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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 44 (1953)

**Heft:** 2

**Rubrik:** Bericht über die 64. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 12./13. September 1952 in Brunnen = Compte-rendu de la 64e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 12 et 13 septembre 1952 à Brunnen

**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:** 13.12.2025

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

Separat-Abdruck Tirage à part

Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt in Bern

Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène
Publiés par le Service fédéral de l'hygiène publique

Band - Vol. 44 1953 Heft - Fasc. 2

# Bericht über die 64. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 12./13. September 1952 in Brunnen

# Compte-rendu de la 64e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 12 et 13 septembre 1952 à Brunnen

## *Teilnehmer – Participants*

### *A. Gäste — Invités*

Damen: Frau E. Letonja, Ing. chem., Ljubljana
Frl. Dr. M. Marzadro, Roma
Frl. E. Tornow, dipl. Chem., München

Herren: Prof. K. G. Bergner, Präsident der Fachgruppe Lebensmittelchemie der Gesellschaft der deutschen Chemiker, Stuttgart
Prof. R. Casares, Madrid
M. Nitschke, Luxembourg
Dr. C. Pfaff, Ludwigshafen

Prof. Dr. Rothe, Berlin-Charlottenburg
Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Präsident der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, Zürich
M. Souverain, Inspecteur principal au Service de la répression des fraudes, Paris
W. Wyss, Präsident der Gesellschaft Schweiz. Lebensmittel-Inspektoren, Bern
Dr. B. Wurzschmitt, Präsident der Deutschen analytisch-mikrochemischen Gesellschaft

*B. Zahlreiche Einzel- und Kollektivmitglieder*

## *1. Sitzung*

Freitag, den 12. September 1952, 14.15 Uhr
im Versammlungssaal der Evangelischen Gesellschaft

An die 150 Teilnehmer hatten, trotz strömendem Regen, den Weg nach Brunnen gefunden.

Zur festgesetzten Zeit eröffnete der Präsident (Prof. *O. Högl*) die Versammlung, indem er allen Anwesenden den herzlichen Willkommensgruss bot. Er ging dann zum

### Jahresbericht 1951/52

über.

Das Protokoll der 63. Jahresversammlung wurde ohne Bemerkungen genehmigt und dem Aktuar, Herrn *A. Jaton*, bestens verdankt.

*Mitgliederbewegung.* An neuen Mitgliedern wurden vom Vorstande aufgenommen:

Als Einzelmitglieder:
1. Dr. *J. Aeschbach*, Zürich
2. Dr. *G. Blöchliger*, Corseaux-Vevey
3. Dr. *G. Frey*, Netstal-Glarus
4. Prof. *A. Girardet*, Lausanne
5. *S. Hoffmann*, St.Gallen
6. *K. Kestenholz*, St.Gallen
7. *A. Münzhuber*, Genève
8. *R. Schulz*, Strasbourg
9. Dr. *B. Wurzschmitt*, Ludwigshafen
10. Dr. *B. Kober*, Peseux-Neuchâtel
11. Dr. *A. Eberle*, Boncourt
12. Dr. *J. Wick*, Luzern
13. *C. Muff*, ing. agr., Winterthur

14. *Gabriel Rochat,* Lausanne
15. *J. Farber,* Lausanne
16. Dr. *H. Schnetzer,* Bern-Liebefeld

Als Kollektivmitglieder: 1. Mosterei Märwil TG
2. Burrus, Manufacture de tabac, Boncourt
3. Oulevay, Morges
4. Howeg, Grenchen
5. Vereinigte Tabakfabriken, Serrières-Neuchâtel

Wir heissen diese neuen Mitglieder herzlich in unserer Mitte willkommen und hoffen, dass ihnen die Gesellschaft zu einer Quelle reicher Anregungen werde und dass sie umgekehrt unserer Gesellschaft neue Impulse bringen.

3 Mitglieder haben seit 35 Jahren der Gesellschaft die Treue gehalten und werden damit der Freimitgliedschaft teilhaftig.

Ich möchte den Herren

Dr. *E. Helberg,* Zürich
Dr. *G. Köstler,* Bern
Dr. *E. Vautier,* Lausanne

herzlich gratulieren und ihnen die Freimitgliederkarte überreichen.

Dem Werden, Wachsen und Reifen folgt unerbittlich das Vergehen, der erfreulichen Zunahme an Mitgliedern, dem Zuwachs an frischen Kräften steht das Ausscheiden der Abgeklärten, der Weisen gegenüber. Physisch verlassen sie uns, ihr Geist kann aber weiterleben, er soll weiterleben in einer Gemeinschaft wie der unsrigen, wenn diese Gemeinschaft einen Sinn haben soll.

Wohl noch kaum in der Geschichte unserer Gesellschaft hat der Tod gerade unter den Reifen und Weisen so reiche Ernte gehalten, wie im abgelaufenen Jahr: Drei unserer Ehrenmitglieder und dazu zwei unserer ältesten Freimitglieder sind uns geraubt worden.

Am Tage unserer letztjährigen Versammlung in St.Gallen, am 7. September 1951, verschied *Charles Godet,* ehemals Leiter der Versuchsanstalt für Weinbau in Auvernier im Alter von 68 Jahren; ihm folgten:

*Emil Rieter,* alt Stadtchemiker von Zürich, am 26. Oktober 1951 in seinem 82sten Jahre;

*Charles Arragon,* alt Kantonschemiker, Lausanne, am 9. April 1952 mit 77 Jahren;

*Robert Burri,* alt Professor und Direktor der Eidg. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt, Liebefeld-Bern, am 17. Mai 1952 im Alter von 85 Jahren;

*Fritz Fichter,* Professor im Ruhestand der Universität Basel, am 6. Juni 1952 mit 83 Jahren.

Die meisten von Ihnen haben sie noch persönlich gekannt, den grossen Forscher *Burri*, dessen Name in keinem bakteriologischen Laboratorium der Welt unbekannt ist; den Lehrer von ganz grossem Format, *Fichter*, der ganze Generationen von Chemikern, Pharmazeuten und Medizinern in die chemische Wissenschaft eingeführt und manchem für das Leben die Richtung gewiesen hat; den Mann hoher Intelligenz, dem Leben und der Forschung freudig ergeben — *Arragon;* den langjährigen Senior unserer Gesellschaft, *Emil Rieter*, der sein Leben lang für eine gesunde und ehrlich deklarierte Nahrung in unserer grössten Schweizer Stadt kämpfte; den Verfasser von nahezu 140 Arbeiten über den Wein und die Reben, «seine» Reben, *Charles Godet.*

Der Einblick in die Lebensläufe solcher Menschen, in ihre Kämpfe, die von Erfolg gekrönt waren oder an den Widrigkeiten der Welt scheiterten, in ihre Freuden und Mühen, ist schön und würde uns die werten Verstorbenen wesentlich näher bringen. Leider erlaubt es die allzu kurz bemessene Zeit der Tagung nicht, hier auf Details einzugehen, so sehr ich das bedaure. Von berufener Seite verfasste Nekrologe liegen vor. Wir werden sie in unseren «Mitteilungen» zur Publikation bringen.

Wir sind stolz, solche Männer zu unseren Ehrenmitgliedern gezählt zu haben. Wir selber werden am ehesten ihres Gedenkens würdig, wenn wir das Feuer, das alle beseelte, nicht ausgehen lassen — das Feuer des forschenden Geistes, des selbstlosen Einsatzes für die Allgemeinheit. Ich bitte Sie, sich zu Ehren der Verstorbenen zu erheben.

Unser Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

| | 1952 | 1951 |
|---|---|---|
| Ehrenmitglieder | 6 | 9 |
| Einzelmitglieder | 227 | 219 |
| Kollektivmitglieder | 88 | 87 |
| Total | 321 | 315 |

## Nekrologe

### *Charles Godet*

Monsieur *Charles Godet* est né à Neuchâtel le 5 juillet 1883. Il étudie la chimie à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich. En 1907 et 1908, il prépare, sous la direction du professeur Schulze, une thèse sur les hydrates de carbone contenus dans les graines de plantes et obtient en 1909 le titre de docteur de l'Université de Zurich.

Il participe pendant 6 ans à l'élaboration de différentes publications avec le Dr. Baragiola, à la Station Fédérale pour l'Arboriculture, la Viticulture et l'Agriculture de Wädenswil. Ces travaux intéressants et pleins d'originalité sur l'ana-

lyse et les méthodes d'analyse des vins dévoilent en lui un esprit critique très vif, qu'il manifestera pendant toute sa carrière.

Directeur de la Station d'Essais Viticoles d'Auvernier (Neuchâtel) de 1916 à 1937, il met à profit cette longue période pour appliquer à la culture de la vigne ses connaissances et son expérience acquises précédemment. Il ne se contente pas seulement de présenter au public scientifique et aux viticulteurs le résultat de ses recherches sur le traitement rationnel des vins, mais il effectue un nombre considérable d'essais tendant à améliorer les méthodes de culture, à intensifier le rendement des récoltes, mais avant tout à élever la qualité. Il veut donner au producteur la possibilité de lutter contre la concurrence en baissant le prix de revient et en produisant un vin de marque.

Il organise un service d'analyse des moûts, renseignant le producteur sur la qualité de sa récolte et sur les possibilités de sucrage, et un service d'analyse des vins, permettant de contrôler la désacidification, qu'il réglemente du reste. Il s'occupe de levures sélectionnées, de greffage, de climatologie, d'histoire de la vigne et du vin.

De 1939 à 1942, il fait encore un stage à Wädenswil, puis, à l'instigation du professeur Pallmann, entre à l'Institut de Chimie Agricole de l'EPF, en qualité d'œnologue. Il publie de nouveaux travaux sur des méthodes d'analyse de vins et de jus de fruits, en collaboration avec les professeurs Pallmann et Deuel.

Dès 1928, il est chargé d'un cours de vinification à l'EPF. Il le développe très scientifiquement dans une direction théorique et pratique et l'agrémente d'excursions et de dégustations.

Il s'est éteint le 7 septembre 1951, après une retraite d'une année, utilisée à son passe-temps favori de jeunesse, la botanique.

Ancien membre de plusieurs sociétés scientifiques, il a écrit, seul ou avec des collaborateurs, plus de 140 travaux sur la viticulture et l'œnologie, parus dans différentes revues scientifiques. Dans ces branches, ils forment une base à laquelle on se réfère volontiers et souvent.

Il laisse le souvenir d'une personnalité ouverte à tous les domaines, munie d'un puissant dynamisme, d'un esprit clairvoyant et d'un juste équilibre entre la théorie et la pratique. *Cl. Godet*

## *Emil Rieter*

Am 26. Oktober 1951 ist Herr *Emil Rieter,* geboren 14. Dezember 1869 in Winterthur, von 1908 bis 1932 Stadtchemiker von Zürich, im 82. Lebensjahr verschieden.

*Emil Rieter* hat nach Besuch der Elementar- und Mittelschulen in seiner Vaterstadt Winterthur in den Jahren 1888 bis 1891 die chemisch-technische Abteilung des Eidg. Polytechnikums absolviert. Von 1891 bis 1900 war er Assistent am zürcherischen kantonalen Laboratorium unter Kantonschemiker A. Laubi, von 1900 bis 1902 Assistent, und von 1902 bis 1908 Adjunkt am Laboratorium

der Stadt Zürich, unter Stadtchemiker Dr. E. Holzmann. Nach dessen Berufung zum Leiter des Laboratoriums der Maggi-Unternehmungen in Kemptthal wurde 1908 *E. Rieter* zum Stadtchemiker und damit zum Vorstand des städtischen Laboratoriums gewählt. In dieser Stellung hat er ohne viel Aufsehen und Härte, aber mit Beharrlichkeit, zielbewusst und rationell, in der Stadt Zürich, die einen eigenen Kontrollkreis bildet, die Lebensmittelkontrolle entsprechend den Anforderungen der seit dem 1. Juli 1909 in Kraft stehenden Eidg. Lebensmittelgesetzgebung ausgestaltet. Dank der Initiative *E. Rieters* konnten im Jahre 1921 die primitiven Arbeitsräume im alten Laboratorium, im sogenannten Wollenhof an der Schipfe, mit einem nach seinen Wünschen und Vorschlägen erstellten, geräumigen und modernen Laboratoriumsneubau an der Ausstellungsstrasse vertauscht werden. Bei der damit verbundenen Neuorganisation erhielt *Rieter* die von ihm von Anfang an als notwendig erachtete Leitung der gesamten Lebensmittelkontrolle. Von nun an bildete sein Wirken einen wesentlichen Beitrag zur einheitlichen Durchführung der Lebensmittelgesetzgebung.

*Rieters* Arbeitsfreudigkeit, seine ruhige und bedächtige, etwas zurückhaltende Art und seine praktische Veranlagung kamen ihm bei der Bewältigung seiner grossen Arbeitslast und der Erfüllung der vielseitigen Ansprüche sehr zu statten. Seine Massnahmen, Anordnungen und Gutachten waren wohlerwogen, konsequent und korrekt. Als selbständiger Charakter liess er sich von seinem Standpunkt nur schwer abbringen und vertrat seine Entschlüsse und seine Auffassung zähe und energisch. Bei Oberexpertisen war er ein gesuchter Oberexperte.

Die regelmässige Trinkwasserkontrolle sowie die Beschaffung einwandfreien Wassers für die Wasserversorgung hat *Rieter* von jeher gefördert. Im Jahre 1909 bis 1910 wurden bei der Wahl der gegen Verunreinigungsmöglichkeiten am besten geschützten Fassungsstelle Mönchhof für die neue Seewasserfassung im Auftrage der Expertenkommission, der auch *E. Rieter* angehörte, die chemischen Untersuchungen und gravimetrischen Planktonbestimmungen, in den Jahren 1930 bis 1932 bei den Vorarbeiten für die Grundwasserfassung im Hardhof im Auftrage der Wasserversorgung die chemischen und bakteriologischen Analysen ausgeführt.

Im persönlichen Verkehr mit den Interessenten zeigte *E. Rieter* sich umgänglich und leutselig; seine Auskünfte und Darlegungen waren leicht verständlich, einfach und deutlich. Er war beim ratsuchenden Publikum beliebt und besass dessen Vertrauen. Für eigenes wissenschaftliches Arbeiten und eigene Publikationen fehlte es *E. Rieter* an Zeit; auch besass er dafür keine besondere Neigung. Unseres Wissens ist es bei einer Publikation über einen «neuen Apparat zur Milchfettbestimmung nach *Gottlieb-Röse*» [1]), einer Veröffentlichung «Über bleihaltige Stearinkerzen» [2]) und einigen Referaten für die Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmazie geblieben. Der Naturforschenden Gesellschaft Zürich gehörte er seit 1921 als treues Mitglied an.

Nach 41 Jahren im Dienste der Lebensmittelkontrolle, wovon 24 Jahre als Stadtchemiker, ist *Emil Rieter* am 1. Oktober 1932, noch rüstig, zurückgetreten.

Er war seinerzeit ein eifriger Schütze, ein stiller treuer Freund, auf dessen Wort und Urteil Verlass war; mir selbst ein wohlwollender Vorgesetzter und zuvorkommender Kollege.

*W. Bissegger*

[1]) Chemiker-Zeitung 30. 531/1906.

[2]) Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt in Bern, 3. 11. (1912).

## *Charles Arragon*

A Lausanne, le 8 avril 1952, est décédé, à l'âge de 77 ans, après une longue maladie, M. *Charles Arragon,* ancien chimiste cantonal.

Fils de Louis Arragon, qui a été juge de paix et président du Conseil communal de Vevey, M. *Ch. Arragon* était né à Vevey le 22 juillet 1875; il était bourgeois de Corsier. Après ses classes primaires et secondaires faites à Vevey, il fit ses études de chimie à Winterthour et à Zurich de 1889 à 1895 et obtint son diplôme fédéral de chimie. Il fut appelé alors à Bâle comme assistant du professeur Kreis, chimiste cantonal, et il y demeura dix ans; il fut ensuite chargé, par l'Union suisse des sociétés de consommation d'élaborer les plans et de diriger son laboratoire de contrôle des denrées alimentaires. Le 1er janvier 1910, il commençait son activité de chimiste cantonal à Lausanne, qu'il assuma jusqu'en avril 1938. De 1913 à octobre 1932, il a été chargé du cours d'analyse des denrées alimentaires à la faculté des sciences de l'Université de Lausanne.

M. *Arragon* a fait partie du Conseil communal pendant une législature, de 1914 à 1917. Il a été membre de plusieurs commissions chargées d'élaborer des ordonnances fédérales en liaison avec la loi fédérale sur les denrées, de trois commissions chargées de la revision du manuel suisse des denrées alimentaires, de la commission fédérale d'examens pour les chimistes. Il a présidé dès 1925 à 1929 la Société suisse des chimistes-analystes, dont il fut nommé membre d'honneur en 1932 et dès 1936 la Société de chimistes cantonaux et municipaux. Il a été un des fondateurs, en 1918, et a présidé pendant onze ans, jusqu'en 1929, la Société mycologique vaudoise. Il s'est occupé avec dévouement de la Société de développement de Marterey-Bugnon. On lui doit une vingtaine de publications relatives à la chimie des denrées et à la chimie biologique. Nous prions sa famille d'agréer nos respectueuses condoléances.

*M. Bornand*

## *Robert Burri*

Am 17. Mai 1952 verschied *R. Burri,* Ehrenmitglied der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie seit 1934. Professor *Burri* hat sowohl auf dem Gebiete der reinen als auch der angewandten Wissenschaft Pionierarbeit geleistet und der Milchwirtschaft und Bienenzucht durch seine Forschungsarbeiten hervorragende Dienste erwiesen.

Es gibt wohl kein Gebiet der milchwirtschaftlich angewandten Mikrobiologie, in welchem der Verstorbene sich nicht mit grundlegenden Arbeiten betätigte und in zahlreichen Veröffentlichungen seine Erkenntnisse der Praxis vermittelt hat.

Seine vielen Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterientätigkeit in Milch und Milchprodukten haben in mancher Beziehung den Grundstein gelegt, auf welchem sich die Förderung der Qualitätsproduktion in der Milchwirtschaft aufbauen konnte.

Dank seinen in stiller Laboratoriumsarbeit ermittelten Erkenntnissen ist es gelungen, viele zu Beginn seiner Forschertätigkeit noch völlig unbekannte qualitätsschädigende Vorgänge in der Milchverarbeitung abzuklären und zu bekämpfen.

Immer und immer wieder stossen wir bei der Durchsicht der milchwirtschaftlichen Fachliteratur auf den Namen *Robert Burri* und werden beeindruckt durch die sorgfältige und tiefschürfende Forschungsarbeit, die er geleistet hat.

Ein besonderes Geschick, ja man kann sagen eine besondere Liebe zeigte Professor *Burri* bei der Ausarbeitung von neuen mikrobiologischen Arbeitsmethoden, und es ist deshalb nicht zu verwundern, dass er gerade auf diesem Spezialgebiet besondere Erfolge aufweisen konnte.

Noch heute wird in allen milchwirtschaftlichen Laboratorien das Tuscheverfahren, das seinen Namen trägt, angewendet, ein Verfahren, welches er mit seiner damals grosses Aufsehen erregenden Herstellung der Einzelbakterienkultur geschaffen hat.

Ferner ist die nach ihm benannte Keimzahlbestimmungsmethode ein wichtiges Hilfsmittel der bakteriologischen Technik geworden und brachte es mit sich, dass heute das milchbakteriologische Arbeiten auch im technischen Betrieb keine Schwierigkeiten mehr bietet.

Unser verehrter Professor *Burri* hat aber nicht nur als Wissenschafter, sondern auch als Lehrer Aussergewöhnliches geleistet; zuerst als Dozent an der Eidg. Techn. Hochschule, wo die meisten in den vergangenen Jahren oder heute noch tätigen Milchwissenschafter seine Schüler gewesen sind; später, in den Jahren 1920 bis 1937, als Honorarprofessor an der Universität Bern, wo die Lebensmittelchemiker, Veterinärstudenten, einige meiner heutigen Mitarbeiter und ich selbst eine erste Einführung in das Gebiet der milchwirtschaftlichen Mikrobiologie erhielten und dabei die Begeisterung unseres Lehrers für dieses Fachgebiet gespürt haben.

Nicht vergessen sei auch die grosse Zahl von Dissertationen, die unter seiner Leitung gemacht wurden und alle den Stempel Professor *Burris*, dieses Altmeisters der Milchbakteriologie, tragen.

