntersuchung

In neuester Zeit sind in der Schweiz an einigen Orten in Trinkwasserversorgungen Ozonanlagen zur Wasserentkeimung eingerichtet worden. Zur Beurteilung und Überwachung der Anlagen ist eine leicht ausführbare, zuverlässige Analysenmethode unbedingt erforderlich. In erster Linie benötigen wir eine Methode zur Bestimmung des Ozongehaltes im behandelten Wasser. In selteneren Fällen ist auch die Ozonkonzentration des zur Anwendung gelangenden Ozon-Luftgemisches von Interesse. Das Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Ausgabe 1937 (SLB) enthält keine Vorschrift zur Bestimmung des Ozons im Trinkwasser. Es soll deshalb im folgenden ein kurzer Überblick über die bei der Wasseruntersuchung angewandten Methoden gegeben und zudem über eigene Erfahrungen berichtet werden. Leider ist es zur Zeit noch nicht möglich, über das vielseitige Thema abschliessend zu berichten.

Die Hauptforderung an eine Bestimmungsmethode zur Ermittlung des Ozongehaltes des behandelten Wassers ist: Die Analyse muss unmittelbar nach der Probenahme an Ort und Stelle selbst ausgeführt werden können. Dies ergibt sich aus dem sehr raschen Zerfall des Ozons in Wasser. Beispielsweise haben wir in destilliertem Wasser, welchem Phosphatpuffer von  $\text{pH} = 6,8$  zugesetzt war, festgestellt, dass bei Zimmertemperatur ein Anfangsgehalt von 0,7 mg  $\text{O}_3/\text{L}$  schon nach 15 Minuten auf 0,3 mg  $\text{O}_3/\text{L}$  ( $= 47\%$  des Anfangsgehaltes) und nach zirka 60 Minuten auf 0 mg  $\text{O}_3/\text{L}$  abgesunken war. Es kommt deshalb nicht in Frage, eine Probe erst im Laboratorium zu untersuchen.

Das Ozon gehört zu denjenigen Stoffen, die nicht in Reinsubstanz abgewogen und in Lösung gebracht werden können, wie dies z. B. bei Metallen oder Salzen bestimmter Zusammensetzung der Fall ist. Das Abwägen von Ozon, gemeinsam mit Sauerstoff, in Glaskugeln, wie es im Lehrbuch der Analytischen Chemie von Treadwell beschrieben ist, hat wohl kaum praktische Bedeutung. Auch wenn die Wägung mit hinreichender Genauigkeit möglich ist und fremde Stoffe nicht zugegen sind, kann die abgewogene Menge unter Atmosphärendruck nicht quantitativ in Wasser gelöst werden. Denn gemäss dem Gesetz über die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit würde sich nur ein Teil des Ozons in Wasser lösen.

Man ist deshalb auf einen indirekten Weg angewiesen, das heisst man setzt das Ozon mit einem andern Stoff um und bestimmt einen der Reaktionsteilnehmer. Die Voraussetzung hierzu ist eine eindeutig und quantitativ verlaufende Reaktion. Es kann dann auf Grund der Reaktionsgleichung auf die Ozonmenge umgerechnet werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons wird fast ausschliesslich von der Reaktion mit Kaliumjodid Gebrauch gemacht. Das frei gewordene Jod wird gewöhnlich mit Thiosulfat titriert. Die Vorgänge verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Demnach entspricht ein Molekül Ozon einem Molekül bzw. 2 Atomen Jod und diese entsprechen 2 Molekülen Thiosulfat. Zur Bestimmung des Ozons in Wasser existieren folgende Vorschriften:

1. Nach dem Handbuch der Lebensmittelchemie<sup>1)</sup> und nach den deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung<sup>2)</sup> werden 200 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers mit 5 cm<sup>3</sup> 10 %iger Kaliumjodidlösung und 1 cm<sup>3</sup> Stärkelösung versetzt. Hierauf wird ohne Ansäuern mit n/100 Thiosulfatlösung titriert.
2. Anderseits werden nach *J. Tillmans*<sup>3)</sup> 200 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers mit 20 cm<sup>3</sup> n/10 Kaliumjodidlösung versetzt. Hierauf wird mit 5 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure angesäuert, Stärke zugesetzt und mit n/100 Thiosulfatlösung titriert.