Sein grosses Geschick in den bakteriologischen Untersuchungsmethoden hat ihm auch auf dem Gebiete der Bienenkrankheiten einen glänzenden Erfolg gebracht, indem seine Arbeiten entscheidend für die Entdeckung des Erregers der Sauerbrut geworden sind.

Diese auf den Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn entfallenden bienenbakteriologischen Forschungen brachten ihm die Ehrenmitgliedschaft des Vereins deutschschweizerischer Bienenfreunde und später den doctor honoris causa der Veterinär-medizinischen Fakultät der Universität Bern.

Professor *Burri* war ferner einer der Mitbegründer der Schweizerischen Milchkommission, welcher er während 24 Jahren, zuerst als Sekretär, später als Präsident, mit grosser Hingabe gedient hat.

Nach seinem Rücktritt als Präsident der Schweizerischen Milchkommission und seiner Ernennung zu deren Ehrenpräsidenten übernahm er im Jahre 1946 das Präsidium des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes, in welchem er seit dem Jahre 1914, wo ihm das Generalsekretariat des Internationalen Milchwirtschaftskongresses übertragen wurde, eine führende Rolle gespielt hat.

So stehen wir heute an der Bahre eines Mannes, der als Wissenschafter Hervorragendes und Bleibendes geleistet und mit grosser Hingabe sich nationaler und internationaler milchwirtschaftlicher Fragen angenommen hat.

Der aufrichtige Dank und die Anerkennung aller derjenigen, die seine erfolgreiche Lebensarbeit verfolgen und nutzen konnten, werden unserem lieben Professor *Burri* sicher sein.

*P. Kästli*

## *Fritz Fichter*

Im hohen Alter von 83 Jahren ist am 6. Juni 1952 unser Ehrenmitglied Prof. Dr. h. c. *Fritz Fichter* vom Tode abberufen worden; die Chemiker der Schweiz müssen Abschied nehmen von einem der hervorragendsten Vertreter ihrer Wissenschaft und einem grossen Menschen. Während seiner fast dreissigjährigen Tätigkeit als Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Basel hat Professor *Fichter* ganze Generationen von Chemikern, Pharmazeuten und Medizinern in die Chemie eingeführt. Er hat Entscheidendes dazu beigetragen, dass für die chemische Forschung in Basel eine moderne Unterrichts- und Arbeitsstätte geschaffen wurde, und in dieser Stätte hat er junge Menschen zu tüchtigen Chemikern erzogen, die in der Folge wertvolle Beiträge für die Entwicklung der chemischen Industrie Basels geliefert haben. Die pädagogische Tätigkeit ist der eine Markstein im Leben von Professor *Fichter*. Der zweite Markstein ist seine wissenschaftliche Leistung, im besonderen auf dem Gebiet der Elektrochemie, die in seinem grundlegenden Werk «Organische Elektrochemie» zusammengefasst ist. Der dritte Markstein bildet die «Helvetica Chimica Acta», deren Schaffung seiner Initiative zu verdanken ist und die er während dreissig Jahren mühevoller Redaktionsarbeit zu internationalem Ansehen brachte.

Zahlreich sind die Ehrungen des Inlandes und des Auslandes. 1937 ernannte ihn unsere Gesellschaft zum Ehrenmitglied in Würdigung seiner hervorragenden Verdienste um die chemische Wissenschaft in der Schweiz. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft verlieh ihm die goldene Paracelsus-Medaille 1947, Professor *Fichter* hat diese Auszeichnungen nicht gesucht, und dennoch waren sie

für alle, die Professor *Fichter* näher kannten, eine Selbstverständlichkeit: die Krönung eines selbstlosen Schaffens; ein solches Leben wird immer geadelt, und es ist wohl die höchste Auszeichnung, die ein Mensch aus Menschenhand erhalten kann. Wir alle, die ihn kannten, wollen ihm hier ein letztes Mal danken. Sein Schaffen aber ist bereits in die Geschichte der Chemie unseres Landes eingegangen.

*H. Mohler*

---

Über die Arbeit innerhalb unserer Gesellschaft und über andere Ereignisse wird sich Gelegenheit bieten, Sie unter den folgenden Traktanden zu orientieren.

## Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren

Der Jahresbericht wird mit allgemeinem Beifall von der Versammlung entgegengenommen und genehmigt, worauf unser Kassier Dr. *L. Gisiger* das Wort erhält zur Erstattung des

Kassaberichtes

Daraus halten wir fest, dass bei Totaleinnahmen von Fr. 4707.22 (zur Hauptsache Beiträge der Einzelmitglieder Fr. 1558.90, der Firmenmitglieder Fr. 1975.–, kantonale Subventionen Fr. 675.–, Zinsen Fr. 431.30) und Totalausgaben von Fr. 4470.25 buchmässig eine Vermögensvermehrung von Fr. 172.75 ausgewiesen wird. Eine Rechnung von Fr. 399.90 konnte aber erst im laufenden Jahre bezahlt werden, so dass effektiv eine Vermögensverminderung von Fr. 227.15 eingetreten ist. Trotzdem besteht keine besondere Besorgnis, doch wäre eine leichte Erhöhung der Einnahmen zur Sicherung des Gleichgewichtes angezeigt.

Auf Antrag der Rechnungsrevisoren wird die Jahresrechnung unter bester Verdankung an den Kassier genehmigt. Der Präsident benützt die Gelegenheit, um auch den Revisoren Dr. *Terrier* und Dr. *Müller*, die weiter im Amte bleiben, den besten Dank auszusprechen.

## Festsetzung des Jahresbeitrages

Der Jahresbeitrag von Fr. 8.—, inklusive Abonnement des offiziellen Organs, der Mitteilungen, konnte sicher als sehr bescheiden bezeichnet werden. Fr. 6.— waren an die Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale für das Abonnement zu entrichten, Fr. 2.— verblieben der Gesellschaft. Der Vorstand musste nun feststellen, dass auf die Dauer mit diesen Beträgen nicht auszukommen ist. Einerseits haben sich die Druckkosten für die «Mitteilungen» erhöht, was eine allgemeine Erhöhung aller Abonnementspreise nach sich zog. Dementsprechend wurde von Seiten der DMZ der Beitrag von Fr. 6.— auf Fr. 7.— erhöht. Doch auch die administrativen Ausgaben der Gesellschaft sind, trotz aller Sparsamkeit, gestie-

gen. Bei einem Gesamtbeitrag von Fr. 10.— kann die Gesellschaft nun Fr. 3.— für sich beanspruchen, was das finanzielle Gleichgewicht wohl wieder für einige Jahre herstellt.

Die Versammlung stimmt dem Antrag des Vorstandes auf Festsetzung des Beitrages auf Fr. 10.— ohne Gegenstimme zu.

## Wahlen

Eine Demission liegt im Vorstande nicht vor. Die Amtsdauer läuft im Jahre 1953 ab, so dass die Neuwahl des Vorstandes an der nächsten Jahresversammlung zu erfolgen hat.

## Conseil de la Chimie Suisse

*Präsident:* Ich hätte gerne unserem Mitglied Prof. *Wenger,* Genève, in dieser Angelegenheit das Wort erteilt. Ich konnte ihn jedoch nicht beanspruchen, da seine Gesundheit in letzter Zeit zu wünschen übrig liess. Er lässt uns seine besten Wünsche zugehen. Nun liegt es an mir, Sie so kurz als möglich über einige wichtige Tatsachen zu orientieren.

Wie Sie sich erinnern, ist es zweien von uns, Herrn Prof. *Wenger* und mir, ermöglicht worden, an den Riesenkongress für reine und angewandte Chemie in New York als Vertreter unserer Gesellschaft in der Schweizer Delegation zu gehen. Ich ging allerdings nicht mit dem besten Gewissen auf die Reise, liess ich doch unsere Gesellschaft gerade im wichtigsten Moment, an der Jahresversammlung, im Stich. Unterdessen konnte ich mit Freude feststellen, dass unser Vizepräsident, Herr Dr. *Jaag,* mit Herrn Dr. *Wieser* zusammen die Tagung in ganz hervorragender Weise organisiert und durchgeführt haben. Es ist ein beruhigendes Gefühl, zu wissen, dass doch nicht alles an einem allein hängt und dass ein hervorragender Nachfolger jederzeit bereit ist, die Zügel zu ergreifen und mit sicherer Hand die Geschicke der Gesellschaft zu leiten.

Ich würde Ihnen sehr gerne über die Eindrücke berichten, die auf uns alle, Herrn *Weder,* Herrn Dr. *Sturm,* Herrn Prof. *Wenger* und mich, in den Riesenstädten und auf den weiten Flächen der Neuen Welt einstürmten. Leider fehlt dazu die Zeit.

Die Sitzungen der Internationalen Chemischen Union fanden am 8. September in New York und am 14. und 15. September in Washington statt. Zur Behandlung kamen zum Teil formelle Fragen betreffend Statutenrevision und dergleichen. Sehr interessant gestaltete sich dagegen die Diskussion über die Wiederaufnahme Deutschlands und Japans in die Union, was schliesslich nach zahlreichen befürwortenden Voten, jedoch gegen die Stimme Israels, mit grossem Mehr erfolgte. Bei den Wahlen wurde *A. Tisulius* zum Präsidenten der Union, *A. Stoll,* der Chef unserer Delegation, als einer der 3 Vizepräsidenten erkoren.

Der nächste Kongress der Union (1953) soll in Stockholm stattfinden, was durch die Wahl eines Schweden zum Präsidenten bereits angedeutet wurde.

Es liegt ein Antrag vor, den übernächsten Kongress (1955) in der Schweiz abzuhalten, verbunden mit einer internationalen Tagung für *organische Chemie*. Die Frage wurde am 12. Juli 1952 im Rahmen des «Conseil» besprochen und der Präsident desselben, Herr Prof. *Stoll*, beauftragt, mit den Hauptbeteiligten, der Schweiz. chemischen Gesellschaft und den Universitätsinstituten für organische Chemie, sowie mit der Gesellschaft für chemische Industrie Fühlung zu nehmen. Vor wenigen Tagen referierte Herr Prof. *Stoll* bei Anlass der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft über das Ergebnis seiner Sondierungen. Man ist gewillt, den Kongress zu übernehmen, und glaubt, dass die Schweiz es ihrem Rufe als «chemische Grossmacht» speziell auf organisch-synthetischem Gebiet schuldig ist, dem Appell zu folgen. Die Teilnehmerzahl wird vermutlich mehr als 4000 betragen, so dass nur eine Grosstadt wie Zürich, eventuell ein Kurort wie Interlaken als Tagungsort in Frage käme.

Ein «bescheidener» Beitrag von ca. Fr. 250 000.— wurde von der Gesellschaft für chemische Industrie in Aussicht gestellt. Unsere Gesellschaft kann, ihrer Natur nach, nicht sehr viel an einen solchen Kongress in wissenschaftlicher Hinsicht beitragen, da ja speziell Fragen der organisch-synthetischen Chemie zur Diskussion stehen werden. Ich bin aber überzeugt, dass überall dort, wo wir effektiv helfen können, unsere Mitglieder dies tun werden.

## Commission Suisse du lait

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

Le thème que notre Société met en vedette pour son Assemblée générale de cette année est précisément celui qui est à la base de notre Commission du lait. C'est en effet pour établir des relations entre la technique et l'hygiène et les utiliser pour l'amélioration de la qualité du lait et des produits laitiers que la C.S.L. a été créés.

L'un de ses fondateurs fut le vénéré Prof. *R. Burri*, que nous venons de perdre il y a quelques mois. Ses grands mérites furent relevés ailleurs, mais nous voulons rappeler ici brièvement qu'après avoir été notre Président, il devint celui de la F.I.L. Nul plus que lui, par son activité féconde, a contribué à fonder et à reserrer le contact étroit qui doit exister entre la science et la pratique.

Au sein du Comité et des Sous-commissions, le problème de la pasteurisation du lait de consommation fut de nouveau discuté, particulièrement avec les représentants des cafetiers et restaurateurs. La question reste encore pendante, mais nous restons d'avis qu'après un certain temps d'adaptation il ne doit plus se vendre dans les cafés et restaurants que du lait pasteurisé.

Pour le beurre de table qui ne devrait être fait qu'avec de la crème pasteurisée, de nouvelles délibérations sont encore nécessaires, une certaine opposition se manifestant ici et là.

Quant au prix à payer pour le lait de consommation, on s'approche de la solution de le fixer selon sa qualité. Nous nous intéressons aussi à l'organisation des cendres de ramassage, à celle des tranports, de la distribution ainsi qu'à l'instruction des hommes préposés à tous ces travaux.

La Commission a édité et réédité plusieurs brochures concernant les maladies et l'étable du bétail laitier.

La Sous-commission des relations internationales a développé une activité intense. Aujourd'hui la convention internationale du fromage est signée par 7 pays. La mise au point de cette convention a nécessité des séances spéciales à Berne en avril 1952. Ces prochains jours l'assemblée générale annuelle de la F.I.L. se tiendra à Madrid, où plusieurs des nôtres représenteront la Suisse, tant au sein des commissions scientifiques que dans les commissions d'importance technique.

## Spezialkommissionen

1. *Tabakkommission* (Dr. *Staub*)

Die Subkommission zur Bearbeitung des Kapitels «Tabak» für die 5. Auflage des schweiz. Lebensmittelbuches hat in ihrer Sitzung vom 29. August 1952 den neuen Text soweit bereinigt, dass der Lebensmittelbuchkommission in den nächsten Wochen der Entwurf eingereicht werden kann. Die kritische Untersuchung der Nikotinbestimmungsmethoden, die im kantonalen Laboratorium Zürich durchgeführt worden waren, ist abgeschlossen.

2. *Lebensmittelbuchkommission* (Prof. *Högl*)

a) *1. Band des Lebensmittelbuches* (Allgemeine Methode)

Hier liegen schon recht viel abgeschlossene Arbeiten vor, schätzungsweise etwa 70 % des Buches.

Die Kapitel wurden bekanntlich einzelnen Autoren zur Bearbeitung übergeben. Es dürfte für Sie von Interesse sein, über den Aufbau des künftigen Werkes orientiert zu werden. Ich gebe Ihnen daher nachfolgende, von der Lebensmittelbuchkommission festgelegte Inhaltsübersicht bekannt.

I. Allgemeine Bemerkungen
II. Bestimmungen über Masse, Gewichte, Temperatur
III. Allgemeine Methoden der Sinnenprüfung
IV. Mikroskopisches Untersuchungsverfahren:
  a) Methodisches
  b) Strukturlehre
V. Physikalisch-chemische Methoden
  a) Spezifisches Gewicht
  b) Viskositätsmessung
  c) Ultrafiltration, Dialyse, Elektrodialyse

d) Oberflächenspannung
e) Chromatographie
f) Schmelzpunkt, Siedepunkt
g) Optische Methoden: Polarimetrie, Refraktometrie, Interferometrie, Spektrographie, Photometrie, Nephelometrie, Kolorimetrie, Luminiszenz
h) Farbtonmessung
i) pH-Messung, kolorimetrische pH-Bestimmung, Indikatoren
k) Elektrometrische Methoden: Polarographie, Potentiometrie, potentiometrische Titration, elektrolytische Leitfähigkeit, Elektrolyse

VI Chemische Methoden
a) Allgemeines
b) Wasserbestimmung, Extraktbestimmung
c) Stickstoffverbindungen: Bestandteile und Gruppennachweis, Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, Bestimmung von Rohprotein, Ammoniakstickstoff, Reststickstoff, Aminosäurestickstoff, Formoltitration, pepsinlösliches Roh- und Reinprotein
d) Fettbestimmung: Allgemeines, Gesamtfett nach verschiedenen Methoden und Fett nach Aufschluss
e) Kohlenhydrate: Gesamtübersicht und Vorkommen. Nachweis von Zucker; Trennung der Zuckerarten und Bestimmung nach verschiedenen Methoden: Physikalische, chemische und biologische Methoden
f) Mineralstoffe: Allgemeines und Bestimmung der Asche nach Walters, Grossfeld usw. Nasse Verbrennung und Zerstörung. Aschenalkalität; Spurenelemente
g) Säurebestimmung durch Titration
h) Mikromethodik (Allgemeines, Apparaturen)

VII Biologischer Teil
a) Nachweis von Vitaminen und Aminosäuren auf chemischem und biologischem Wege. Vgl.: Mitt. **40**, 358 (1949); **41**, 225 (1950)
b) Mikrobiologische Morphologie und Prinzipien der Bakteriologie (Bakteriologie, Nährböden, Serologie, allgemeine Technik, Identifizierung einzelner Arten als Beispiel)
c) Fermente und Enzyme: Bedeutung für die Lebensmittel, Chemie, Isolierung, Konstitution; Wirkung, Klassifikation, Analytisches; Literatur

VIII. Nährwert: Kalorientabellen, Lebenswichtige Stoffe, Toxizitätsgrenzen usw.
IX. Allgemeine Reagenzien
X. Verzeichnis der Literatur-Abkürzungen (nach internationalen Normen)

b) *2. Band des Lebensmittelbuches* (Spezielle Methode)

Alle 17 Kommissionen sind an der Arbeit, teilweise schon weit fortgeschritten, teilweise im Anfangsstadium. Die Probleme sind aber auch sehr verschieden. Während für einzelne Gebiete sogar noch die gesetzliche Grundlage fehlt und in dieser Hinsicht erst Richtlinien aufgestellt werden müssen, dazu eventuell sämtliche Methoden neu, kann in anderen Kapiteln das Bestehende weitgehend verwertet werden. Ich möchte allen Bearbeitern für ihren ausgezeichneten Ar-

beitsgeist und die meist sehr schönen Resultate im Namen der Gesellschaft und der Lebensmittelbuchkommission bestens danken. Es ist eine Freude, dabei zu sein!

3. *Kommission für Seifen und Waschmittel* (Präsident: Dr. *Sturm*, Zürich)

Infolge Abwesenheit des Präsidenten verliest Herr Dr. *Jaag* den Bericht.

Seit der Jahresversammlung 1951 der Schweizerischen Gesellschaft für analytische Chemie ist die Seifenkommission einmal zu einer Sitzung zusammengetreten, und zwar am 15. Dezember 1951 in Bern. Die Arbeiten sind in Bezug auf die Abschnitte «Definitionen» und «Anforderungen» praktisch fertig. Ebenso sind die Elimination von Fehlern, sowie die Vorschläge für Verbesserungen und Ergänzungen für die zweite Auflage zusammengestellt. Für das neu zu bearbeitende Kapitel über die synthetischen Waschmittel liegt eine grundlegende Arbeit vor, die auch diesen Abschnitt in den kommenden Monaten zum Abschluss zu bringen erlauben wird. Die Kommission ist der Auffassung, die Arbeit bis zur nächsten Jahresversammlung abgeschlossen zu haben.

Als nächstjähriger Tagungsort wird Neuchâtel vorgeschlagen. Mit Akklamation wird dieser Vorschlag angenommen und Herrn Dr. *Achermann*, Kantonschemiker in Neuchâtel, die Bereitschaft zur Organisation der Tagung bestens verdankt.

## Verschiedenes

a) Eine wichtige Handlung bleibt uns noch: Aus dem Kreise unserer Mitglieder gingen dem Vorstande Anträge auf Ernennung von 2 Ehrenmitgliedern zu.

1. Herr Dr. *Truninger*, ehemals Leiter der Agrikulturchemischen Anstalt, Liebefeld-Bern.

Der Vorstand hat mit Freude von diesem Antrag Kenntnis genommen und empfiehlt Ihnen wärmstens, Herrn *Truninger* in Würdigung seiner grundlegenden Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturchemie, insbesondere über Fragen der Pflanzenernährung und Düngung, diese Ehrung zukommen zu lassen.

2. Herr Dr. *P. Vollenweider*, ehemals Oberfeldarzt, heute Direktor des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern.

Der Vorstand empfiehlt Ihnen, auch diesem Antrag zuzustimmen, in Anerkennung der grossen Verdienste, die sich der Genannte um die Ausgestaltung der hygienischen Massnahmen in der Armee erworben hat, sowie wegen seiner verständnisvollen Haltung gegenüber Ernährungsfragen (Gründung der Eidg. Ernährungskommission) und seiner Förderung der Lebensmittelkontrolle und der lebensmittelchemischen Forschung.

Die Gesellschaft stimmt beiden Anträgen mit Akklamation zu.

Der Vorsitzende geht hierauf zum

*Wissenschaftlichen Teil*

über und erteilt das Wort Herrn Dr. *C. Pfaff*, Ludwigshafen, zu seinem Hauptreferat:

## Die Vitaminbildung der höheren Pflanze in Abhängigkeit von ihrer Ernährung

Die Unentbehrlichkeit der Vitamine für den menschlichen und tierischen Organismus hat schon bald nach ihrer Auffindung die Frage nach der Beeinflussung des Vitamingehaltes der höheren Pflanze durch die Düngung als eine sehr wichtige in den Vordergrund des Interesses gerückt. Die ersten Vermutungen über Zusammenhänge zwischen Phosphorsäuremangel in Böden von Britisch-Indien und dem Auftreten von Beri-Beri und Polyneuritis in den betreffenden Gegenden äusserte schon *Davis* 1917. Seither ging es vor allem darum, Klarheit darüber zu bekommen, wie die Vitaminbildung bei einer durch Düngung erzielten Ertragssteigerung verläuft, d.h. ob die Vitaminernte Schritt hält mit der Ertragssteigerung der gesamten Pflanzenmasse, was einem Konstantbleiben des *Vitamingehaltes* entspricht, oder ob dieser Wirkstoffgehalt mit höherem Pflanzenertrag fällt oder steigt. Es ist im Rahmen dieses Vortrages nicht möglich, eine Literaturübersicht über diese Forschungsergebnisse zu bringen, zumal uns das Schrifttum aus dem Ausland seit 1939 nicht lückenlos zur Verfügung steht. Wir möchten vielmehr nur über eigene Beiträge berichten.

Wir benutzten bei unseren Untersuchungen fast ausschliesslich chemische Untersuchungsmethoden.

Um den Einfluss eines Nährstoffes auf die Vitaminbildung in der Pflanze zu klären, sind nach unseren Erfahrungen neben *Versuchen im Freiland* insbesondere *Gefässversuche* geeignet. Diese bieten viele wichtige versuchstechnische Vorteile gegenüber Feldversuchen und ermöglichen die Erlangung einer grossen Zahl von Staffelungswerten *), die zur Aufzeichnung eines klaren Kurverlaufs erforderlich sind. Erst die in zahlreichen exakten Gefässversuchen gewonnenen Einblicke in die Gesetzmässigkeiten gestatten eine richtige Beleuchtung und Ausdeutung von Freilandversuchsergebnissen.

Besondere Beachtung schenkten wir der starken Abhängigkeit des Gehaltes vom *Alter der Pflanze* bzw. von ihrem Entwicklungsstadium. Es zeigt sich z.B., dass junge Getreidepflänzchen prozentual viel reicher an Carotin, Vitamin $B_1$, Vitamin C und natürlich auch an Gesamtstickstoff sind als ältere bei Abschluss des vegetativen Wachstums. Während Getreidepflanzen in der Gelbreife nur noch geringe Carotinmengen in den Körnern und praktisch kein Vitamin C mehr

*) von der Mangeldüngung bis zu Überschussgaben.

enthalten, fanden wir den Vitamin $B_1$-Gehalt — bezogen auf die gesamte oberirdische Masse — von Beginn der generativen Wachstumsphase an ähnlich wie den des Stickstoffs annähernd konstant. Bei der Gelbreife sind Vitamin $B_1$ wie Gesamtstickstoff ganz überwiegend im Korn gespeichert (Tab. 1).

*Tabelle 1*

*Einfluss des Entwicklungszustandes auf den Vitamingehalt von Hafer*

Gefässversuch

| | Jugendstadium 2—3 Blättchen | Handhoch | Beginn d. Rispenschiebens | Milchreife | Vollreife | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Körner | Stroh | K + S |
| g Trockenmasse je Gefäss | 0,54 | 3,43 | 31,18 | 49,94 | 18,14 | 33,40 | 51,54 |
| In der Trockenmasse: | | | | | | | |
| % N | 6,35 | 4,47 | 0,95 | 0,72 | 1,48 | 0,40 | 0,78 |
| mg% Carotin | 55,4 | 40,5 | 9,9 | 2,7 | — | — | — |
| mg% Chlorophyll | 947 | 655 | 159 | 24 | — | — | — |
| mg% Ascorbinsäure | 800 | 696 | 240 | 199 | — | — | — |
| mg% Vitamin $B_1$ | — | 0,58 | 0,24 | 0,24 | 0,60 | 0,10 | 0,27 |

Düngung (vor der Saat): 0,75 g N als Ammonnitrat
0,75 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
1,5 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Kalkhaltiger Sandboden, pH 7,7

Bekanntlich vermag die Zufuhr eines Nährstoffes reifebeschleunigend oder auch reifeverzögernd zu wirken. Will man den Einfluss des Reifegrades auf die Beziehungen zwischen Nährstoffversorgung und Vitamingehalt klar erkennen, sind Untersuchungen aller Düngungsreihen zu verschiedenen Ernteterminen nötig (vgl. Tab. 4). Besonders wichtig ist dies bei Blattgemüse, wie Spinat, der z.B. bei Überschreitung des günstigsten Reifegrades beträchtliche Vitaminverluste erleidet.

Auch können durch Düngung verursachte Änderungen im Habitus der Pflanze, z.B. eine Verschiebung des *Blatt-Stengel-Gewichtsverhältnisses,* die Vitaminwerte insofern beeinflussen, als Blätter im allgemeinen reicher an Wirkstoffen sind als Stengel.

Endlich beobachteten wir auch eine klare Abhängigkeit der Vitaminbildung in den Pflanzen vom *Standraum* bzw. von der gegenseitigen Beschattung. Letztere nimmt bei vermehrter Düngung und Pflanzenproduktion (ohne entsprechend verringerte Saatmenge) u.U. zu und kann der Vitaminbildung abträglich (oder auch förderlich) sein. Die Berücksichtigung derartiger Einflüsse vermag oft widerspruchsvolle Resultate zu klären.

Man findet in der Literatur häufig widersprechende Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Düngung auf den Vitamingehalt der Pflanzen. Vielfach wird dieser als überhaupt nicht vorhanden hingestellt, vielfach wird über eine klare Abhängigkeit des Vitamingehaltes von der Düngung berichtet. Wir sind, wie schon gesagt, der Überzeugung, dass ein klares Bild über die Zusammenhänge zwischen Düngung und Vitamingehalt nur in Gefässversuchen mit steigenden Nährstoffgaben erhalten werden kann. Die Ausschläge sind in Feldversuchen mit in Kultur befindlichen Böden und den üblichen Düngergaben zweifellos wesentlich geringer.

Wir wollen nun im folgenden an Hand weniger Beispiele aus einer Fülle von Untersuchungsergebnissen den Einfluss der wichtigsten Nährstoffe auf den Vitamingehalt der Pflanzen besprechen.

## *Der Stickstoff*

*Carotin*

Es bestehen sehr enge Beziehungen einmal zwischen dem Gehalt an Gesamtstickstoff und Chlorophyll, das Stickstoff als Baustein enthält, zum andern zwischen Chlorophyll und Carotin, und somit auch zwischen Stickstoff und Carotin, wie es sich einwandfrei aus Hunderten von Versuchsreihen in Feld- und Gefässversuchen ergab.

Das gleichsinnige Verhalten von Carotin- und Stickstoffgehalt kommt im allgemeinen Steigen und Fallen der Prozentgehalte, wie sie die beiden nächsten Tabellen zeigen, deutlich zum Ausdruck (Feldversuch Tab. 2).

*Tabelle 2*

*Einfluss der Stickstoffdüngung auf den Carotingehalt von Spinat*

Feldversuch

| Düngung | dz/ha Trockenertrag (Blätter) | In der Trockenmasse | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | % N | mg % Carotin | mg % Vit. $B_1$ | mg % Vit. $B_2$ |
| PK | 7,7 | 2,31 | 32,2 | 0,08 | 0,60 |
| PK + 30 kg N/ha | 12,8 | 3,00 | 42,7 | 0,09 | 0,98 |
| PK + 60 kg N/ha | 15,3 | 4,24 | 51,3 | 0,15 | 1,49 |
| PK + 90 kg N/ha | 18,0 | 4,85 | 52,7 | 0,38 | 1,95 |
| PK + 150 kg N/ha | 21,6 | 5,18 | 57,5 | 0,39 | 1,83 |
| PK + 200 kg N/ha | 23,3 | 5,41 | 57,6 | 0,41 | 1,51 |

Düngung: N als Kalkammonsalpeter
45 kg $P_2O_5$/ha als Superphosphat
80 kg $K_2O$/ha als 40er Kalidüngesalz

Boden: Kalkhaltiger Sandboden, pH 7,1

Ertrag, N- und Carotingehalte steigen mit der Stickstoffdüngung an.

Auch in dem seltener, im allgemeinen nur bei eng gestaffelten Nährstoffmengen eines Gefässversuches zu beobachtenden Kurvenbereich, in dem kleine Stickstoffgaben zu N-armen Böden den Ertrag so stark erhöhen, dass der Stickstoffgehalt der enormen Ertragssteigerung nicht folgen kann, also gegenüber «ohne N» etwas absinkt, zeigt sich ein entsprechendes Verhalten des Carotinspiegels (Tab. 3).

*Tabelle 3*

*Wirkung von kleinen Stickstoffgaben auf den Carotingehalt von Spinat*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | |
|---|---|---|---|
| | | % N | mg % Carotin |
| PK | 0,25 | 1,85 | 16,7 |
| PK + 0,0075 g N | 0,36 | 1,75 | 14,7 |
| PK + 0,015 g N | 0,48 | 1,66 | 14,9 |
| PK + 0,030 g N | 0,85 | 1,63 | 18,2 |
| PK + 0,060 g N | 1,56 | 1,73 | 20,6 |
| PK + 0,090 g N | 2,25 | 1,84 | 22,8 |
| PK + 0,250 g N | 5,51 | 2,86 | 44,6 |
| PK + 0,500 g N | 9,13 | 4,14 | 62,2 |

Düngung: N als Ammonnitrat
1,4 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
2,1 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat
Boden: Sand + Kaolin, pH 7,2

Übrigens konnten solche Beobachtungen bisweilen auch in Feldversuchen gemacht werden. Hier brachte dann eine schwache Düngeranwendung keinen Vorteil im Vitamingehalt gegenüber ungedüngten oder besser gesagt unterernährten Pflanzen. Denn diese können durch Einschränkung des Wachstums (der Trockensubstanzerzeugung) und Abkürzung der Vegetationszeit (Notreife) Nährstoffe, z.B. Stickstoff, besonders in Früchten und Samen stark anreichern und relativ gute Vitaminspiegel aufweisen.

Bei reichlicher Stickstoffzufuhr steigen die Carotingehalte stets an und überholen den $N_0$-Wert sehr bedeutend. Wesentlich ist, dass beträchtliche Erhöhungen des Carotingehaltes auch bei stärksten Ertragssteigerungen eintreten können (sofern nur der Stickstoffgehalt der Ernte sich entsprechend hoch einstellt). Dadurch werden natürlich ganz ausserordentlich hohe Carotin-Ernten je Flächeneinheit durch die mineralische N-Düngung erhalten. Im allgemeinen treten die Steigerungen der Gehalte gerade dann in Erscheinung, wenn bei reichlicher Stickstoffzufuhr der Ertrag wegen anderer ins Minimum kommender, also begrenzender Wachstumsfaktoren nicht mehr stärker (oder überhaupt nicht mehr) gefördert wird. Dies wird sehr deutlich in Tabelle 4, zweite Ernte.

*Tabelle 4*

*Wirkung von Stickstoff auf den Carotingehalt von Spinat bei verschiedenen Erntezeiten*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | |
|---|---|---|---|
| | | % N | mg % Carotin |
| | | 1. Ernte | |
| PK | 0,70 | 2,08 | 28,5 |
| PK + 0,2 g N | 3,61 | 4,04 | 52,5 |
| PK + 0,5 g N | 4,09 | 5,46 | 67,4 |
| PK + 0,8 g N | 3,52 | 5,81 | 65,2 |
| PK + 1,1 g N | 2,85 | 6,21 | 65,7 |
| | | 2. Ernte (nach 4 Wochen) | |
| PK | 0,85 | 1,67 | 13,8 |
| PK + 0,2 g N | 6,07 | 2,21 | 23,2 |
| PK + 0,5 g N | 11,05 | 3,31 | 44,0 |
| PK + 0,8 g N | 14,93 | 4,19 | 56,3 |
| PK + 1,1 g N | 14,91 | 5,15 | 76,2 |

Düngung (vor der Saat): N als Ammonnitrat
1,0 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
1,5 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Sand + Kaolin, pH 6,9

Wie hier weiterhin ersichtlich, wird die günstige Stickstoffwirkung auf den Carotingehalt grüner Pflanzen mit zunehmendem Alter deutlicher sichtbar. Ihren optimalen Carotingehalt haben grüne Pflanzen (z.B. Spinat) vor der Blüte, und zwar um so früher, je schwächer sie mit Stickstoff versorgt sind.

Auch in Früchten (z.B. Tomaten) und Speicherorganen (Karotten) wurden klare Carotingehaltserhöhungen unter dem Einfluss der Stickstoffdüngung beobachtet.

*Vitamin $B_1$, Vitamin $B_2$ und Niacin*

Da — wie wir erwähnten — enge Beziehungen zwischen der Höhe der Stickstoffernährung und den Gehalten an Chlorophyll bestehen, das Stickstoff als Baustein enthält, war zu vermuten, dass auch die Bildung des stickstoffhaltigen Aneurins entscheidend von der Stickstoffzufuhr beeinflusst wird. In der Tat wurde dies in zahlreichen Versuchsreihen beobachtet, sowohl mit grünen Gemüsepflanzen wie auch mit Getreidekörnern und mit Speicherorganen, wie Kartoffeln usw.

*Tabelle 5*

*Wirkung von Stickstoff auf den Vitamin $B_1$-, Vitamin $B_2$- und Niacingehalt von Spinat*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | % N | mg % Vit. $B_1$ | mg % Vit. $B_2$ | mg % Niacin |
| PK | 0,93 | 1,55 | 0,29 | 0,48 | 2,84 |
| PK + 0,2 g N | 5,58 | 2,36 | 0,50 | 0,61 | 2,95 |
| PK + 0,5 g N | 9,54 | 3,83 | 0,61 | 0,78 | 3,30 |
| PK + 0,8 g N | 9,85 | 5,13 | 0,69 | 0,88 | 3,47 |
| PK + 1,1 g N | 8,95 | 5,54 | 0,76 | 0,92 | 3,98 |

Düngung: N als Ammonnitrat
1,0 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
1,5 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Sand + Kaolin, pH 6,9

Ähnlich wie bei Aneurin, wenn auch meist nicht mit den gleich hohen Ausschlägen, wird der Vitamin $B_2$-Gehalt und der Niacingehalt durch Stickstoffzufuhr gefördert.

Den günstigen Einfluss von gesteigerten Stickstoffgaben auf den Vitamin $B_1$-Gehalt in Haferkörnern lässt folgende Tabelle erkennen.

*Tabelle 6*

*Wirkung von Stickstoff auf den Vitamin $B_1$-Gehalt von Haferkörnern*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse Körner | |
|---|---|---|---|
| | | % N | mg % Vit. $B_1$ |
| PK | 6,5 | 1,52 | 0,25 |
| PK + 0,2 g N | 15,7 | 1,21 | 0,28 |
| PK + 0,5 g N | 31,5 | 1,16 | 0,33 |
| PK + 0,8 g N | 41,8 | 1,25 | 0,41 |
| PK + 1,2 g N | 51,2 | 1,43 | 0,44 |
| PK + 1,7 g N | 60,3 | 1,73 | 0,51 |
| PK + 2,4 g N | 58,8 | 2,12 | 0,65 |

Düngung: N als Ammonnitrat
2,4 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
4,2 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Kalkhaltiger Sandboden, pH 7,1

Interessanterweise erfährt der Aneuringehalt eine Steigerung auch bei den kleinen und mittleren Stickstoffgaben, wenngleich hier der Stickstoff*gehalt* abgesunken ist, der erst bei stärkerer Stickstoffzufuhr ansteigt. Die Beobachtung, dass der Aneuringehalt ansteigt oder gleich bleibt, wenn der Stickstoffgehalt, gleichgültig aus welchen Gründen, absinkt, konnten wir sehr häufig machen. Es kommt darin ein gewisser Vorrang der Vitamin $B_1$-Bildung gegenüber anderen stickstoffhaltigen Inhaltsstoffen zum Audsruck. Im Freiland werden mit Rücksicht auf die hier zur Anwendung kommenden niedrigeren Stickstoffgaben im allgemeinen zwar geringere Ausschläge als in Gefässversuchen beobachtet, aber regelmässig stellten wir in Feldversuchen, sofern der Stickstoffgehalt von Getreidekörnern erhöht war, auch eine klare Förderung ihres Vitamin $B_1$-Gehaltes fest.

*Vitamin C*

Nicht so einheitlich wie bei den bisher erwähnten Vitaminen erscheinen zunächst die Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Stickstoffdüngung auf den Vitamin C-Gehalt der Pflanzen. In zahlreichen Versuchen stellten wir eine mehr oder weniger deutliche Förderung des Vitamin C-Gehaltes durch Stickstoffdüngung fest, in anderen Reihen, zumal bei hohen Stickstoffgaben, dagegen einen Abfall. In vielen Fällen erfuhr der Vitamin C-Gehalt keine wesentliche Änderung. Nun besteht kein Zweifel, dass Stickstoffzufuhr den Vitamin C-Gehalt grüner Pflanzen fördert. Die hauptsächliche Ursache, dass dieser günstige Einfluss des Stickstoffs auf die Vitamin C-Bildung in Versuchen mit steigenden Stickstoffgaben nicht immer klar zum Ausdruck kommt, sehen wir — auf Grund von Beobachtungen in Beschattungs- und Standraumversuchen — in der Abhängigkeit der Vitamin C-Bildung von ausreichendem Lichtgenuss, die bei diesem Wirkstoff besonders ausgeprägt erscheint. Die Lichteinstrahlung wird beschränkt, wenn die Pflanzenmasse je Fläche zunimmt und die Pflanzen sich gegenseitig vermehrt beschatten. Durch verringerte Aussaatmenge kann man diesem Umstand wirksam begegnen.

Aus dem gleichen Grunde der beschränkten Lichteinstrahlung kann das Blatt-Stengel-Verhältnis zu Ungunsten der Vitamin C reicheren Blattmasse (Vergeilung) verschoben werden.

Bei der Anstellung und Auswertung von Versuchen über die Beziehungen des Nährstoffes zum Vitamin C muss man derartige Umstände sorgfältig beachten.

*Vitamin E*

Konstanz zeigt in unseren nur wenigen Vitamin E-Versuchen der Tocopherolgehalt von Weizenkörnern bei variierter Stärke der Stickstoffernährung. Im Grünfutter beobachteten wir nur schwache unregelmässige Ausschläge der Vitaminwerte. Mit zunehmendem Reifegrad grüner Pflanzen, z.B. Spinat, erfuhr der Tocopherolgehalt eine deutliche Zunahme.

## *Die Phosphorsäure*

*Carotin*

In vielen Versuchen auf phosphorsäurearmen Böden erwies sich die Zufuhr von Phosphaten zur Erreichung von Carotin-Bestwerten als unbedingt nötig.

*Tabelle 7*

*Wirkung von Phosphorsäure auf den Vitamin- und Phosphatidgehalt von Spinat*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % N | % $P_2O_5$ | mg % Carotin | mg % Vit. $B_1$ | mg % Phosphatid-P |
| NK | 1,01 | 7,43 | 0,72 | 46,3 | 0,43 | 31,5 |
| NK + 0,06 g $P_2O_5$ | 4,94 | 7,00 | 0,83 | 54,8 | 0,58 | 44,3 |
| NK + 0,2 g $P_2O_5$ | 9,61 | 6,77 | 1,43 | — | 0,74 | 64,2 |
| NK + 0,3 g $P_2O_5$ | 10,46 | 6,50 | 1,73 | — | 0,74 | 75,4 |
| NK + 0,5 g $P_2O_5$ | 10,84 | 6,63 | 2,19 | 51,4 | 0,74 | 76,4 |
| NK + 0,8 g $P_2O_5$ | 10,56 | 6,63 | 2,42 | — | 0,75 | 74,4 |
| NK + 1,3 g $P_2O_5$ | 9,62 | 6,51 | 2,59 | 47,7 | 0,72 | 72,2 |

Düngung: P als Dicalciumphosphat
1,3 g N als Ammonnitrat
2,275 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Sand + Kaolin, pH 7,1

Doch genügen in der Regel schon verhältnismässig geringe Phosphorsäuremengen, die unter den zur Erreichung des Ertragsoptimums erforderlichen Phosphorsäuregaben liegen. Überreichliches Angebot von Phosphorsäure ist für die Carotinbildung nicht schädlich. Voraussetzung für die günstige Wirkung der Phosphorsäure auf den Carotingehalt ist eine ausreichende Versorgung der Pflanze mit Stickstoff.