Führt man diese beiden Modifikationen der im Prinzip gleichen Methode in ozonhaltigem Wasser aus, so erhält man erhebliche Unterschiede in den Versuchsergebnissen. In den angesäuerten Proben fallen die Werte höher aus als in den nicht angesäuerten. In Tabelle 1 sind einige Beispiele von gleichzeitig titrierten Ozonwasserproben angeführt, wobei die eine mit Säure versetzt wurde, die andere dagegen nicht. Die Abweichungen betragen im Mittel etwa 20 %, bezogen auf die höheren Werte.

*Tabelle 1*  
*Jodometrische Titration des Ozons in Wasser mit Thiosulfat*  
*ohne bzw. mit Zugabe von Säure*

Versuchs-Nr.	Neutral titriert		Sauer titriert	
	cm <sup>3</sup> n/100 Thiosulfatlösung	mg O <sub>3</sub> /L	cm <sup>3</sup> n/100 Thiosulfatlösung	mg O <sub>3</sub> /L
1	3,05	0,73	3,65	0,88
2	2,90	0,70	3,70	0,89
3	2,85	0,68	3,60	0,86
4	5,10	1,22	6,85	1,64
5	4,85	1,16	6,85	1,64

Woher röhren diese Differenzen und welches sind nun die richtigen Werte?

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass ähnliche Befunde erhalten werden, sofern das aktive Chlor in Wasser mittels der jodometrischen Methode unter Verwendung von Thiosulfat titriert wird. Auch bei dieser Bestimmung müssen die Proben nach den Angaben einiger Autoren angesäuert werden (Tillmans, amerikanische Standardmethoden<sup>4]</sup>), während andere Vorschriften das Ansäuern nicht vorschreiben (SLB).

*Tabelle 2*  
*Bestimmung des Chlorgehaltes nach der Titrationsmethode*  
*(Kaliumjodid + Stärke, Thiosulfat),*  
*Vergleich der Werte bei Titration in neutralem*  
*und saurem Milieu*

Versuchsbedingungen	Nr.	Neutral titriert		Sauer titriert	
		cm <sup>3</sup> Thiosulfat	mg Cl/L	cm <sup>3</sup> Thiosulfat	mg Cl/L
Leitungswasser + Eau de Javelle	1	0,10 cm <sup>3</sup> n/500	0,014	0,30 cm <sup>3</sup> n/500	0,042
	2	0,45 cm <sup>3</sup> n/500	0,063	0,60 cm <sup>3</sup> n/500	0,084
	3	0,50 cm <sup>3</sup> n/500	0,070	0,75 cm <sup>3</sup> n/500	0,105
	4	1,00 cm <sup>3</sup> n/500	0,14	1,35 cm <sup>3</sup> n/500	0,19
	5	1,90 cm <sup>3</sup> n/500	0,27	2,50 cm <sup>3</sup> n/500	0,35
	6	3,30 cm <sup>3</sup> n/500	0,46	4,05 cm <sup>3</sup> n/500	0,57
Leitungswasser + Chlorwasser	1	0,20 cm <sup>3</sup> n/200	0,07	0,25 cm <sup>3</sup> n/200	0,09
	2	0,30 cm <sup>3</sup> n/200	0,10	0,35 cm <sup>3</sup> n/200	0,12
	3	0,40 cm <sup>3</sup> n/200	0,14	0,45 cm <sup>3</sup> n/200	0,16
Leitungswasser + Chlorwasser + NH <sup>3</sup>	1	0,40 cm <sup>3</sup> n/200	0,14	0,45 cm <sup>3</sup> n/200	0,16
	2	0,45 cm <sup>3</sup> n/200	0,16	0,50 cm <sup>3</sup> n/200	0,175
	3	0,45 cm <sup>3</sup> n/200	0,16	0,50 cm <sup>3</sup> n/200	0,175
	4	0,30 cm <sup>3</sup> n/200	0,105	0,40 cm <sup>3</sup> n/200	0,14
	5	0,05 cm <sup>3</sup> n/200	0,02	0,30 cm <sup>3</sup> n/200	0,105