*Vitamin $B_1$, Vitamin $B_2$ und Niacin*

Der Vitamin $B_1$-Gehalt von *grünen* Pflanzen wird durch Phosphatgaben auf phosphorsäurearmem Boden ausnahmslos gefördert, ähnlich wie bei Carotin werden oft schon durch relativ geringe Phosphorsäuremengen Optimalwerte erzielt, ohne dass überreichliche Versorgung mit Phosphorsäure schädlich wirkt. Indes sind zur Erzielung von Optimalwerten in *Getreidekörnern* mindestens die gleichen Phosphorsäuremengen nötig wie zur Erreichung von Höchsterträgen.

Nach unseren Erfahrungen liegen ähnliche Verhältnisse wie für das Vitamin $B_1$ auch bei der Vitamin $B_2$-Bildung und seiner Abhängigkeit von ausreichender Phosphorsäurezufuhr vor. Ebenso besteht zwischen dem Niacingehalt grüner Pflanzen und ihrer Phosphorsäureversorgung eine gleichsinnige Relation.

*Phosphatide, Cholin*

Auch der Gehalt an den physiologisch so wichtigen Phosphatiden, die Phosphor und z.T. das oft als Vitamin bezeichnete Cholin (Methylgruppen-Donator) enthalten, erfuhr ausnahmslos mit gesteigerter Phosphorsäureversorgung eine eindrucksvolle Verbesserung. Höchste Phosphatidwerte wurden erst beim Ertragsoptimum erreicht.

Es ist bemerkenswert, dass in Versuchsreihen zu Spinat mit steigenden *Stickstoff*gaben, die Ertrag und N-Prozentgehalt stark zunehmen liessen, trotz eindeutig absinkendem Gesamtphosphorsäuregehalt der Phosphatidgehalt eine klare Förderung erfuhr. Zur Phosphatidbildung wird dann offensichtlich Phosphorsäure bevorzugt herangezogen. Voraussetzung für Bestwerte ist stets ein reichliches Angebot von Phosphorsäure *und* Stickstoff an die Pflanzen (Tab. 8), die beide Phosphatidbausteine darstellen.

*Tabelle 8*

*Wirkung von Stickstoff auf den Phosphatidgehalt von Spinat*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | | |
|---|---|---|---|---|
| | | % N | % $P_2O_5$ | mg % Phosphatid-P |
| PK | 0,17 | 2,69 | 8,92 | 41,8 |
| PK + 0,03 g N | 0,68 | 2,15 | 5,11 | 45,0 |
| PK + 0,06 g N | 1,37 | 2,00 | 4,49 | 44,9 |
| PK + 0,09 g N | 1,96 | 2,21 | 4,56 | 45,3 |
| PK + 0,12 g N | 2,74 | 2,24 | 4,70 | 49,1 |
| PK + 0,15 g N | 3,34 | 2,36 | 4,53 | 49,1 |
| PK + 0,2 g N | 4,06 | 2,69 | 5,00 | 52,5 |
| PK + 0,3 g N | 5,46 | 3,35 | 4,35 | 57,5 |
| PK + 0,5 g N | 8,15 | 4,16 | 3,84 | 63,2 |
| PK + 0,8 g N | 10,17 | 5,68 | 3,41 | 79,0 |
| PK + 1,3 g N | 10,56 | 6,84 | 2,76 | 77,3 |
| PK + 1,8 g N | 10,00 | 7,12 | 2,63 | 76,7 |

Düngung: N als Ammonnitrat
1,3 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
2,275 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Sand + Kaolin, pH 7,1

*Carotin*

Reichlich mit Stickstoff und Phosphorsäure versorgte Kalimangelpflanzen weisen sehr hohe Stickstoffgehalte auf. Diese sinken bei Zufuhr von steigenden Kaliumgaben ab, besonders deutlich in grünen Pflanzen. Gleichzeitig erfährt der Kaliumgehalt eine starke Zunahme.

Die vorhin beschriebenen engen Beziehungen zwischen Stickstoff und Carotingehalt könnten zunächst erwarten lassen, dass mit dem fallenden Stickstoffgehalt bei Kaliumzufuhr in jedem Fall auch eine entsprechende Abnahme des Carotingehaltes verbunden ist. Diese Vermutung trifft jedoch nicht in vollem Umfange zu. Nur überreiches Kaliumangebot beeinträchtigt den Carotingehalt. Schwache Kaliumgaben dagegen fördern ihn. Gewisse Kaliummengen neben Stickstoff sind also notwendig zur Erzielung guter Carotinwerte, wenn sie auch unter den zum Ertragsoptimum nötigen Kaliumbeträgen liegen.

*Vitamine der B-Gruppe*

Die Beseitigung eines stärkeren Kaliummangels bringt ähnlich wie bei Carotin auch eine klare Verbesserung des Vitamin $B_1$-Gehaltes. Zum Ertragsoptimum führende Kaliummengen bedingen trotz sinkendem Gesamtstickstoffgehalt keinen merklichen Abfall im Vitamin $B_1$-Gehalt.

Auch für ausreichende Niacinbildung in grünen Pflanzen ist Kalium in gewissen Mengen nötig. Ein Überschuss von Kalium ist ohne Einfluss auf sie, zum mindesten nicht schädlich.

*Vitamin C*

Von besonderer Bedeutung ist das Kalium für die Vitamin C-Bildung. Dies lässt schon die Tatsache vermuten, dass Kalium eine Hauptrolle im Kohlenhydrathaushalt der Pflanze spielt und die Struktur des Ascorbinsäuremoleküls sowie die Synthese aus Sorbos in vitro auf die Entstehung aus Zucker hinweisen. Doch gelang es uns nicht, direkte enge Beziehungen zwischen Kohlenstoff- bzw. Zuckergehalt und Vitamin C-Gehalt aufzufinden.

Kalium zeigte in zahlreichen Versuchen ohne Ausnahme seinen sehr günstigen Einfluss auf die Ascorbinsäurebildung sowohl in Grünpflanzen (Gemüse und Feldfutter) als auch in Speicherorganen (Kartoffeln, Kohl, Kohlrabiknollen, Karotten) und in Früchten (Tomaten). Der Vitamin C-Gehalt von Kartoffeln wurde durch Kaliumgaben zur NP-Grunddüngung bei kaliumarmen Böden eindeutig gesteigert, wobei bemerkenswerter Weise das Vitamin C-Gehaltsoptimum erst beim höchsten Ertrag erreicht wurde.

Ein Beispiel für die Zusammenhänge zwischen Kalium- und Stickstoffernährung grüner Pflanzen einerseits und ihrem Ascorbinsäuregehalt andererseits bringt Tabelle 9.

*Tabelle 9*

*Wirkung von Kalium auf den Vitamin C-Gehalt von Spinat*

Gefässversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | | In der Trockenmasse | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % N | | % $K_2O$ | | mg % Vitamin C | |
| | 0,5 g N | 2,0 g N | 0,5 g N | 2,0 g N | 0,5 g N | 2,0 g N | 0,5 g N | 2,0 g N |
| NP | 5,27 | 4,98 | 6,42 | 8,26 | 3,55 | 4,63 | 960 | 690 |
| NP + 0,5 g $K_2O$ | 6,01 | 7,00 | 6,15 | 7,63 | 7,37 | 7,06 | 950 | 850 |
| NP + 1,5 g $K_2O$ | 6,41 | 8,32 | 5,76 | 6,92 | 11,08 | 9,74 | 980 | 880 |
| NP + 3,0 g $K_2O$ | 6,70 | 8,26 | 5,61 | 6,63 | 11,99 | 11,26 | 950 | 960 |

Düngung: $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat
N als Ammonnitrat
1,25 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat

Boden: Sandiger Lehm, pH 6,0

Steigende Kaliumzufuhr hat zwar bei mässiger Stickstoffversorgung keinen nennenswerten Einfluss auf den Vitamin C-Gehalt von Spinat gehabt, hier genügten offenbar schon die geringen Kaliummengen, die im Versuchsboden enthalten waren; doch ist die Förderung des Vitamin C-Gehaltes durch Kalium bei hoher N-Gabe, in der 2,0 g N-Reihe, durch Kalium recht beträchtlich. Erst durch die höchste Kaliumgabe, d.h. durch bessere Angleichung der Nährstoffmengen, wurde hier der beste Vitamin C-Wert erreicht. Die Auswirkung der Kaliumdüngung ist also von der den Pflanzen gebotenen Stickstoffmenge abhängig. Direkte Beziehungen zwischen Kaliumgehalt und Vitamin C-Gehalt bestehen nicht.

Eine bei verhältnismässig dichtem Pflanzenbestand durch reichliche Stickstoffzufuhr ausgelöste intensive gegenseitige Beschattung ist der Vitamin C-Bildung in der Pflanze abträglich. Kalium vermag diesem ungünstigen Einfluss weitgehend zu begegnen. So steigert Kaliumdüngung bei engem Standraum den Vitamin C-Gehalt mehr als bei weitem Stand (im Gegensatz zum Stickstoff, der nach unseren Erfahrungen den Ascorbinsäuregehalt nur bei weitem Stand, d.h. bei ausreichender Lichtzufuhr fördert).

## *Kalk (Bodenreaktion), Magnesium und Spurenelemente*

### *Kalk (Bodenreaktion)*

Mässige Kalkung saurer Böden wirkt sich unter gleichzeitiger Ertragsförderung günstig auf den Vitamingehalt der Pflanzen aus.

Wenn auch die Überkalkung eines Bodens mit starken Kalkgaben in manchen Fällen keinen besonderen eindeutigen Einfluss auf den Vitamingehalt zeigte, so

wurde doch oft auch eine klare Senkung im Gehalt an Carotin und Vitamin C beobachtet. Der Aneuringehalt zeigte sich auffallenderweise davon nicht betroffen.

Umgekehrt kann man, wie unsere Versuche zeigten, durch Senkung der pH-Werte kalkreicher Böden mittels Säurezufuhr (z.B. Schwefelsäure) eine Förderung der Vitaminbildung in der Pflanze erreichen.

*Magnesium und Spurenelemente*

Offenbar ist eine Festlegung von Spurenelementen oder auch ein zu starkes Zurücktreten des Magnesiums im Calcium-/Magnesium-Verhältnis bei einer mangelhaften Ertrags- bzw. Vitaminbildung der Pflanzen von Einfluss. Denn fast immer konnte die ungünstige Wirkung von überreichlichen Kalkmengen z.B. auf die Carotin- und Vitamin C-Gehalte durch Magnesium- bzw. Spurenelementgaben beseitigt werden (siehe Tab. 10).

*Tabelle 10*

*Wirkung von Magnesium auf den Vitamingehalt von Spinat*

Kastenversuch

| Düngung | g Trockenmasse je Gefäss | In der Trockenmasse | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | mg % Carotin | mg % Vit. C | % CaO | % MgO |
| | | Ohne CaO, pH 4,2 | | | |
| Ohne MgO | 13,1 | 39 | 370 | 0,74 | 0,35 |
| 0,58 g MgO | 16,9 | 51 | 450 | 0,81 | 0,45 |
| 1,16 g MgO | 22,1 | 47 | 480 | 0,81 | 0,58 |
| 1,74 g MgO | 21,4 | 59 | 540 | 0,83 | 0.61 |
| | | 78 g CaO, pH 7,4 | | | |
| Ohne MgO | 11,0 | 15 | 190 | 1,01 | 0,23 |
| 0,58 g MgO | 31,4 | 30 | 320 | 1,40 | 0,27 |
| 1,16 g MgO | 37,2 | 43 | 420 | 1,37 | 0,28 |
| 1,74 g MgO | 34,6 | 58 | 510 | 1,40 | 0,33 |

Düngung: 7,0 g N als Harnstoff
7,5 g $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat
10,5 g $K_2O$ als Kaliumchlorid + Kaliumsulfat

Boden: Saurer Sandboden

Hier vermochten steigende Magnesiumgaben unter Heilung der bei dem reichlichen Angebot von Kalk aufgetretenen Chlorose den Carotingehalt von Spinat im Vergleich zur magnesiumfreien Düngung auf das 4fache zu steigern.

Ist hier die Wirkung der Magnesiumgaben durch Herstellung eines günstigen Nährstoffverhältnisses eine «entgiftende», so konnte auch Magnesiumzufuhr ohne zusätzliche Kalkversorgung des Bodens eine Erhöhung der Carotingehalte (um 50 %) bewirken. Eine ähnlich günstige Wirkung hatte Magnesium auf den Vitamin C-Gehalt.

So wie Magnesium im eben aufgezeigten Spinatversuch erwies sich auch Kupfer auf kupferarmem Boden als besonders wichtig für die Carotinbildung; selbst bei überreichlichen Kupfergaben, die schon den Ertrag schädigten, wurde noch eine schwache Carotingehaltserhöhung beobachtet, während allerdings die Vitamin C-Bildung hier etwas beeinträchtigt war.

*Bor*

Auch Borgaben können auf Bormangelböden den Vitamingehalt der Pflanzen günstig beeinflussen.

Sieht man von der spezifischen Magnesium- und Kupferwirkung auf Carotin einmal ab, so genügen allem Anschein nach zum Vitaminoptimum schon relativ geringe Mengen an Spurenelementen, die in der Regel unter den zum Ertragsoptimum nötigen liegen. Zufuhr von Spurenelementen auf hinreichend damit versorgten Böden lässt also nach unseren Erfahrungen — von speziellen Fällen abgesehen — keinen besonderen Erfolg erwarten. Doch ist bemerkenswert, dass die Vitamingehalte auch bei stärkster Ertragsförderung durch Spurenelemente keineswegs gesenkt werden. So blieb der Vitamin $B_1$-Gehalt von Haferkörnern bei Manganzufuhr zu manganarmem Boden auf gleicher Höhe, obwohl ihr Stickstoffgehalt abnahm.

## *Organische Dünger*

Nach dem über die einzelnen Nährstoffe Gesagten ist verständlich, dass auch organische Dünger den Vitamingehalt der Pflanze fördern. Ihre Wirkung auf normalen Kulturböden ist im allgemeinen nicht grösser als jene, die den in organischen Düngern enthaltenen Nährstoffen zukommt. Da der Nährstoffbedarf der Pflanzen auf humusarmen Böden durch organische Düngung allein in der Regel nicht gedeckt werden kann, werden optimale Vitamingehalte hier erst durch gemeinsame Anwendung organischer und mineralischer Düngung zu erzielen sein.

## *Schlussbetrachtung*

Unsere über 10 Jahre sich erstreckenden Untersuchungen über den Einfluss der Ernährung der Pflanzen auf ihren Vitamingehalt ergaben in Feldversuchen mit üblichen Düngermengen den einwandfreien Befund, dass die Pflanze in ihrem Vitaminbildungsvermögen mit der durch Düngung erzielten Ertragssteigerung zumindest Schritt hält, d. h. dass ihr Vitamingehalt konstant bleibt oder auch schwach gesteigert wird. Bei reichlicheren Nährstoffgaben je Flächeneinheit, wie sie zumal in Gefässversuchen zur Anwendung kommen, werden beträchtliche Vitamingehaltserhöhungen beobachtet.

Dem Stickstoff kommt besondere Bedeutung bei der Bildung von Carotin, den stickstoffhaltigen Vitaminen der B-Gruppe und den Phosphatiden (Lecithine, Cholin) zu. Die Phosphorsäure ist massgeblich beteiligt an der Steigerung des Vitamin $B_1$- und Phosphatidgehaltes. Offensichtlich werden Stickstoff und Phosphorsäure bevorzugt zur Phosphatidbildung herangezogen, ebenso wie die Vitamin $B_1$-Bildung gegenüber der anderer N-haltiger Pflanzeninhaltsstoffe einen gewissen Vorrang zeigt.

Vom Kalium wird vor allem die Ascorbinsäurebildung entscheidend beeinflusst.

Auch Kalk (optimale Bodenreaktion), Magnesium und Spurenelemente vermögen den Vitamingehalt der Pflanzen zu fördern.

Mangel an nur einem aller genannten Pflanzennährstoffe beeinträchtigt den Vitamingehalt. Seine Zufuhr bringt mit jeweils geringeren oder höheren Gaben, die entweder unter oder über den zum Ertragsoptimum nötigen Mengen liegen können oder auch mit diesen zusammenfallen, eine Verbesserung des Vitamingehaltes.

Aus der grossen Fülle der Versuchsergebnisse, von denen nur einige wenige Beispiele gebracht wurden, ergibt sich eindeutig der Schluss, dass reichlichere Zufuhr mineralischer Nährstoffe nicht nur die Erträge verbessert, sondern auch die pflanzlichen Vitaminquellen ergiebiger fliessen lässt.

Die sehr interessanten Ausführungen werden vom Vorsitzenden unter regem Beifall der Anwesenden verdankt.

Als Abschluss des Nachmittags folgen nachstehende *Kurzreferate:*

Dr. *Ernest Bovay,* Lausanne:

## Quelques aperçus au sujet des déficiences alimentaires chez les végétaux

Les déficiences, dans la nutrition des végétaux, en éléments indispensables à leur croissance, posent des problèmes chaque année plus nombreux dans divers pays. Les signes de ces déficiences attirent de plus en plus l'attention du cultivateur et de l'arboriculteur, car leur nombre va sensiblement de pair avec l'emploi accru des engrais artificiels, l'abandon des fumures naturelles, la multiplication des cultures et l'augmentation des exigences au point de vue du rendement et de la qualité.

Je rappelerai brièvement que, si la plante trouve toujours dans l'air le carbone et l'oxygène qui sont nécessaires à son développement, c'est dans le sol qu'elle doit chercher tous les autres éléments, y compris l'hydrogène qui lui est fourni par l'eau qu'elle absorbe.

Les éléments minéraux indispensables à la croissance d'un végétal ont été répartis en 2 groupes: *le premier* comprend l'azote, le phosphore, le potassium,

le calcium, le magnésium et le soufre. Ce sont les éléments dits «majeurs» parce qu'ils sont utilisés par la plante en quantités relativement importantes.

*Le second groupe* comprend le fer, le manganèse, le cuivre, le zinc, le bore et le molybdène. Ce sont les éléments «mineurs», également essentiels à la croissance, mais en quantités 100, 1000 ou 10 000 fois plus faibles que les éléments majeurs.

Il est un troisième groupe d'éléments que l'on a nommé «bénéfiques», parce que sans être essentiels, ils ont néanmoins une action favorable sur le rendement ou la croissance. Ce sont en particulier le sodium, le chlore, le silicium, l'aluminium, le nickel, le cobalt. Des expériences ont en effet prouvé par exemple que l'application de chlorure de sodium à un champ de betteraves sucrières pouvait augmenter le taux de sucre de la betterave.

De *nombreux facteurs* viennent en outre influencer dans un sens ou dans l'autre l'équilibre qui doit exister entre les éléments essentiels pour que la croissance d'une plante se fasse normalement. Il faut en effet toujours considérer les problèmes de nutrition végétale, en les mettant en relation avec toutes les conditions du milieu environnant.

Je n'insisterai pas sur l'importance de la *température,* sur celle de la *lumière* et sur celle de l'*humidité atmosphérique* pour la croissance de la plante. Les *conditions physiques et chimiques* du sol jouent par contre un rôle considérable. Des interactions se produisent souvent entre les éléments minéraux du sol. Ces interférences agissent en général sur la forme chimique des éléments, sur le degré d'oxydation par exemple ou la composition de l'acide ou de l'oxyde.

S'il peut arriver que des symptômes de carences puissent se manifester par suite d'une *déficience effective* d'un certain élément dans le sol, il est beaucoup plus fréquent d'observer une *carence relative* en un élément, due à un état d'équilibre défectueux entre les divers éléments qui se trouvent dans un sol particulier. On peut alors parler de *déséquilibre alimentaire* ou d'*antagonisme entre les éléments.*

Cet antagonisme se produit aussi bien dans le sol au moment de l'absorption des éléments par la racine, que dans la sève de la plante. Les antagonismes les plus connus sont les suivants:

1. l'excès d'azote peut provoquer une déficience relative en phosphore, en potassium et en calcium,
2. l'excès de phosphore peut provoquer une déficience relative en potasse,
3. l'excès de potasse peut provoquer une déficience relative en magnésium, en manganèse et en calcium,
4. l'excès de magnésium peut provoquer une déficience relative en potassium et en calcium,
5. l'excès de calcium provoque de nombreuses déficiences relatives, en particulier celle de potassium, de manganèse, de fer, en général sur les éléments mineurs, sauf le molybdène.

Il existe également des effets bénéfiques, tel celui de l'azote sur le magnésium, et celui du potassium sur le fer.

La connaissance de ces antagonismes est importante et permet souvent d'expliquer des phénomènes complexes. Si par exemple on a constaté qu'une déficience en magnésium apparaissait dans une culture intensive de tomates, il est probable qu'il faudra en chercher la cause dans l'application à doses massives d'engrais potassiques. L'application subséquente d'engrais magnésiens risque de ne donner aucun résultat, étant donné l'antagonisme existant entre ces deux éléments. Par contre, l'application d'engrais azotés sera doublement bénéfique, en premier lieu à cause de l'antagonisme de l'azote vis-à-vis de la potasse, en second lieu à cause de l'influence bénéfique de cet élément sur le magnésium.

Parmi les conditions physiques et chimiques du sol, il en est qui présentent une importance particulière, par exemple le *pouvoir de fixation du sol vis-à-vis des éléments nutritifs.* On sait que le sol est composé, entre autres, de matière organique et de particules d'argile qui possèdent toutes deux des propriétés colloïdales et chimiques qui les rendent capables de réagir avec les éléments minéraux. Ces réactions tendent à éliminer par absorption une grande partie des éléments contenus dans la solution du sol. C'est ainsi qu'une faible partie seulement de ces éléments reste bien sous forme ionique. Mais une partie bien plus importante encore reste fixée sous une forme inassimilable. La libération des éléments fixés n'intervient que peu à peu, au fur et à mesure des modifications qui peuvent intervenir dans la composition de la solution du sol. C'est là un phénomène important puisqu'il empêche le lessivage des sels par les eaux météoriques. Par contre, cette fixation est souvent très accentuée et c'est particulièrement le cas pour les éléments majeurs, pour les engrais phosphatés et potassiques.

Un autre point important est l'*effet de l'acidité et de l'alcalinité.*

L'assimilabilité d'un élément est déterminée en premier lieu par la réaction du sol. *En milieu acide,* les éléments basiques calcium, potassium et magnésium existent en proportion relativement faible et l'azote et le phosphore sont peu assimilables de même que le molybdène. Par contre, les éléments mineurs sont en général très assimilables, voire toxiques, comme le manganèse et l'aluminium.

*En sols alcalins,* le calcium est abondant. L'azote et le phosphore sont en général facilement assimilables. Par contre les éléments mineurs, sauf le molybdène, sont souvent peu assimilables.

*La matière organique* du sol joue un rôle d'une importance extrêmement grande. Elle influence la structure physique du sol. Son pouvoir d'absorption est élevé. Elle entretient la vie des microorganismes. Elle peut agir favorablement sur l'assimilation du fer. Par contre elle a un effet dépressif certain sur le manganèse, le cuivre et le zinc. Les plantes ont la faculté d'assimiler les éléments que le sol met à leur disposition dans des proportions souvent très différentes de celles qui existent dans le sol. Les animaux ont la même faculté vis-à-vis des plantes dont ils se nourrissent. Il est remarquable que 2 éléments très abondants dans le sol, le silicium et l'aluminium, n'apparaissent qu'à l'état de traces dans

les plantes et les animaux. Par ailleurs, le sodium, le chlore, l'iode et le cobalt sont nécessaires à la croissance des animaux, mais ne sont pas indispensables à celle des plantes. Par contre, le bore et le molybdène ne sont indispensables qu'à la plante et pas à l'animal.

Toutes les plantes ne sont pas sensibles avec la même intensité aux diverses carences en éléments majeurs ou mineurs; c'est ainsi que l'on a pu sélectionner un certain nombre de plantes spécialement sensibles à certaines déficiences et qui peuvent fonctionner comme plantes indicatrices ou plantes-tests. C'est ainsi que le chou-fleur peut être utilisé pour indiquer les déficiences en azote, calcium et bore; la pomme de terre pour le potassium et le manganèse; la betterave pour le bore et le manganèse; la rave pour le phosphore; l'avoine pour le manganèse.

J'aimerais maintenant donner un aperçu un peu plus précis de chaque déficience en m'arrêtant plus particulièrement aux déficiences en éléments mineurs dont la connaissance s'est surtout développée au cours de ces 20 à 30 dernières années.

*La déficience en azote* se marque toujours nettement par suite du rôle de première importance joué par l'azote dans le métabolisme végétal. La croissance est fortement ralentie, les bourgeons se développent mal, la floraison est minime. Les fruits restent petits. Le feuillage est chlorotique. La déficience en azote peut apparaître sur tous les types de sols, mais elle se produit de préférence sur des sols légers, sableux, manquant de matière organique.

*La déficience en phosphore* peut se produire en sols acides, mais certains sols argileux sont également pauvres en phosphates. La croissance est ralentie, la fleur et le fruit se forment mal. Les feuilles prennent souvent des teintes pourpres. Cette déficience est assez répandue, surtout sur prairies et pâturages, dont l'herbe peut provoquer également une déficience phosphatée chez le bétail.

*La déficience en calcium* ne se produit que sur sols acides; elle est en général associée à d'autres carences.

*La déficience en magnésium,* comme celle d'azote et de phosphore, se marque avec le plus d'intensité sur les feuilles les plus âgées. Comme le magnésium entre dans la composition de la molécule de chlorophylle, sa carence conduit à une chlorose des feuilles. Il y a également apparition de teintes extrêmement vives qui précèdent les nécroses du limbe. Une défoliation prématurée intervient sur les arbres fruitiers, amenant un affaiblissement de l'arbre. Cette déficience est actuellement assez répandue dans le monde, plus particulièrement sur les arbres fruitiers. Le seul traitement adéquat consiste en une aspersion de l'arbre au moyen d'une solution de sulfate de magnésium à 5 % pendant l'hiver ou 1,5 % + 0,75 % de chaux au cours du printemps.

*La déficience en potassium* atteint en général l'ensemble de la plante. Contrairement aux autres éléments majeurs, le potassium n'entre dans la composition d'aucun des constituants de la plante. On suppose qu'il intervient comme régulateur de l'eau dans la plante ainsi que dans la formation des hydrates de carbone et des protéines. Le développement de la plante est arrêté. Les feuilles présentent

des nécroses marginales. C'est là une déficience extrêment grave et qui n'est point rare par suite de la forte exportation de cet élément par les plantes. Avec les cultures modernes, la fumure potassique est indispensable pour les cultures intensives.

*La déficience en fer* est extrêmement répandue chez nous. Le fer est en relation étroite avec la formation de la chlorophylle. Son rôle paraît être celui d'un catalyseur. La carence en fer est toujours caractérisée par une forte chlorose, spécialement marquée sur les tissus jeunes. En général, la carence en fer est en relation avec l'alcalinité du sol. Dès que le pH est élevé, il y a danger de chlorose par insolubilisation du fer. Aussi bien l'application de sels de fer au sol est-elle en général sans effet. Il est préférable d'appliquer une solution de sulfate ou de citrate de fer à 0,2 % sur le feuillage. Pour la vigne, le meilleur traitement est celui que préconisait Rassiguier, à savoir le badigeonnage des plaies de taille, en automne, avec une solution de sulfate de fer à 25 % additionnée ou non d'acide citrique à 5 %.

Les symptômes de la *déficience en manganèse* sont fort analogues à ceux de la carence ferrique. Il s'agit également d'une chlorose du limbe. Cette déficience est assez répandue sur toutes les cultures en sol alcalin pour un pH supérieur à 6,5, en présence de fortes quantités de matières organiques. Chez les céréales, la déficience prend un aspect particulier. Il se forme en effet une série de taches grises ou brun-clair, surtout sur l'avoine qui est très sensible à cette déficience. Le traitement le meilleur, d'ailleurs praticable généralement avec succès, consiste en une aspersion du feuillage de la plante avec une solution de sulfate de manganèse à 0,5 %. On peut aussi répandre du sulfate de manganèse comme un engrais ordinaire.

Une déficience extrêmement importante chez de nombreuses variétés de plantes est la *carence en bore*. Les symptômes ont en général une apparence caractéristique pour chaque variété de sorte qu'il existe de nombreuses appelations de maladies ayant la même origine. La plus connue est peut-être la pourriture du cœur de la betterave sucrière ou fourragère. C'est là une maladie grave et très répandue contre laquelle il est nécessaire de lutter. L'utilisation d'engrais boriqués pour la betterave est d'ailleurs entrée dans les mœurs des cultivateurs. Le choufleur peut également présenter des symptômes de déficience en bore; sa tête est alors brune, et l'intérieur de son tronc creux. Chez les pommes, il y a formation de liège interne et le fruit se bosselle.

La déficience en bore atteint en général les tissus méristématiques; chez les arbres fruitiers, les bourgeons meurent. Peu à peu toute l'extrêmité de la branche se dessèche. Cette grave maladie a provoqué de gros dégâts dans le verger valaisan. Elle est maintenant en régression par suite de l'application de borax. La déficience en bore est toujours accentuée par le chaulage et par la sécheresse. Elle se produit de préférence sur sol sableux. Le bore est le seul élément pour lequel les seuils de déficience et de toxicité soient très rapprochés, ce qui incite à la prudence dans l'application d'engrais boriqués.

Les symptômes de la *déficience en zinc* sur arbres fruitiers sont très caractéristiques. Par suite du raccourcissement très accentué des entre-nœuds à l'extrêmité des branches, les feuilles sont très rapprochées et forment un bouquet foliaire, ou une rosette. Les feuilles sont en outre chlorotiques, de surface réduite. L'excès d'engrais phosphatés ou de phosphates naturels en sols légers ou très humifères peut conduire à cette déficience. Elle est extrêmement répandue dans toutes les cultures d'agrumes. Cette déficience peut être combattue par application de bouillie au sulfate de zinc à 1,5 % + 0,75 % de chaux sur le feuillage ou de sulfate de zinc à 5 % au cours de l'hiver.

*La déficience en cuivre* est également provoquée par un excès de phosphates. Les symptômes de cette déficience présentent quelque analogie avec ceux de la carence en bore: dessèchement du bourgeon terminal chez les arbres fruitiers, débourrement prématuré des bourgeons secondaires qui meurent à leur tour. L'ensemble prend l'aspect d'un balai noirâtre. Peu connue autrefois, cette déficience est maintenant signalée dans divers pays.

Enfin, la *déficience en molybdène* est encore peu connue. Le molybdène paraît intervenir dans les processus de réduction des nitrates. Il est à l'origine d'une maladie du chou-fleur assez répandue en Angleterre, le «Whiptail» qui présente un amenuisement de la surface du limbe et le dépérissement des extrêmités de croissance. Cette maladie apparaît sur sol acide, tandis que sur sol alcalin il y a souvent une accumulation de molybdène. C'est le cas dans certains pâturages par exemple, provoquant une maladie du bétail déjà connue depuis longtemps et qui conduit à un affaiblissement rapide ainsi qu'à une diminution de la production du lait.

Une dernière déficience dont les symptômes ne se font voir que sur les animaux, en particulier les moutons, par l'apparition d'une forte anémie, est signalée depuis longtemps en Ecosse, ainsi qu'en Australie et en Nouvelle-Zélande. Cette maladie a été attribuée à un *déficit en cobalt* dans l'herbe pâturée.

Le défrichement et la mise en culture de nouveaux terrains, les moyens d'investigation plus poussés et la meilleure connaissance des symptômes de maladies, ont élargi sensiblement le nombre des éléments qu'il faut dorénavant fournir à la plante. A côté des engrais ordinaires azotés, phosphatés et potassiques, il est indispensable de fournir également et pour certaines cultures des engrais magnésiens, boriqués ou manganiques. L'application de sels de fer, de zinc, de cuivre ou de molybdène peut s'avérer également bénéfique dans certains cas particuliers.

On voit par là que l'amélioration de la production végétale, en qualité et en quantité, en permettant également une meilleure nutrition du bétail, contribue à l'assainissement des conditions d'existence de l'humanité.

Dr. *P. Haerry*, Konolfingen:

# Die Uperisation, ein neuartiges Milchbehandlungsverfahren

Die Unterlagen zu den nachfolgenden Ausführungen sind z. T. Vorträgen entnommen, welche von *A. Jaton* und dem Referenten anlässlich einer Tagung am 4. Juni 1952 in Konolfingen vor massgebenden Milch- und Ernährungswissenschaftern aus Deutschland und der Schweiz gehalten wurden.

Unsere Bestrebungen auf dem Gebiete der Milchbehandlung bei ultrahohen Temperaturen und ultrakurzen Zeiten gehen auf ca. 5 Jahre zurück. Der Generaldirektor der Ursina AG, Herr *Gressly*, war von jeher Verfechter höherer Milchvorwärmetemperaturen, und seine Erfahrungen und Beobachtungen anlässlich Geschäftsreisen in USA bestätigten diese Richtung. Der Prozess, *Uperisation* genannt, stellt das Resultat dieser in konsequenter Weise durchgeführten Gedanken dar. Es ist dies kurz vorweggenommen ein Dampfinjektionsverfahren zum Zwecke der Stabilisierung der Milch und zur Erreichung steriler Produkte. Ein Prinzip also, das zugleich die Vorteile der Pasteurisation und der Sterilisation in sich vereinigen soll, wenn möglich ohne mit deren Nachteilen behaftet zu sein. Die Ingenieure der Firma Gebr. Sulzer AG entwickelten in Zusammenarbeit mit unserem wissenschaftlichen und technischen Stab die Anlage bis zur heutigen Gestalt (Prinzip-Schema der Uperisation).

Neben der primären Aufgabe der Bekämpfung bestimmter Fehler bei der Herstellung von gezuckerter Kondensmilch durfte erwartet werden, dass die Anwendung von bisher unbekannt hohen Temperaturen zur Verbesserung anderer Produkte behilflich sein könnte. Wir erblickten u.a. in der neuen Richtung eine Möglichkeit zur Verbesserung von Farbe und Geschmack unserer sterilisierten Produkte. Es durfte vermutet werden, dass solche Erzeugnisse in allen massgebenden Eigenschaften einer pasteurisierten Milch näher zu stehen kämen. Das weitere Ziel umschrieb sich wie folgt:

Eine Milch auf den Markt zu bringen, die in natürlicher oder kondensierter Form in alle sichtbaren oder unsichtbaren Eigenschaften einer genügend pasteurisierten Milch ebenbürtig ist, mit dem zusätzlichen Vorteil einer unbeschränkten Aufbewahrungsmöglichkeit.

Die Technik, welche zum Ziele führen sollte, war bezeichnenderweise nie Gegenstand grösserer Diskussionen, was nicht so selbstverständlich ist, wenn man bedenkt, dass z.B. neueste amerikanische Anlagen auf einer Wärmeübermittlung durch eine Metallwand beruhen. Ebenso wurde von anderer Seite mit Bestrahlung oder Beschallung versucht, zu ähnlichen Resultaten zu gelangen. Demgegenüber haben die Amerikaner *Grindrod* [1]), *Brown* [2]), *Peebles* [3]) und andere auch zum mindesten Versuchsanlagen auf dem Dampfinjektionsprinzip entwickelt. Das erste Problem war also eines technischer Natur. Es handelte sich im wesentlichen darum, die Erhitzung homogen zu gestalten, d.h. es dürfte kein infinitesimales Milchanteilchen mehr oder weniger Wärme bekommen, als für den erwünschten

Zweck der physikalischen oder bakteriologischen Stabilisierung unbedingt notwendig ist. Da die Erfahrungen auf dem Gebiet der Dauermilchprodukte uns nach und nach zu entschiedenen Gegnern der Luft bei der Milchverarbeitung ausgebildet haben, ist es nicht verwunderlich, wenn das zweite Problem dasjenige der Entlüftung, vorgängig zur Uperisation gewesen ist. Sie hören später noch Näheres zu dieser Frage.

Es zeigte sich ferner, dass ein bestimmter Homogenisationseffekt mit dem Verfahren einhergeht. Es galt denselben auf eine Stufe zu bringen, die für Kondensmilch genügen würde, oder ihn nach Belieben den unterschiedlichen Anforderungen der Kundschaft in verschiedenen Ländern anpassen zu können.

Es liegt im Prinzip begründet, dass dieses Verfahren an die Qualität des Dampfes besondere Anforderungen stellt. Diese wird sichergestellt durch Regler, Kühler, Filter, Abscheider und eventuell Entgaser. Mit der Entgasung sowohl der Milch als auch des Dampfes behandeln wir kurz die Oxydationsprobleme bei der Uperisation.

Zweifellos stellt die in Milch gelöste Luft ein wichtiges Glied in der Kette der Oxydationseinflüsse dar. Unter den gegenüber Röhren- oder Plattenerhitzern verschärften Versuchsbedingungen ist eine vermehrte Aggressivität des gelösten Sauerstoffes zu erwarten.

Der Entgasungseffekt unserer Entgasungsgruppe wurde nach einer Ascorbinsäure-Oxydasemethode von *Sharp* [4]) in Milch zu mindestens 80 % bestimmt. Je nach Aufbereitungsart des Dampfes kann dieser unter Umständen beträchtliche Mengen Sauerstoff enthalten. Zur Entfernung solch unerwünschter Sauerstoffquellen ist ein Sauerstoffadsorptionsturm entwickelt worden. Das Prinzip besteht in der Bindung von Sauerstoff an aktiven Flächen, wodurch der grösste Teil dieses Gases ausgeschieden wird.

Die Rolle, welche der Ascorbinsäure als Oxydationsschutzstoff zugeschrieben wird, ist nach wie vor unbestritten. Wenn auch anfangs deren Bedeutung etwas überschätzt wurde, so stellt doch noch beim heutigen Stand der Kenntnis der Oxydationsvorgänge das stark reduzierende Vitamin C ein wichtiges Glied in der Kette der Schutzstoffe dar, nicht zuletzt wegen der Beeinflussung des Redoxpotentials. Da dieser Wirkstoff sowohl temperatur- als auch sauerstoffempfindlich ist, darf sein Verlust als Masstab für die Beurteilung der Uperisierung in bezug auf Oxydation als gegeben erscheinen. *Bernhard* hat in seinem Gutachten des Physiologischen Institutes der Universität Basel Vitamin C nach der Methode von *Roe* und *Oesterling* bestimmt und erkannt, dass nur ein geringer, nicht signifikanter Mehrverlust in der uperisierten gegenüber der pasteurisierten Milch stattgefunden hat, während die autoklavierte gegenüber den erstgenannten Milchen deutlich abfällt. Damit erhält das schonende Prinzip der Uperisation gegenüber der Autoklavierung auch mit der hitzelabilen Ascorbinsäure seine Bestätigung. Unsere eigenen Messungen in entgasten und nicht entgasten uperisierten Milchproben unterstrichen die bedeutende Rolle der Entlüftungsgruppe, indem die entgasten Proben deutlich messbare geringere Vitamin C-Verluste auf-

weisen. Es ist bekannt und teilweise ausführlich bearbeitet, dass hoch-kurzpasteurisierte Milch Oxydationsschutzstoffe in Form von sogenannten «reduzierenden Substanzen» bildet. In jüngster Zeit wurde auch der chemische Charakter dieser Körper zu erkennen versucht [5]). Es konnte unzweifelhaft eine wesentlich erhöhte Resistenz der uperisierten Milch gegen Oxydation unter dem Einfluss des Sonnenlichtes beobachtet werden.

*Gould* [6]) machte die Bildung von Schwefelwasserstoff, vergesellschaftet mit Kochgeschmack, verantwortlich für die Verhinderung von Oxydationsgeschmack in pasteurisierter Milch. Die Bildung eines Schwefelwasserstoffgeruches, der bei jeder Milcherhitzung auf über 80° auftritt, konnte auch gelegentlich in uperisierter Milch beobachtet werden und dürfte einige Hinweise geben. Sehr wahrscheinlich entstehen bestimmte Gruppen von reduzierenden Substanzen, denen jedoch die bisher beobachteten Begleiter wie Kochgeschmack und Bräunung vollständig fehlen.