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Chlorbestimmung in angesäuertem und nicht angesäuertem Wasser wiedergegeben. Auch hier werden im sauren Wasser die höheren Werte erhalten. Ferner geht aus der Tabelle hervor, dass Lösungen von Eau de Javelle, Chlor und Chloraminen sich gleich verhalten. Zu dieser Tabelle ist allerdings zu bemerken, dass einige der Werte unter der vom SLB angegebenen unteren Erfassungsgrenze liegen. Aber auch die Werte, welche sich noch im zulässigen Bereich befinden, zeigen die erwähnte Abweichung zwischen angesäuerten und nicht angesäuerten Proben.

Es liegt nun nahe, für die gleichartigen Befunde bei den beiden Bestimmungsmethoden (Ozon, aktives Chlor) die gleiche Ursache anzunehmen. Da

beiden Vorgängen die Reaktion von Jod mit Thiosulfat gemeinsam ist, wurde vor allem in dieser die Fehlerquelle gesucht. Nach dem Buche über die Massanalyse von *I. M. Kolthoff*<sup>5)</sup> verläuft die Reduktion des Jods durch Thiosulfat in grossen Verdünnungen nicht mehr nach der bekannten Reaktionsgleichung. Auch ist der pH-Wert für den Reaktionsablauf von Bedeutung. Jod kann mit Thiosulfat unter bestimmten Bedingungen gemäss folgender Gleichung reagieren:



Bei dieser Reaktion entsprechen 8 Jodatome einem Molekül Thiosulfat. Es wird somit weniger Thiosulfat verbraucht als bei der Jodometrie zu Grunde liegenden Reaktionsgleichung. *Kolthoff* gibt an, unter welchen Bedingungen der Thiosulfatverbrauch zu niedrig ausfällt. Tabelle 3 ist aus dem Buche «Die Massanalyse» entnommen und zeigt, dass schwach alkalisch reagierende Salze die Sulfatbildung begünstigen. Ferner wird gezeigt, dass der Verdünnungsgrad der Jodlösung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Der Autor schreibt vor, dass bei der Titration von Jodlösungen bestimmter Konzentration die pH-Werte entsprechend eingestellt werden müssen.

*Tabelle 3*  
*Die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat*

Zusatz zu 25 cm <sup>3</sup> 0,1-n-Jod	Abweichung des Verbrauches %
0,5 g NaHCO <sub>3</sub>	— 4
2,0 g NaHCO <sub>3</sub>	— 9,6
25 cm <sup>3</sup> 0,2 molares NaHCO <sub>3</sub>	— 2,5
25 cm <sup>3</sup> 0,2 molares Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	— 2,3
25 cm <sup>3</sup> 0,2 molares Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	— 7,1
2 cm <sup>3</sup> 2-n-Ammoniumcarbonat	— 27
5 cm <sup>3</sup> 2-n-Ammoniumcarbonat	— 37
10 cm <sup>3</sup> 2-n-Ammoniumcarbonat	— 38

Die Abweichung kann also unter Umständen sehr gross werden. Die Grenze der störenden Nebenreaktion wird stark durch die Jodkonzentration bedingt. Bei der Titration von:

0,1 -n-Jodlösungen soll pH kleiner als 7,6 oder  $[H^+] > 2,5 \cdot 10^{-8}$  sein,  
0,01 -n-Jodlösungen soll pH kleiner als 6,5 oder  $[H^+] > 3 \cdot 10^{-7}$  sein.  
0,001-n-Jodlösungen soll pH kleiner als 5,0 oder  $[H^+] > 10^{-5}$  sein.

Berechnet man nun für die im Trinkwasser vorkommenden Konzentrationen an Ozon oder Chlor die nach der Kaliumjodidzugabe sich ergebenden Normalität an Jod in der zur Titration vorbereiteten Lösung, so findet man

bei 1 mg O <sub>3</sub> /L	0,00004 n Jodlösung
bei 1 mg Chlor/L	0,000027 n Jodlösung
bei 0,15 mg Chlor/L	0,000004 n Jodlösung
(untere Grenze gemäss SLB)	

Es handelt sich somit um sehr stark verdünnte Jodlösungen, in welchen das Jod quantitativ erfasst werden sollte.