Die weiteren Ausführungen enthalten noch einige Erörterungen technischer Art. Dem Zuhörer könnte die Frage aufgetaucht sein, ob bei diesem Dampfinjektionsprinzip nicht die Gefahr einer Verdünnung der Milch bestehe. Dadurch, dass wir jedoch die Möglichkeit besitzen, die Höhe der Vorwärmetemperatur im Röhrenerhitzer vorgängig zur Uperisation und den Expansionsdruck nach der Uperisation in weiten Grenzen zu bewegen und beliebig einzustellen, wird die ursprüngliche Milchkomposition unter verschiedenen Arbeitsbedingungen ohne Schwierigkeit erreicht. Es besteht infolgedessen keine Gefahr der Wässerung, um so weniger, als die Möglichkeit einer kontinuierlichen Kontrolle der durchfliessenden Milch durchaus im Bereich der technischen Möglichkeiten liegt. Das Eidg. Gesundheitsamt hat denn auch in seinen Ausführungen betreffend Uperisationsverfahren für die Aufbereitung von Konsummilch bestätigt, dass dieses als zweckmässiges Verfahren zur Milchentkeimung anerkannt wird.

Durch die im Entlüfter und im Expansionsgefäss eintretende Wasserdampfdestillation wird im Masse der im Fett sowie im fettfreien Anteil der Milch enthaltenen freien, flüchtigen Säuren eine Säuregraderniedrigung bewirkt, die normalerweise 1—2,5° Dornic beträgt. Hingegen zeigen der Refraktionsindex des Milchserums, Gefrierpunkt und die Viskosität keine messbaren Veränderungen.

Probleme, die mit der Feinstruktur der Proteine zusammenhängen, werden in Zusammenarbeit mit der milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Liebefeld bearbeitet.

Beobachtet man uperisierte Milch im *Wood*'schen Licht, so leuchtet sie hell gelb, wie frische oder pasteurisierte Milch. Sie lässt sich infolgedessen rasch und mit Sicherheit von im Autoklaven sterilisierter Milch unterscheiden, die blau aufleuchtet. Misst man das Reduktionsvermögen der Milchproben gegenüber Methylenblau bei der Kochtemperatur des Wassers, so tritt die Entfärbung bei sterilisierter Milch in 5—10 Minuten ein. Bei uperisierter Milch braucht es nach bisherigen Erfahrungen 20—40 Minuten, während bei kurzzeit-pasteurisierter Milch 1½ und mehr Stunden notwendig sind. Frischmilch entfärbt sich unter den

gleichen Temperaturbedingungen auch in weniger als einer 1/2 Stunde, wird aber mit Hilfe bekannter Methoden sicher erkannt. Somit glauben wir einfache Testmethoden in der Hand zu haben, die eine rasche und sichere Unterscheidung von uperisierter und sterilisierter Milch einerseits und uperisierter und pasteurisierter Milch andererseits gestatten werden. Zu bemerken ist, dass beide Tests durch *A. Jaton* in unserem Laboratorium zur Anwendung gekommen waren, bevor sie in beinahe gleicher Ausführung von anderer, allerdings von uns ganz unabhängiger Seite veröffentlicht wurden [7]).

Ich hoffe, mit diesem Abriss einen kurzen Einblick in ein neuzeitliches Problem der Milchbehandlung gegeben zu haben. Wie Sie selbst wissen, sind technische Verfahren vor allem in ihren ersten Stadien stetiger Entwicklung unterworfen. Wir glauben immerhin einen wesentlichen Schritt getan zu haben und werden Ihnen voraussichtlich schon in nicht allzu ferner Zeit derartig behandelte Produkte auf dem Markte offerieren können.

*Literatur*


1) *Grindrod:* US Pat. 19, 193 (June 5, 1934); US Pat. 2, 020, 309 (Nov. 12, 1935); US Pat. 2, 170, 195 (Aug. 22, 1939).

2) *Brown, Lazar, Wassermann, Smith* und *Cole:* Rapid heat processing of fluid foods by steam injection. Ind. Eng. Chem. 43, 2949 (1951).

3) *Peebles* und *Manning:* US Pat. 2, 090, 985 (Aug. 24, 1937).

4) *Sharp:* Quantitative Determination of dissolved Oxygen, Ascorbic Acid Oxydase Method. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 593 (1941).

5) *Stewart:* Determination of heat-produced reducing Substances in Milk with Porphyrexide. J. Dairy Sc. 34, 743 (1951).

6) *Gould:* Cooked and oxydised Flavors of Milk as affected by ferrous Iron. J. Dairy Sc. 22, 1017 (1939).

7) *Schulz* und Mitarbeiter: Nachweis reduzierender Substanzen in bakteriell zersetzter und in hitzeveränderter Milch mit Hilfe der 90° Reduktaseprobe. Milchwissenschaft 7, 214 (1952).



Dr. *A. Fuchs,* Konolfingen:


## Biologische und physiologische Merkmale der uperisierten Milch

Die Uperisation ist ein kontinuierliches Milchsterilisierungsverfahren der Alpura AG, Bern. Entlüftete und vorgewärmte Milch wird durch Dampfinjektion auf Temperaturen von ca. 150° C erhitzt und abgekühlt. Zur Erreichung der Sterilität ist eine Haltezeit der Milch bei der genannten Temperatur von 0,75 Sekunden notwendig. Nach aseptischer Abfüllung in ein geeignetes, steriles Verpackungsmaterial weist uperisierte Milch eine praktisch unbeschränkte Haltbarkeit auf. *Burri* [1]) stellte fest, dass in uperisierter Milch neben der Sterilität auch

eine weitgehende Erhaltung der Rohmilcheigenschaften in Bezug auf Aussehen, Geruch und Geschmack erreicht wird. Zur Beurteilung der Konsumtauglichkeit von uperisierter Milch kommen den ernährungsphysiologischen und biologischen Merkmalen entscheidende Bedeutung zu.

*Laszt* [2]) prüfte in vergleichenden Versuchen uperisierte und kurzzeitpasteurisierte Milch auf ihren physiologischen Nährwert und auf weitere biologische Eigenschaften. Bei den verwendeten Ratten wurden das Wachstum, die Stickstoff- und Fettbilanz und der Hämoglobingehalt des Blutes bestimmt. Die ausschliesslich mit den zwei erwähnten Milcharten unter Zusatz von Rohrzucker ernährten Ratten zeigten in jeder Beziehung das gleiche Verhalten, so dass man auf keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Futtermitteln schliessen kann. Auch im Dauerversuch über 600 Tage zur Ermittlung der natürlichen Lebensdauer der Ratten, die eventuell durch feinere, analytisch nicht erfassbare Veränderungen der Eiweissbestandteile oder durch Änderungen im Gehalt und in den Eigenschaften der Vitamine in den betreffenden Milchen beeinflusst werden könnte, waren keine gesicherten Unterschiede feststellbar.

Kurzzeiterhitzte (15 Sekunden auf 75° C), auf 150° C uperisierte und autoklavierte Milch wurde von *Bernhard* [3]) auf den biologischen Nährwert und auf den Gehalt an Vitaminen C und D untersucht. Neben einer Grunddiät wurden an Rattengruppen von je 12 Tieren die zu prüfenden Milchen verabreicht. Die grösste Gewichtszunahme wurde mit pasteurisierter Milch erreicht, und es besteht gegenüber autoklavierter Milch ein statistisch gesicherter Unterschied zu Gunsten von pasteurisierter Milch. Beim Vergleich von pasteurisierter und uperisierter Milch ist die bestehende Gewichtsdifferenz nicht signifikant. Die uperisierte Milch darf mit der pasteuriserten Milch zusammen gegenüber der im Autoklaven sterilisierten Milch als biologisch wertvoller bezeichnet werden.

An Vitamin C bestimmt *Bernhard* in pasteurisierter Milch im Mittel 20 mg pro Liter Milch (Methode *Roe* und *Österling* [4])), während in uperisierter Milch 17 mg pro Liter und in autoklavierter Milch noch 12 mg Ascorbinsäure pro Liter ermittelt wurden. An Vitamin D enthalten pasteurisierte und uperisierte Milch mit 70 und 75 I.E. pro Liter etwa gleichviel; autoklavierte Milch weist einen höheren Gehalt von 90 I.E. auf.

Mit Hilfe von mikrobiologischen Bestimmungsmethoden wurden einige Komponenten der Vitamin B-Gruppe bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Uperisationsprozess die in Rohmilch vorhandenen Mengen an Vitamin $B_2$, $B_6$ und an Nikotinsäure erhalten bleiben. Vom hitzelabilen Vitamin $B_1$ wurde in uperisierter Milch ein Verlust von 10 % ermittelt, ein Wert, der, verglichen mit kurzzeitpasteurisierter Milch, um 8 % höher liegt. Durch das bisherige Sterilisierungsverfahren im Autoklaven wurden 25 % des ursprünglichen Aneuringehaltes inaktiviert. Die Werte für Ca-Pantothenat bewegen sich in ähnlichen Grenzen wie bei Vitamin $B_1$.

Als empfindliche Methoden zur Kontrolle einer einwandfrei durchgeführten Milchpasteurisation haben sich neben den bakteriologischen Untersuchungen vor

allem Enzymreaktionen bewährt, so vor allem der Peroxydase- und der Phosphatasenachweis. Schwierigkeiten bei der Phosphatasebestimmung in sterilisierter Milch werden durch *Aschaffenburg* [5]), *Clegg* und *Lomax* [6]) und *Procter* [7]) diskutiert. Durch eine Überhitzung der Milch können positive Phosphataseergebnisse erzielt werden, wobei aber in den unbebrüteten Kontrollproben eine stärkere positive Reaktion vorgetäuscht wird als in den bebrüteten, zum Enzymnachweis dienenden Testproben. Das Ausmass dieser negativen Differenz soll mit dem Überhitzungsgrad parallel gehen und nach *Procter* mit einer Befreiung von Sulfhydrylgruppen in Zusammenhang stehen.

In frisch hergestellter und gelagerter uperisierter Milch wird das Fehlen von Peroxydase, Lipase und Reduktase ermittelt. *Anderson* und *McWalter* (vom Zentrallaboratorium der United Dairies in London) stellen in verschieden lang gelagerter uperisierter Vollmilch und uperisierter evaporierter Milch, in Aluminiumdosen verpackt, positive Phosphatasewerte von 16—28 Lovibond-Einheiten fest. Diese Beobachtungen werden mit Hilfe der Nachweisverfahren von *Sanders* und *Sager* [8]) und mit einer Folinmethode [9]) bestätigt. Da die Sterilität in allen Fällen erwiesen ist, kann an die Bildung von Bakterienphosphatase nicht gedacht werden. Die Hypothese, wonach eventuell durch den Uperisationsprozess phenolartige Stoffe in der Milch frei werden, wird widerlegt. Der positive Ausfall der Phosphataseprobe ist an das Vorhandensein des Phenyl-Phosphatesters gebunden, und auch die Verwendung von Na-Glycero-Phosphat nach einer leicht modifizierten Methode von *Abelin* [10]) führt zu positiven Werten. Vergleichende Bestimmungen über den Einfluss der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf die Phosphorsäure-Esterspaltung bei positiv reagierender, uperisierter Milch im Vergleich zu Rohmilch ergeben gleiche Kurven mit einem Maximum bei pH 10 und einem bedeutend kleineren sekundären Optimum im Bereich von pH 3—4; bei pH 7—8 ist keine Esterspaltung feststellbar. Auch aus Wärmeempfindlichkeitsprüfungen resultieren mit beiden Milcharten ähnliche Inaktivierungskurven, wobei allerdings die in Rohmilch vorhandene Phosphatase etwas wärmeresistenter ist. Da unmittelbar nach der Uperisation negative Phenolwerte erzielt werden, muss an eine Reaktivierung der ursprünglichen Milchphosphatase gedacht werden.

Die Reaktivierung der Phosphatase in der uperisierten Milch ist abhängig vom Vorhandensein von Aktivatoren bzw. von Inhibitoren, von der Lagerungstemperatur und von der Lagerungsdauer und von der thermischen Beeinflussung vor und während der Uperisation.

Die Beobachtung, dass die Phosphatase in uperisierter Milch in Weissblechdosen bei sonst konstanten Bedingungen stärker reaktiviert wird als in oxydierten Aluminiumdosen, während nach Lagerung der gleichen Milch in Pyrex- Jena- und Quarz-Erlenmeyern nur geringe Phenolwerte resultieren, lässt übereinstimmend mit der Literatur (u.a. *Nord* [11])) vermuten, dass Metalle die Reaktion wahrscheinlich katalytisch zu beschleunigen vermögen. Als starker Aktivator erweist sich der zum Abdichten der Dosen verwendete Spritzgummi, wobei die

Wirkung den anorganischen Aschenbestandteilen zuzuschreiben ist. In der Spritzgummi-Asche können Magnesium-, Zink- und Eisensalze als Aktivatoren und Calcium- und Bariumsalze in bestimmten Konzentrationen als Inhibitoren festgestellt werden. Reine Kalium-, Natrium- und Titansalze verhalten sich indifferent. Jedem Aktivator und Inhibitor kommt eine optimal wirksame Konzentration zu. Reaktivierungsversuche durch eventuell vorhandene Dampfverunreinigungen führen zu negativen Resultaten. Zusätze von Konservierungsmitteln, wie Kaliumbichromat, Formalin, Chloroform, Toluol, Quecksilberchlorid und Wasserstoffsuperoxyd führen in bestimmten Konzentrationen zu einer teilweisen bzw. vollständigen Hemmung der Phosphatasereaktivierung. Antibiotikas wie Terramycin (0,05—5000 $\gamma$ pro $cm^3$ Milch) und Penicillin (1—15 000 E pro $cm^3$ Milch) beeinflussen die Reaktion nicht.

Die Reaktivierungsgeschwindigkeit der Phosphatase ist auch von der Lagerungstemperatur abhängig. Die optimal wirksame Temperatur liegt bei 34° C. Bei Temperaturen von 4—10° C ist praktisch keine Reaktivierung feststellbar. Mit steigenden Temperaturen über 34° C nehmen die Phosphatasewerte wieder ab.

Auch die thermische Beeinflussung der Milch ist für die Reaktivierbarkeit des Phosphataseenzymes von Bedeutung. Die grösste Reaktivierung unter Zusatz von Aktivatoren wird bei einer Vorwärmetemperatur von 95° C und einer Kurz-Hoch-Erhitzung auf 135—140° C beobachtet, und es können Phenolwerte von über 100 $\gamma$ pro $cm^3$ Milch erreicht werden. Bei zunehmender Uperisationstemperatur sinkt der reaktivierbare Anteil der Phosphatase und beträgt bei 180° C noch ca. 25 % des maximal erreichbaren Wertes. Bei mehrmaliger Uperisierung derselben Milch wird die Reaktivierungsfähigkeit pro Durchfluss jedesmal um ca. 50 % reduziert. Wird die Milch vorgängig der Uperisation pasteurisiert, so ist keine oder nur eine bescheidene Reaktivierung möglich. Auch in einem Röhrenerhitzer auf über 80° C hochpasteurisierte Milch weist nach Zusatz von Aktivatoren und von Terramycin als Konservierungsmittel nach einer mehrtägigen Bebrütung reaktivierte Phosphatase auf. Bei Dauer- und Kurzzeitpasteurisation der Milch konnten bis jetzt keine positiven Phenolwerte gefunden werden. Im Gegensatz zu hochpasteurisierter und uperisierter Milch steht die Feststellung, dass bei im Autoklaven sterilisierter Milch sowohl mit als auch ohne Zusatz von Aktivatoren in keinem Falle reaktivierbare Phosphatase mehr nachweisbar ist und somit irreversibel inaktiviert zu sein scheint.

Als Kontrollmethode einer ausreichenden Sterilisation der Milch empfiehlt *Aschaffenburg* [5]) den Trübungstest. Durch Zusatz von Ammonsulfat gewonnenes Milchserum wird in siedendem Wasserbad während einigen Minuten erhitzt. Werden im Autoklaven die Temperaturbedingungen, die die Sterilität der Milch gewährleisten, eingehalten, so bleibt das erhitzte Milchserum klar. Die in pasteurisierter und uperisierter Milch resultierende Trübung weist darauf hin, dass die löslichen Proteine nicht völlig denaturiert sind.

*Zusammenfassung*

Biologische Untersuchungen zeigen, dass bei der Herstellung von steriler Milch mit Hilfe des Uperisationsverfahrens ähnlich der Milchpasteurisation eine weitgehende Erhaltung der Nährstoffe und der Vitamine in der Milch gewährleistet wird.

Im Gegensatz zu autoklavierter Milch ist in der uperisierten Milch ein Teil der ursprünglichen Milchphosphatase in reaktivierbarer Form vorhanden, eine Beobachtung, die sich auch bei hochpasteurisierter Milch bestätigt. Zusammen mit dem positiven Ausfall des Trübungstestes weisen auch diese Ergebnisse darauf hin, dass es sich bei der Uperisation um ein schonendes Milchsterilisierungsverfahren handelt.

*Literatur*

1) *R. Burri:* Milch und Bakterien. (Unveröffentlichtes Gutachten zu Handen der Alpura AG, Bern). Bern, Oktober 1951.
2) *L. Laszt:* Ein neues Wärmeverfahren zur Entkeimung der Milch (Uperisation). (Unveröffentlichtes Gutachten zu Handen der Alpura AG, Bern). Fribourg, Dezember 1951.
3) *K. Bernhard:* Ernährungsphysiologische Begutachtung von drei Milchsorten. (Unveröffentlichtes Gutachten zu Handen der Alpura AG, Bern). Basel, Mai 1952.
4) *Roe* und *Oesterling:* Methods of Vitamin Assay, Assoc. of Vitamin Chemists, N.Y. 1951.
5) *R. A. Aschaffenburg:* 147 Mon. Bull. Minist. Hlth. Lab. Serv. London, 6, 159 (1947).
6) *L. E. Clegg* und *K. L. Lomax:* J. of the Society of Dairy Technology, Vol. I, 4, 245 (1948).
7) *F. Procter:* The Dairyman, 66, 9, 495 (1949).
8) *G. P. Sanders* und *O. S. Sager:* J. Dairy Sci. 29, 737 (1946) und 30, 909 (1947).
9) Standard Methods for the Exam. of Dairy Prod., 9th Ed. 1948, 278 Am. Publ. Hlth. Assoc.
10) *I. Abelin:* Therapeutische Umschau, 7, 6, 83 (1950).
11) *F. F. Nord:* Advances in Enzymology, 10, 98 (1950).

Prof. *Rothe,* Berlin:

Ein Referat ist der Redaktion leider nicht zugekommen.

Dr. *E. Novel,* Genève:

# De quelques analyses bactériologiques de jus de carottes et de jus de fruits

Nous avons procédé, durant le premier semestre de cette année 1952, à l'examen bactériologique d'un certain nombre d'échantillons de jus de carottes et de fruits pressés dans les appareils «ad hoc» que l'on trouve sur le marché suisse.

Nous résumons dans le tableau 1, les résultats quantitatifs (nombre de germes totaux et colimétrie) que nous avons obtenus lors de l'analyse des jus de carottes.

*Tableau 1*

| Echantillons prélevés | Nombre de germes par cm³ | Nombre de colibacilles par cm³ | Echantillons prélevés | Nombre de germes par cm³ | Nombre de colibacilles par cm³ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 404 000 | 1 000 | 11 | 87 000 | 1 000 |
| 2 | 1 108 000 | 1 000 | 12 | 1 650 000 | 1 000 |
| 3 | 1 083 000 | 1 000 | 13 | 360 000 | 1 000 |
| 4 | 1 201 000 | 1 000 | 14 | 700 000 | 1 000 |
| 5 | 1 362 000 | 1 000 | 15 | 1 100 000 | 10 000 |
| 6 | 1 348 000 | 1 000 | 16 | 1 520 000 | 10 000 |
| 7 | 620 000 | 1 000 | 17 | 40 000 | 10 000 |
| 8 | 161 000 | 1 000 | 18 | 70 000 | 1 000 |
| 9 | 71 000 | 1 000 | 19 | 1 250 000 | 10 000 |
| 10 | 78 000 | 1 000 | 20 | 110 000 | 100 |

Sur 20 échantillons, nous voyons que 10 comportent un nombre de germes dépassant le million par cm³, 5 de 100 000 à 700 000, 5 de 40 000 à 87 000 bactéries par cm³, le maximum absolu étant de 2 404 000, le minimum absolu de 40 000 microorganismes par cm³.