Wir haben nun den Einfluss der Verdünnung einerseits und der Acidität andererseits auf den Verbrauch an Reagenzien untersucht und dabei die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte erhalten. In allen Versuchen wurde stets die gleiche Jodmenge (10 cm<sup>3</sup> n/100 Jodlösung) eingemessen und mit Thiosulfat titriert. Es wechselten lediglich die Menge des Verdünnungswassers und die pH-Werte. Bei Verwendung von Thiosulfat als Titrationslösung werden um so niedrigere Werte gefunden, je grösser die Verdünnung ist und je höher die pH-Werte sind. Einigermassen gute Ergebnisse erhält man noch bei n/1000 Lösungen, sofern der pH-Wert nicht über 5 liegt. Die Titration nach Ansäuern liefert höhere Werte als bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion. Aber auch im sauren Milieu treten bei grosser Verdünnung erhebliche Defizite auf. Das verwendete Verdünnungswasser und die Stärkelösung sind nicht die Ursache der beobachteten Abweichungen, wie wir uns bei Durchführung entsprechender Kontrollversuche überzeugen konnten.

*Tabelle 4*  
*Titration von Jod mit Thiosulfat in Abhängigkeit*  
*von der Verdünnung und vom pH-Wert*

Die Zahlen bedeuten cm<sup>3</sup> n/100 Thiosulfatlösung, welche von 10 cm<sup>3</sup> n/100 Jodlösung verbraucht werden.

Normalität bezüglich Jod in der zu titrierenden Lösung	0,01 n	0,001 n	0,0001 n	0,00002 n
Verdünnung pH-Wert	—	1 : 10	1 : 100	1 : 500
~ 2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10,0	9,8	8,5	5,6
~ 5 (Na-acetat)	9,7	9,8	8,4	4,8
~ 8 (Na-bicarb.)	6,8	7,0	5,6	3,5

Titration mit Arsenit: Die Zahlen bedeuten cm<sup>3</sup> n/100 Arsenitlösung.

~ 8	10,0	9,6	9,2	8,0
-----	------	-----	-----	-----

Kolthoff empfiehlt deshalb die Verwendung von *arseniger Säure* als Titrierflüssigkeit und nicht Thiosulfat, wobei der pH-Wert zwischen 5,5 und 9,5 liegen soll. Auch wir haben bei pH = 8 die Titration mit Arsenit durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 4 eingetragen. Die Defizite sind hier erheblich kleiner als beim Thiosulfat. Doch ergeben sich bei grossen Verdünnungen wiederum erhebliche Fehlbeträge (bis 20 %). Die erwähnte Erklärung von *Kolthoff* vermag die beobachtete Differenz wohl teilweise zu deuten. Doch muss aus den Versuchen mit Arsenitlösung geschlossen werden, dass noch weitere Fehlerquellen vorliegen.

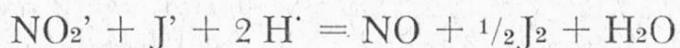
Zusammenfassend sei festgestellt, dass bei jodometrischen Titrationen in stark verdünnten Lösungen unter Verwendung von Thiösulfat als Titrierlösung Säure zugegeben werden sollte. Noch bessere Werte werden jedoch erhalten, wenn an Stelle von Thiosulfat Arsenit genommen wird. In diesem Falle muss der pH-Wert zwischen 5 und 9 liegen. Die Säurezugabe erübrigt sich also.

Es kann nun in Erwägung gezogen werden, ob nicht für die niedrigen Konzentrationen Korrekturfaktoren eingeführt werden sollten, wobei selbstverständlich die Versuchsbedingungen genau definiert sein müssten. Dies wäre zweifellos zweckmässig. Doch bedarf es hiezu noch eingehenderer Untersuchungen, als sie heute vorliegen.

Zur Frage der die Bestimmung des Ozons in Wasser allfällig störenden Stoffe lässt sich kurz folgendes sagen: Es sind vor allem die Ferri-Verbindungen und Nitrit zu berücksichtigen.

Um zu verhindern, dass Ferri-Eisen bei der Bestimmung miterfasst wird, gibt man gemäss den Angaben der Literatur Phosphorsäure hinzu. Es empfiehlt sich dann, entsprechend der vorstehenden Ergebnisse, Thiosulfat und nicht Arsenit zu verwenden. Eigene Erfahrung auf diesem Gebiet besitzen wir nicht.

Als weiterer störender Faktor werden Nitrit bzw. nitrose Gase (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) genannt. Es ist bekannt, dass schon geringe Spuren von Nitrit die jodometrische Titration stark stören, wenn nicht ganz verunmöglichen (vgl. *I. M. Kolthoff*: Die Massanalyse). Nitrit wird in saurer Lösung von Jodid nach folgender Gleichung reduziert:



Da Stickoxyd mit Luftsauerstoff sofort wieder höhere Stickoxyde bildet, verläuft die Reaktion in einem Kreislauf, der sich in einer sofortigen Nachbläfung äussert und eine exakte Endpunktbestimmung verunmöglicht.

Bei neutraler Reaktion reagiert dagegen Nitrit nicht mit Kaliumjodid. *H. Cauer*<sup>6)</sup> empfiehlt deshalb, die Ozonbestimmung in neutraler Lösung auszuführen (pH 6,9), wobei dann aber nach unserer Auffassung Arsenit und nicht Thiosulfat als Titrierlösung verwendet werden sollte.

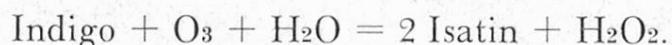
Es stellt sich jedoch die Frage, ob Nitrit neben Ozon in wässriger Lösung überhaupt beständig ist. Nach unseren Beobachtungen können nur Spuren von Nitrit oder nitrosen Gasen neben Ozon in Wasser vorhanden sein. Wir ver-

setzten destilliertes Wasser mit Nitrit und konnten nach Sättigung der Lösung mit Ozon kein Nitrit mehr oder nur sehr geringe Mengen nachweisen. Dagegen war Nitrat anwesend. Ferner lässt sich die Titration ohne Störung durchführen, was bei Anwesenheit von Nitrit nicht der Fall wäre. Auch besteht kein Unterschied bezüglich Farbumschlag, wenn der Ozongehalt des Wassers nach Entwicklung des Ozons in Sauerstoff einerseits und in Luft anderseits vorgenommen wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit *Briner* und Mitarbeiter<sup>7)</sup>, wonach Stickoxyd durch Ozon in Stickstoffdioxyd und dieses zu  $N_2O_5$  oxydiert wird. Aus diesen Befunden schliessen wir, dass der Anteil an Nitrit neben Ozon in Wasser gering ist. Über einen allfälligen Nitrit-Gehalt von ozonhaltigem Wasser bestehen in der Literatur keine Angaben. Dagegen hat *H. Cauer*<sup>6)</sup> Nitrit neben Ozon in Luft bestimmt.

Im Interesse einer möglichst vollständigen Erfassung des Ozons — auch bei sehr grossen Verdünnungen — und zur Ausschaltung allfälliger Störungen durch Nitrit empfiehlt es sich somit, ohne anzusäuern mit Arsenitlösung zu titrieren. Eine Ausnahme bildet eisenhaltiges Wasser, bei welchem nach Ansäuern mit Phosphorsäure Thiosulfatlösung zur Titration verwendet wird.

Wir führten noch einige Versuche über kolorimetrische Ozonbestimmungen im Wasser durch, welche allerdings noch nicht zu einem Abschluss geführt haben.