Quant à la présence d'E coli, la plupart des examens ont mis en évidence 1000 colibacilles par cm³ (15 fois); 10 000 colibacilles par cm³ ont été rencontrés dans 4 échantillons; une fois seulement, la teneur n'a été que de 100 colibacilles par cm³.

Un tel nombre de germes (tant au point de vue des germes totaux que de la teneur extrêmement élevée en E. coli) est évidemment catastrophique pour un produit alimentaire consommé frais, immédiatement après pressurage et sans autre précaution.

## *Espèces microbiennes rencontrées dans les jus de carottes*

Il importait, sur le vu des analyses quantitatives effectuées, d'identifier les principales espèces microbiennes rencontrées. Au moyen des tests habituels de détermination bactérienne (caractères morphologiques, culturaux, fermentaires, etc.) nous avons pu mettre en évidence dans les jus de carottes, les espèces suivantes:

Escherichia coli, type fécal I
Escherichia coli, type fécal II
Coliformes divers
Aerobacter aérogènes
Proteus vulgaris
Streptococcus faecalis (entérocoque)
Bacillus mesentericus
Bacillus subtilis
Bacillus mycoïdes
Pseudomonas fluorescens
Sarcines diverses.

Par contre, et dans aucun des échantillons, nous n'avons pu déceler des microorganismes appartenant au groupe des Salmonella (typhique, paratyphiques, bacilles de Gärtner, d'Aertrycke, etc.) ou des dysentériques (Shiga, Flexner, Strong, Schmitz, Kruse-Sonne, etc.).

Les espèces identifiées appartiennent donc toutes à celles que l'on rencontre dans le sol, les eaux résiduaires ou d'égout ou encore les matières fécales.

## *Origine des germes*

Afin de savoir si les espèces microbiennes rencontrées étaient d'origine exogène (souillure simple par la terre) ou si les microorganismes pouvaient se trouver à l'intérieur même de la carotte, nous avons procédé aux essais suivants:

Des carottes prêtes à être utilisées, c'est-à-dire soigneusement lavées préalablement, puis débarrassées de leur cuticule mécaniquement, ont été ensemencées sur gélose nutritive. Pour ce faire, nous avons coupé les carottes en lamelles de 1 à 2 mm d'épaisseur, au moyen d'un scalpel stérile et chacune de ces lamelles était déposée sur le milieu, puis enlevée après 1 minute de contact. L'ensemencement était donc réalisé par décalque.

Les lamelles externes — bien que lavées et pluchées — ont toujours montré un nombre considérable de colonies microbiennes, d'autant moins nombreuses pourtant que les lamelles découpées étaient plus proches du centre de la carotte.

Par contre, si l'on prenait soin de faire passer les carottes, après lavage préalable et épluchage, par plusieurs bains successifs dans de l'eau stérile (5 passages) ou en les stérilisant extérieurement en les submergeant dans de l'eau bouillante,

les lamelles internes — coupées stérilement — n'ont jamais donné lieu, par décalque toujours, à la moindre prolifération bactérienne.

Il s'ensuit donc que la pullulation rencontrée dans les jus de carottes est toujours due — bien entendu si les carottes sont saines et spécialement choisies pour être consommées extemporanément après pressurage — à une contamination tellurique.

En effet, même après un lavage soigneux, l'épluchage de la couche épidermique de la carotte est insuffisant pour la priver des germes d'origine exogène et c'est le couteau lui-même qui réalise l'ensemencement de la surface sous-jacente de la carotte.

## *Presse-fruits*

Que la machine soit neuve, qu'elle ait été déjà utilisée à plusieurs reprises, qu'elle vienne d'être nettoyée ou non, qu'elle n'ait été employée que quelques minutes seulement ou durant plusieurs heures, le jus de carotte exprimé est toujours d'une richesse en germes considérable. Nous en voulons, pour preuve, les résultats mentionnés dans le tableau 2.

*Tableau 2*

| Presse-fruits | Nombre de germes par cm³ |
|---|---|
| a) neuf, jamais utilisé, prélèvement effectué 1 minute après emploi | 700 000 |
| b) utilisé, non lavé, mais simplement débarrassé de la pulpe, puis rempli, prélèvement 1 minute après emploi | 40 000 |
| c) utilisé, pulpe encore dans l'appareil. Prélèvement fait après le 4e pressurage | 300 000 |
| d) nettoyé, lavé, prélèvement immédiat | 1 300 000 |
| e) après 4 heures consécutives d'emploi, nettoyage entre temps | 87 000 |
| f) après 8 heures consécutives d'emploi, nettoyage entre temps | 1 250 000 |

Il ressort donc des chiffres que nous venons de collationner qu'il n'y a aucune relation directe entre le nombre des germes décelés et l'état du presse-fruits (neuf, usagé, lavé ou non, lavé et nettoyé, prises d'échantillons après quelques minutes d'emploi seulement ou après plusieurs heures d'utilisation). *La pollution de l'appareil est immédiate* et il reste souillé tout au long de son emploi quand bien même l'on procède à des lavages et à des nettoyages fréquents, même à l'eau chaude. Même des stérilisations répétées à vapeur sous pression sont inopérantes puisque dès le remplissage du presse-fruits, celui-ci est «ipso facto» ensemencé par les germes des carottes.

## *Analyse de jus de pommes et de jus d'oranges*

Nous avons fait quelques analyses de jus de pommes et de jus d'oranges pressés extemporanément. Là encore, nous résumons en un simple tableau les résultats obtenus.

*Tableau 3*

*Pommes*

| No | Germes par cm³ | Moisissures par cm³ |
|---|---|---|
| 1 | 3700 | 1000 |
| 2 | 10 | 100 |
| 3 | 1000 | 1400 |
| 4 | 660 | 1500 |
| 5 | 530 | 5000 |
| 6 | 500 | 3500 |

*Tableau 4*

*Oranges*

| No | Germes par cm³ | Moisissures par cm³ |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 1 |
| 2 | 40 | 200 |
| 3 | 17 | 38 |
| 4 | 70 | 130 |

Qu'il s'agisse donc de jus de pommes ou de jus d'oranges, pressés et consommés immédiatement, l'on voit que la pollution est beaucoup plus faible que celle que l'on rencontre chez les jus de carottes.

Il n'y a là rien d'étonnant puisque pommes et oranges ne sauraient être souillées par des germes du sol et que les seuls microorganismes que l'on puisse mettre en évidence sont des germes aériens, ou encore des levures ou moisissures (genre Penicillium, en général) qui sont l'apanage habituel de n'importe quel fruit.

Schluss um ca. 18.15 Uhr.

Um 20.00 Uhr vereinigen sich die Teilnehmer zum offiziellen Bankett im Parkhotel. Am reich gedeckten Tisch werden sie durch schöne Geschenke der einheimischen Firmen der Lebensmittelbranche erfreut, wovon besonders der Fest-Lebkuchen, ein Biber nach einem speziell für die Tagung angefertigten Modell der Firma Felchlin-Arth und ein leckerer Camembert der Firma Baer in

Küssnacht erwähnt seien. Um 22.30 Uhr wird die Versammlung disloziert. Im Kursaal lässt Herr Zimmermann-Brunnen an den Augen der Teilnehmer das prächtige Bergland um den Urnersee in Form von Farbendias Revue passieren. Bei Musik und Tanz klingt der Tag aus.

## *2. Sitzung*

Am Samstag, 13. September, werden um 08.00 Uhr die Kurzreferate fortgesetzt.

Es sprechen die Herren

Dr. *B. Kober*, Neuchâtel, über:

## Hygiene und Tabak

Als die ersten Europäer den Boden Mittelamerikas betraten, war der Tabakgenuss den Eingeborenen schon lange Zeit bekannt.

Es ist interessant, dass diese schon sehr bald aus der verwirrenden Vielfalt ihrer Pflanzenwelt die einzige bisher bekannte Pflanzenart herausfanden, die das Alkaloid Nikotin enthält. Auch die ziemlich raffinierte Aufnahme dieses Alkaloides durch Einatmen des Rauches mittels eines zweigeteilten Rohres durch die Nasenlöcher ist physiologisch eine sehr wirksame Prozedur.

In Europa schuf sich jede Zeit — und man könnte fast sagen jeder Stand — seine spezielle, ganz auf die besonderen Bedürfnisse abgestimmte Art des Tabakgenusses.

Neben dem Tabakschnupfen, Tabakkauen, dem Pfeifenrauchen kam in Europa erst relativ spät die Zigarre auf, der vor nicht allzulanger Zeit die Zigarette folgte, die in einem beispiellosen Siegeszug, der noch immer andauert, sich einen grossen Teil der Menschheit untertan gemacht hat.

### *Das Nikotin*

Der Gehalt an Nikotin unterscheidet die Tabakpflanze von allen andern Pflanzenarten. Das Nikotin ist also für den Tabak der charakteristische und zugleich der wirksamste Stoff.

Reines Nikotin ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht von etwas über 1 und dem Siedepunkt bei ca. 246° C.

Es wurde an der Universität zu Heidelberg im Jahre 1828 von *Reimann* und *Posselt* entdeckt. Seine Formel wurde 1893 von *Pinner* aufgestellt. Danach müssen wir das Nikotin als Kondensationsprodukt von Pyridin mit Methylpyrollidin auffassen.

Nikotin ist in der Tabakpflanze in einer Menge von 0—13 % enthalten. Am meisten davon enthalten die Blätter, während die reifen Samen nikotinfrei sind. Von den Blättern enthalten die untersten am wenigsten Nikotin. Der Nikotin-

gehalt nimmt meist zu, je höher die Blätter an der Pflanze stehen. Innerhalb eines Blattes ist die Blattspitze am nikotinreichsten. Zwei Pflanzen eines Feldes können grosse Unerschiede im Nikotingehalt aufweisen. Ebenso die verschiedenen Ernten ein und derselben Tabaksorte. So ist es erklärlich, dass auch der Nikotingehalt der Tabakerzeugnisse schwankt.

Das Nikotin im Tabakblatt wird von einer ganzen Anzahl von sogenannten Nebenalkaloiden begleitet, die aber an Menge unbedeutend sind, wie auch an Wirksamkeit dem Nikotin sehr nachstehen, so dass sie bei der Betrachtung der physiologischen Wirkungen des Tabaks vernachlässigt werden können.

Das reine Nikotin gehört zu den wirksamsten Giften. Beim Tabakgenuss, der in unserer Zeit fast ausschliesslich im Rauchen, d.h. dem Einsaugen des Tabakrauches in den Mund, manchmal aber auch bis in die Lunge, besteht, wird natürlich nur ein kleiner Teil des im Tabak enthaltenen Nikotins vom Körper aufgenommen, ja es gelangt nur ein verhältnismässig geringer Teil des Nikotins in den Hauptstromrauch. Die Verhältnisse liegen hier bei jedem Tabakerzeugnis verschieden, doch kann man annehmen, dass im Durchschnitt bei Zigaretten 10—30 % des Gesamtnikotins in den Hauptstromrauch gelangen. Je nach der Art des Rauchens und der Art des Tabaks werden dann 1,7—10 % des Gesamtnikotins vom Raucher aufgenommen.

Das Nikotin ist in der Tabakpflanze an verschiedene organische Säuren gebunden. Beim Verbrennen des Tabaks erscheint das Nikotin bei den *hellen* Tabaken, die meist auch viel Zucker enthalten, als Nikotinsalz in der dispergierten, also fest-flüssigen Phase des Hauptstromrauches. Dieser Rauch reagiert schwach sauer, und die Nikotinabgabe der Zigarette erfolgt gleichmässig. — Die dunklen Tabake dagegen sind meist zuckerarm und haben einen alkalischen Hauptstromrauch, der einen Teil des Nikotins in dampfförmigem Zustand, also in der dispergierenden Phase enthält. Dieser Teil des Nikotins wird schubartig abgegeben und von der Schleimhaut des Rauchers auch sehr rasch aufgenommen. Der Rest des Nikotins der schwarzen Tabake wird dann als Nikotinsalz langsam abgegeben.

Diese Einteilung der Tabake in eine Gruppe mit saurem und eine Gruppe mit alkalischem Hauptstromrauch stammt von *Wenusch*, dem Chefchemiker der österreichischen Tabakregie. Sie gibt uns den Schlüssel zum Verständnis der verschiedenen Wirkungen des Zigaretten- und Zigarrenrauches. Die Zigarrentabake gehören meistens der Gruppe mit alkalischem Hauptstromrauch an, deren Nikotin teilweise schubartig abgegeben wird. Der Nikotinschub tritt für den Raucher erst beim Rauchen der zweiten Hälfte der Zigarre in Erscheinung. Der Zigarrenstummel ist daher sehr nikotinreich, und die vom Raucher gewünschte Nikotinaufnahme tritt schon beim Mundrauchen ohne Inhalieren ein. — Bei der Zigarette dagegen, die meist aus Tabaken mit saurem Hauptstromrauch besteht, der keinen Nikotinschub aufweist, wird der Rauch sehr oft inhaliert, um die gewünschte Nikotinaufnahme herbeizuführen. Doch können zwei Zigaretten von gleichem Nikotingehalt eine ganz verschiedene physiologische Wirkung haben,

denn die Dispersität der Nikotinsalze kann ganz verschieden sein, was natürlich eine ganz verschiedenartige Aufnahme des Nikotins zur Folge hat.

Auch beim Pfeifenrauchen spielt die Verschiedenheit der Nikotinabgabe durch die hellen und die dunklen Tabake in den Rauch eine grosse Rolle: Die Tabake der alkalischen Gruppe werden mit langem Pfeifenrohr geraucht. Das Schubnikotin kann sich fast vollständig im Rohr kondensieren und wird dadurch unschädlich für den Raucher. Die hellen Virgintabake dagegen raucht man aus der kurzen Pfeife.

Das Nikotin wird von der Schleimhaut des Rauchers — sei es des Mundes, der Lunge oder des Magens — sehr leicht aufgenommen, und in sehr kurzer Zeit kann man es nachweisen. Die Leber speichert vorübergehend das Nikotin und wirkt so entgiftend. Das Nikotin wird innerhalb von 8—10 Stunden durch Harn und Schweiss ausgeschieden.

## *Die physiologischen Wirkungen des Tabakrauchens*

Als vor langer Zeit eine bekannte Zeitschrift ihren Lesern die Frage stellte: «Warum rauchen Sie?», trafen die widersprechendsten Antworten ein. Ein Leser rauchte, um das Hungergefühl zu beseitigen, der andere, um überhaupt Appetit zu bekommen. — Der eine rauchte, um einschlafen, der andere, um wach bleiben zu können. — Schliesslich nahm man das ganze Problem von der heitern Seite und erklärte alle Rauchwirkungen für Einbildung. Aber diese Deutung der einander scheinbar widersprechenden Antworten war unrichtig. Damals wusste man noch nicht, dass das Nikotin hauptsächlich auf das vegetative Nervensystem einwirkt. Dieses ist kein einheitliches Gebilde, sondern besteht aus zwei Teilen, dem Sympathikus und dem Parasympathikus oder Vagus. Der eine Teil regt an, während der andere hemmt. Jede Nervenfaser des vegetativen Nervensystems führt nun vom Gehirn zunächst zu einem sogenannten «Umschaltganglion», und erst von dort zu dem Organ, das die betreffende Faser innerviert.

Die Wirkung des Rauchens kann nun bei zwei verschiedenen Personen vollkommen gegensätzlich sein, wenn bei der ersten z.B. der Sympathikus, bei der zweiten der Vagus nikotinempfindlicher ist. Aus dem Vorhergehenden folgt schon die grosse Schwierigkeit, allgemein von den physiologischen Wirkungen des Tabaks zu sprechen. Denn diese Wirkungen sind einerseits so vielseitig und so komplex, andererseits reagiert fast jeder Mensch in seiner besonderen Weise auf das Rauchen. Es gibt auch so viele Nuancen des Rauchens, und dem Raucher stehen so verschiedenartige Tabakerzeugnisse zur Verfügung, dass wir uns bei unseren physiologischen Betrachtungen auf einige wenige Wirkungen beschränken müssen, die in ähnlicher Weise bei einer grossen Anzahl von Rauchern auftreten. Diese Wirkungen sind als Wirkungen des Nikotins erkannt worden. *Wenusch* hat viele Versuche über die Einwirkungen von Zigaretten- und Zigarrenrauchen auf Gewohnheitsraucher und Nichtraucher gemacht und hat festgestellt, dass fast immer eine mässige Blutdruckerhöhung eintrat. Bald sank dann

der Blutdruck unter die Norm, um bald wieder zur Norm anzusteigen. War der Nikotingehalt des gerauchten Tabakfabrikats 0,5 % oder darunter, so blieb die Blutdruckerhöhung aus. Diese Blutdruckerhöhung ist die Folge von zwei Nikotinwirkungen: a) der vermehrten Adrenalinausschüttung durch die Nebenniere, b) der Kontraktion verschiedener Blutgefässe.

Aus der vermehrten Adrenalinausschüttung folgt eine Veränderung des Hormongleichgewichtes im Blut, in dem Sinne, dass ein Vorwiegen des Adrenalins gegenüber dem Insulin entsteht. Damit steigt der Blutzuckerspiegel etwas. Dies könnte die Erklärung dafür sein, dass manche Raucher eine Beseitigung des Hungergefühls durch Rauchen zu verspüren glauben. Das Verschwinden des Durstes könnte auf Grund der durch das Nikotin hervorgerufenen Gefässkontraktion als eine veränderte Flüssigkeitsverteilung im Körper erklärt werden. — *Wenusch* fand auch eine gewisse Herabsetzung der Berührungsempfindlichkeit als Folge der Nikotinwirkung.

Wir sehen also, dass beim Rauchen die physiologischen Wirkungen des Nikotins im Vordergrund stehen. Doch müssen wir auch noch die Wirkung des im Rauche reichlich enthaltenen Kohlendioxyds berücksichtigen. $CO_2$ wirkt auf das Atemzentrum. Es vertieft und verlangsamt die Atmung. Vielleicht ist darauf die von manchen Rauchern behauptete bessere Konzentrationsfähigkeit zurückzuführen.

Die Wirkung des Nikotins auf die Darmperistaltik ist bekannt, doch spielt hier die Dosis eine grosse Rolle. Kleine Dosen regen an, grosse Dosen lähmen.

In der letzten Zeit geben gewisse ärztliche Betrachtungen, die das Ansteigen gewisser Krankheiten mit dem Ansteigen des Tabakkonsums statistisch in eine Parallele rücken, zu denken. Dass das Nikotin beim übermässigen Rauchen starker Tabake schädlich sein kann, hat man schon vor langer Zeit erkannt, und schon früh wurde die Forderung nach Tabakerzeugnissen mit weniger Nikotin erhoben.

*Kissling*, der Altmeister der Tabakchemie, schreibt in seinem Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation:

> «So müsste man dem Publikum rauchbaren, d.h. also gehaltreichen oder, wie die Tabakhändler sagen, qualitätsvollen Tabak, dessen Nikotingehalt eine auf höchstens 1 % zu normierende Grenze nicht übersteigt, darbieten.»

*Wenusch* schreibt in seiner Chemie des Tabakblattes:

> «Das höchste Bestreben der Tabakchemie aber muss die Erzielung von nikotinarmen Tabaken sein, die einen Hauptstromrauch von geringem Nikotinschub, beziehungsweise mit geringer Zusammenballung der Nikotinsalze geben.»

An anderer Stelle schreibt *Wenusch:*

> «Wichtiger als alle Qualitätskoeffizienten ist das Herabdrücken der Nikotingehalte der Rauchwaren . . .»
>
> «. . . Dieser Kardinalforderung sind alle Bestrebungen hinsichtlich der Qualität bedingungslos unterzuordnen.»

## *Die Herabsetzung des Nikotingehaltes von Tabak*

Schon seit über 50 Jahren bemüht man sich um die Herabsetzung des Nikotingehaltes im Tabak. Man versuchte durch Einschaltung verschiedener Ad- und Absorptionsmittel in den Rauchstrom, dem Rauch das Nikotin zu entziehen. Dazu verwendete man Schwermetallsalze, Kieselwolframsäure, Aktivkohle usw.