1. In der amerikanischen Literatur wird angegeben, analog der bekannten Chlorbestimmung mit o-Tolidin zu arbeiten. Wir haben festgestellt, dass die bei der Einwirkung von Ozon auf o-Tolidin erhaltene Gelbfärbung nicht konstant ist. Die Intensität der Färbung nimmt rasch ab. Bei der kolorimetrischen Messung ist beispielsweise die Durchlässigkeit innerhalb 50 Minuten von 1 auf 15 % gestiegen. Eine Kontrolle, bei welcher der durch aktives Chlor erzeugte Farbstoff geprüft wurde, hat ergeben, dass diese Färbung konstant ist. Es ist klar, dass sich eine Reaktion, bei der ein nicht konstanter Farbstoff erhalten wird, als Grundlage für eine quantitative Bestimmungsmethode nicht gut eignet.
2. *Y. Dorta-Schaeppi* und *W. D. Treadwell* berichteten über Versuche, in welchen von der Entfärbung von Indigodisulfonat zur Ozonbestimmung Gebrauch gemacht wird. Die Autoren bestimmten das Ozon einerseits mit Hilfe einer potentiometrischen Titration. Anderseits wurden die Extinktionen des verschieden stark entfärbten Indigo-Farbstoffes gemessen. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass genau ein Molekül Indigo mit einer Molekül  $O_3$  reagiert, wobei 2 Moleküle Isatin entstehen:



Diese Versuche sind deshalb von Interesse, weil hier das Ozon anstatt mit Kaliumjodid mit einem andern Stoff umgesetzt wird, wobei die Reaktion ebenfalls quantitativ verläuft.

Unsere bis jetzt mit Indigo durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass sich diese Reaktion prinzipiell zur Ozonbestimmung eignet. Doch sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

#### Literatur

- 1) Handbuch für Lebensmittelchemie, Band VIII/2 (Berlin 1940).
- 2) Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung: Verlag Chemie, Berlin 1940.
- 3) J. Tillmans: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Auflage, Halle 1932.
- 4) Amer. Public Health Association: Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9th Edition, New York 1946.
- 5) J. M. Kolthoff: Die Massanalyse, Berlin 1928.
- 6) H. Cauer: Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft, Z. anal. Chemie **103**, 321, 385 (1935).
- 7) E. Briner, E. Rokakis et B. Susz: Sur la peroxydation des oxydes d'azote en présence de l'ozone, Helv. chimica acta **18**, 230 (1935).
- 8) Y. Dotta-Schaeppi und W. D. Treadwell: Über eine kolorimetrische Bestimmung von hochverdünntem Ozon in Sauerstoff, Helv. **32**, 356 (1949).

Um 11.00 Uhr schliesst der Präsident die zweite Sitzung.

Schon standen die Cars bereit, gefüllt von einer mit Wissenschaft schweren Menschheit, die sich wieder nach Entspannung sehnte. Dr. Wieser stand dabei, ungeduldig auf den Letzten wartend . . .

Los, auf die Fahrt ins Appenzeller Land! Der Himmel war bedeckt, eine kalte Luft wehte uns entgegen. Es fielen sogar einige Tröpfchen, Abschiedstränen der Stadt mit der Handelsuniversität für die Chemiker. Oder waren es Vorboten des schlechten Wetters? Das Wunder des letzten Jahres wiederholte sich. Je näher dem Ziel, je mehr stach die Sonne durch die Wolkenschicht und beleuchtete grell die grüne Appenzeller Landschaft mit den kapriziösen Linien. Jedem Appenzeller sein Haus, klein, hübsch und sauber. Jedem Haus sein Hügel, klein, grün und in der Form anders als alle anderen Hügel. Nur die braunen Kühe gleichen einander in diesem Lande der schlauen Individualitäten. Auf der Schwägalp atmeten alle Lungen wie neu. Die Sonne lächelte auch einer Appenzeller Hochzeit zu. Auf dem Säntis wurde es zeitweise warm. Die Fernlandschaft war wohl mit Watte betupft und gewaltige Nebelschwaden quollen aus nahen Tälern und Schluchten in grandioser Weise empor. Immer wieder gab es Lücken. Die Landschaft wurde in Fraktionen genossen. Dr. Wieser aber wartete schon wieder auf den Letzten! Als einer von uns daran war, einem ausländischen Gaste freundlich zu erklären, dass es wohl einen Kanton Appenzell gäbe, jedoch keine Ortschaft mit diesem Namen, trafen wir in Appenzell ein. Ein Alpabzug nach bester Tradition versperrte uns den Weg. Wahrlich, Dr. Wieser, die Organisation klappte wie noch nie! Ihnen gebührt der wärmste Dank aller für diese unvergessliche St.Galler Jahresversammlung.

Der Aktuar: A. Jaton