Auch die Verteilung solcher nikotinbindender Stoffe im Tabak wurde, allerdings ohne grossen Erfolg, versucht. Eine Anzahl von Verfahren sucht das Nikotin im Tabak als unschädlichen Komplex zu fixieren. Sodann kam eine Unzahl von Extraktionsverfahren auf. Das Nikotin sollte durch Wasser, organische Lösungsmittel und andere Stoffe extrahiert werden. Verschiedene Verfahren beruhen auf der Flüchtigkeit des Nikotins mit Wasserdampf aus dem alkalisch gemachten Tabak. Es wurde ferner die Oxydation des Nikotins versucht, um es in ungiftigere Verbindungen überzuführen.

Allen diesen Verfahren war bisher ein durchschlagender Erfolg nicht beschieden. Aber es wird auf diesem Gebiet weitergearbeitet, und vielleicht gibt es einmal die Möglichkeit, «zum Segen der Menschheit» — wie *Wenusch* sagt — «nur mehr solche Rauchwaren auf den Markt zu bringen, denen die ärgsten Giftzähne ausgezogen sind.»

Es fehlt leider auf diesem Gebiet nicht an groben Täuschungen. Vor einer Reihe von Jahren wurde mit grosser Reklame ein Produkt namens «Bonicot» angepriesen. Es war dies eine Flüssigkeit, von der ihre Erzeuger behaupteten, ein Tropfen davon auf das Ende einer Zigarette getropft, vermindere den Nikotingehalt derselben sehr bedeutend. Ich glaube man sprach in einem Falle von einer Verminderung von 69 %. Zahlreiche Gutachten von sehr prominenten Persönlichkeiten und Instituten schienen die Behauptungen der Propaganda zu beweisen, bis *Wenusch* in Wien genaue Untersuchungen anstellte, welche die Wirkungslosigkeit des Präparates ergaben. *Wenusch* veröffentlichte seine Ergebnisse in den «Fachlichen Mitteilungen der österreichischen Tabakregie». Die Erzeuger des «Bonicot» hatten nun, gestützt auf ihre Gutachten, den traurigen Mut, die österreichische Tabakregie gerichtlich zu verklagen. Es folgte ein 2 Jahre dauernder Prozess, im Verlaufe dessen bekannte Tabakchemiker einwandfrei die Richtigkeit von *Wenuschs* Untersuchungen und die vollständige Wirkungslosigkeit des «Bonicot» nachwiesen. Es ist auch vom Standpunkt der Tabakchemie schwer vorstellbar, wie ein Tropfen einer Flüssigkeit, die aus Wasser besteht, das einen geringen Zusatz organischer Säure, etwas Eisenchlorid sowie ätherisches Öl enthält, das Nikotin aus einer Zigarette zum Verschwinden bringen soll.

Zur Bestimmung des Nikotins im Tabak sind bereits eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden. Die zuverlässigsten derselben gehen nach dem Prinzip vor, dass der zu untersuchende Tabak zerkleinert und alkalisch gemacht und das Nikotin mit Wasserdampf in eine mit etwas Salzsäure versetzte Vorlage übergetrieben wird. Das überdestillierte Nikotin wird nun mit Pikrinsäure oder mit

Kieselwolframsäure gefällt und gravimetrisch bestimmt. So gelingt es, das Nikotin mit aller wünschenswerten Genauigkeit zu bestimmen, und die Bestimmung bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Um so bedauerlicher ist es, wenn eine sehr angesehene ausländische Stelle in einer Unterhaltungszeitschrift, unter einem ziemlich auffallenden Titel, Untersuchungen über 27 Arten von Tabakerzeugnissen veröffentlichte, die neben einem Bild des betreffenden Erzeugnisses das Durchschnittsgewicht derselben und den Nikotingehalt in Milligrammen enthalten. Leider sind die Nikotingehalte alle viel zu niedrig und betragen meist nicht einmal 10 % des richtigen Wertes.

Wir sind der Anschauung, dass die Öffentlichkeit ein Recht hat, unbedingt die Wahrheit zu erfahren, ohne Rücksicht auf vermeintliche geschäftliche Interessen.

*Literatur*

*R. Kissling:* Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation (Verlag Paul Parey, Berlin).
*H. Brückner:* Die Biochemie des Tabaks (Verlag Paul Parey, Berlin).
*A. Wenusch:* Chemie des Tabakblattes (A. Christ, Verlag, Bremen)
— Med. Klinik Nr. 6, 1938.
— Pharm. Zt., 79.Jg., S. 184.
Fachliche Mitteilungen der Österreichischen Tabakregie, Jg. 1927—1951.
*Fritz Lickint:* Tabakgenuss und Gesundheit (Bruno Wilkens, Verlag, Hannover).
*O. Gsell:* Bronchialkarzinom und Tabak (Schw. Med. Wo. 1951).
*P. Guisquet* et *H. Hitier:* La Production du Tabac (Paris, J. B. Baillière et Fils).
*L. v. Frankl-Hochwart:* Die nervösen Erkrankungen der Tabakraucher (Verlag Hölder, Wien-Leipzig).

*H. Pulver,* Liebefeld-Bern:

## Ertrags- und Qualitätsverbesserung des Rapses durch Anbau-, Düngungs- und Erntemassnahmen

Nach Saatdichte-, Querhack- und Vereinzelungsversuchen bei Raps werden bei grösserer Pflanzendichte höhere Erträge erzielt. Diese betragen etwa 10 % bei 40—50 Pflanzen pro Meter Reihenlänge gegenüber nur 12—15 Pflanzen. Bei Anwendung einer Saatmenge von 4, 6, 8 und 10 kg/ha wurden beim Nichtvereinzeln Körnererträge von 29,7, 31,0, 31,0 und 32,7 q/ha erhalten, gegenüber den Erträgen von 28,1, 26,6, 28,8 und 28,0 q/ha beim Querhacken mit der Zwanzigerhacke und dem nachherigen Vereinzeln. Das Querhacken und Vereinzeln kann also bei Saatmengen von 8—10 kg/ha unterbleiben.

Auf düngerkräftigen Böden mit Stallmist als Grunddüngung werden bei zusätzlichen Stickstoffgaben zu Raps im frühen Frühjahr höhere Körnererträge erzielt als bei der Stickstoffdüngung zur Zeit der Blüte. Den steigenden Stick-

stoffgaben entsprechen steigende Erträge, und es wurden als mittlere Leistung je 100 kg Stickstoff 14,6 q Körner berechnet. Ölgehaltserniedrigend wirkt nicht unbedingt die frühe Düngung, wohl aber diejenige während der Blüte des Rapses. Trotz des allgemein ungünstigen Einflusses der Stickstoffdüngung auf den Ölgehalt hat der Ölertrag aber mit steigender Düngung eindeutig zugenommen, und zwar von 8,3 auf 14,6 q/ha ohne und 9,0 auf 15,6 q/ha bei Herbstdüngung.

Auf stark saurem Rodungsboden kann der Raps nur nach erfolgter kräftiger Kalkung mit Erfolg angebaut werden. Zur Erzielung von Höchsternten aber ist eine Bordüngung notwendig. Ebenso ist die Winterhärte des Rapses bei Bormangel stark herabgesetzt.

Um über die Ertragsverhältnisse beim Reifen des Rapses orientiert zu sein, hat man in Versuchen nach bestimmtem Plan die Ernte zeitlich gestaffelt. Die dabei erhaltenen Samenerträge erfahren in den verschiedenen Ernteperioden vom 27. Juni bis zum 17. Juli, also innerhalb von 3 Wochen, eine Erhöhung von 15,7 auf 27,5 q/ha, um dann nach einigen Tagen über 26,6 auf 23,1 q/ha zu sinken. Dieser Ertragsrückgang ist auf das Aufspringen der überreifen Schoten und das dadurch bedingte Ausfallen der Körner zurückzuführen. Es lohnt sich aber trotzdem, den Raps gut reif werden zu lassen, da in der Woche vor der technischen Reife der Körnerertrag noch um 200—300 kg/ha steigen kann. Die Ölerträge in den gleichen Erntezeitabständen erhöhen sich von 6,6 über 10,0 auf 12 q/ha, um dann analog den Samenerträgen bei Überreife auf 10 q/ha abzunehmen.

Der Ölgehalt steigt in den letzten 3 Wochen vor der Reife ebenfalls noch um gut 5 % an, während das Hektolitergewicht mit der Qualitätsverbesserung des Rapses abnimmt.

Die Ölkonstanten SZ, VZ, JZ und Refraktionszahl, sowie die Senfölgehalte der Extraktionsrückstände sind bei den verschiedenen Reifezuständen des Rapses unwesentlich verändert.

Die in diesem Jahre durchgeführten gleichgerichteten Versuche bestätigen die früher gefundenen Ergebnisse.

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

Dr. *W. Hauschild*, Zürich:

# Der Dünnschichtverdampfer in der Lebensmittelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsverbesserung von Obstsaftkonzentraten

In der Lebensmittelindustrie gibt es viele Produkte, deren Konzentration aus verdünnten Lösungen grösste Schwierigkeiten bereitet, weil dieselben empfindlich sind und weil bei längerer Erwärmung wertvolle Anteile entfernt oder zerstört werden. Dadurch werden die Konzentrate stark verändert: Aussehen, Farbe und Geschmack werden verschlechtert, und wertvolle Wirkstoffe gehen verloren. Unter den wichtigsten Produkten, die hier in Frage kommen, möchte ich besonders die Milch sowie die Fruchtsäfte nennen. Denken wir nur an die ersten Fruchtsaftkonzentrate, welche durch Eindampfung der frischen Säfte gewonnen wurden und die beim Rückverdünnen mit Wasser auf ihre ursprüngliche Konzentration nur mehr wenig Ähnlichkeit mit frischen Säften hatten. Es mussten daher Methoden gefunden werden, um die Eindampfung wesentlich schonender durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde zuerst die Temperatur während der Eindampfung durch Verwendung eines immer mehr verbesserten Vakuums möglichst tief gehalten. Die Resultate waren erfreulich, aber noch lange nicht genügend, denn die nötigen Eindampfzeiten waren noch viel zu lang. Es setzten daher Bestrebungen ein, um diese Eindampfzeit so stark als möglich abzukürzen. Zu diesem Zweck war es sehr wichtig, die im Eindampfer vorhandene und dort in Bewegung oder Zirkulation befindliche Flüssigkeitsmenge so stark als möglich zu verkleinern, um deren Verweilzeit im Apparat abzukürzen.

Von der gewöhnlichen Destillationsblase, in welcher die Flüssigkeit stundenlang der Eindampfung unterworfen ist, ging die Entwicklung auf die bekannten Röhrenverdampfer über, bei welchen die gleichzeitig im Apparat enthaltene Flüssigkeitsmenge stark verkleinert werden kann.

Eine weitere Reduktion der im Apparat enthaltenen Flüssigkeitsmenge wurde durch die Konstruktion sogenannter Filmverdampfer erreicht, in denen die Flüssigkeit in Form eines dünnen Films verdampft wird.

Im Laufe der Jahre haben sich zwei grundsätzlich verschiedene Typen solcher sogenannter Filmverdampfer in der Praxis eingeführt. Es handelt sich dabei

— erstens um den von *Kestner* vorgeschlagenen und gebauten Kletterfilmverdampfer, bei welchem mit einem aufsteigenden Film in einem Röhrenbündel gearbeitet wird, und

— zweitens um das von amerikanischen Konstrukteuren bevorzugte System des fallenden Films.

Diese Apparate, deren verschiedene Ausführungsformen allgemein bekannt sein dürften, haben im wesentlichen folgendes gemeinsam:

Der dünne Flüssigkeitsfilm bildet sich auf den Heizflächen freiwillig aus, entweder durch die Schwerkraft oder durch die Strömung des gebildeten Dampfes. Diese Methode hat wesentliche Vorteile gebracht, weist jedoch immer noch schwache Punkte auf, die sich in vielen Fällen als grosser Nachteil herausstellen. Die Ausbildung des Films ist zwar bei niederen Viskositäten des Eindampfgutes meist einwandfrei. Sobald man jedoch in das Gebiet höherer Viskositäten gelangt, werden diese freifliessenden Filme unregelmässig. Dadurch können an der Heizfläche Stellen auftreten, die mit zu wenig Flüssigkeit belegt sind, so dass dort durch zu starke Eindampfung leicht eine Überhitzung auftreten kann. Ausserdem neigt der viskose Film zu einer mehr oder weniger laminaren Fortbewegung der Heizfläche, wodurch der Anteil, der die Heizfläche direkt berührt, überhitzt werden kann.

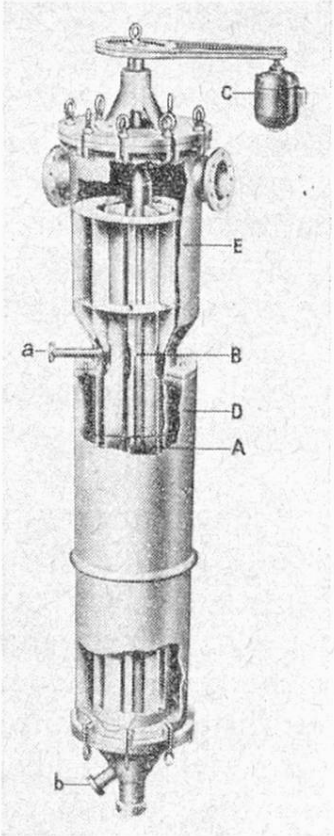
Im weitern ist mit dem genannten Filmverdampfer im allgemeinen bei einem einzigen Durchgang die gewünschte Konzentration nicht zu erreichen, weshalb mit Zirkulation gearbeitet werden muss, ähnlich wie bei den bekannten Röhrenverdampfern. In diesem Fall kann aber die genaue Verweilzeit im Apparat für alle einzelnen Flüssigkeitsanteile nicht mehr genau angegeben werden. Was gemessen wird, ist nur noch ein statistischer Mittelwert. Einzelne Anteile können in ihrer Verweilzeit diesen Mittelwert um ein Vielfaches überschreiten. Nun hat aber die Praxis gezeigt, dass in vielen Fällen die Qualität eines Produktes nicht aus der mittleren Verweilzeit des Eindampfgutes im Apparat hervorgeht, sondern aus der Verweilzeit der am längsten der Eindampftemperatur ausgesetzten Anteile, selbst wenn diese prozentual sehr gering sind.

Gerade bei der Eindampfung von Fruchtsäften ist die letztgenannte Tatsache von grosser Bedeutung. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Überhitzung von verschwindend kleinen Anteilen des gesamten Eindampfgutes bereits zu so starken Geschmacksveränderungen führt, dass diese als «Kochgeschmack» so unrühmlich bekannte Verschlechterung des Produktes schon vom Laien sofort erkannt wird.

Die Filmeindampfung wurde durch die Arbeiten von *H. Müller* in Zürich einen grossen Schritt vorwärts gebracht. Dieser führte bei der Weiterentwicklung des Filmverdampfers ein neues Prinzip ein, um die vorerwähnten Nachteile zu beheben, indem er dazu überging, den nötigen dünnen Flüssigkeitsfilm auf mechanisch zwangsläufige Art auszubilden, um ihn somit der Willkür der freiwilligen Ausbildung zu entziehen.

Die auf diesem neuen Prinzip aufgebauten Dünnschichtverdampfer möchte ich anhand eines schematischen Schnittes nunmehr etwas näher erläutern.

Die Heizfläche ist nicht mehr in Rohrbündel aufgeteilt, sondern besteht aus einem einzigen weiten Rohr, welches von einem Heizmantel umgeben ist. Der gut sichtbare Rührer nimmt die ganze Länge im Innern des horizontal aufgebauten Apparates ein. Die hier oberhalb des Heizmantels eintretende Flüssigkeit wird sofort durch die Flügel des Rührers erfasst und als dünner Film an der Innenwand verteilt. Dieser Film unterliegt nun der Verdampfung, während er




Legende:

A = Verdampfer
B = Rührer
C = Rührwerkmotor
D = Heizmantel
E = Abscheider

a = Lösungseintritt
b = Konzentrataustritt

durch Schwerkraft und Verdrängung nach unten bewegt wird und durch den Rührer in ständiger Rotation bleibt. Durch Regulierung der Dampf- und Lösungszufuhr wird nun der Verdampfungsvorgang so eingestellt, dass das Gut am untern Ende des Heizmantels die gewünschte Konzentration erreicht und bei dieser den Apparat verlässt.

Die Entnahme des Konzentrates aus dem Vakuum ist normalerweise mit einer Pumpe vorgesehen, kann jedoch auch barometrisch oder mittels Vorlagen geschehen. Die Brüdendämpfe passieren nach dem Verlassen der eigentlichen Eindampfzone den als Abscheider ausgebildeten Oberteil des Apparates. Die mitgerissenen Tröpfchen oder Schaum werden hier durch den gleichen Rührer auszentrifugiert und gegen die eingebauten Schikanen geschleudert, von wo sie der Wand nach abfliessen und der Eindampfzone wieder zugeführt werden. Nach dem Passieren des Abscheiders verlassen die Brüden den Apparat, um in einem Kondenser geeigneten Types kondensiert zu werden.

Der Dünnschichtverdampfer des beschriebenen Types hat die Zeit seiner Kinderkrankheiten überstanden und hat sich bei gegen 100 Exemplaren praktisch im Betrieb bewährt.

Bisher wurden solche Verdampfkörper durch die Firma Luwa AG Zürich von der kleinsten Laboreinheit von ca. 15 Liter Stundenleistung bis hinauf auf ca. 1000 Liter Stundenleistung gebaut. Für grössere Leistungen werden mehrere Apparate parallel geschaltet.

Ich möchte mich hier im Augenblick auf die schematische Beschreibung beschränken und — um nicht zuviel Zeit zu beanspruchen — auf die Erörterung konstruktiver Einzelheiten, welche zwar sehr wichtig sind, mit dem Funktionsprinzip dieses Apparates aber direkt nichts zu tun haben, verzichten. Lieber möchte ich etwas mehr Zeit darauf verwenden, über die Möglichkeiten zu sprechen, welcher der beschriebene Dünnschichtverdampfer in der Praxis bietet. In erster Linie sei hervorgehoben, dass bei dieser Konstruktion die eigentliche Eindampfzeit nicht nur sehr gering ist — sie beträgt weniger als 1 Minute —, sondern dass es sich um eine effektive Verweilzeit handelt, welcher alle Anteile des einzudampfenden Gutes gleichmässig unterliegen und die somit keinen Mittelwert darstellt. Durch diese effektive, ausserordentlich kurze Eindampfzeit wird das längere Verweilen selbst prozentual kleiner Mengen im Apparat vollkommen vermieden.

Im weitern wird auch die Überhitzung desjenigen Anteils der Dünnschicht vermieden, welcher der Heizfläche am nächsten liegt. Durch den kleinen Abstand der Rührflügel von der Heizfläche und die hohe Tourenzahl befindet sich die Schicht ständig in starker Turbulenz unter Vermeidung einer gefährlichen laminaren Strömung. Es ist daher die Gewähr gegeben, dass das Eindampfgut infolge kurzer und gleichmässiger Erhitzung ausserordentlich schonend behandelt wird.

Der hier beschriebene Dünnschichtverdampfer ist nun keinesfalls ein Universalinstrument, welches etwa dazu ausersehen ist, die heute üblichen konventionellen Eindampfmethoden zu verdrängen. Er ist dazu bestimmt, im Rahmen einer Anzahl wohldefinierter Anwendungsgebiete die Qualität der Produkte zu verbessern. Wir müssen hier zwei grundsätzlich verschiedene Fälle unterscheiden, in denen die Anwendung des Dünnschichtverdampfers mit zwangsläufig ausgebildeter Schicht ganz aussergewöhnliche Vorteile mit sich bringt, und zwar:

1. die Destillation, besonders von höher siedenden Stoffen, wobei das Destillat in möglichster Reinheit und guter Ausbeute das gesuchte Endprodukt ist,
2. die Eindampfung von Lösungen, wobei ein Lösungsmittel entfernt werden muss zur Gewinnung eines angereicherten Konzentrates.

Unter Punkt 1 gehört in der Hauptsache die eigentliche Destillation hochsiedender Stoffe. Ich möchte darüber nur ganz kurz berichten, weil dieses Gebiet für die Lebensmittelindustrie von sekundärer Bedeutung ist. Das Hauptmerkmal liegt hier bei der extrem kurzen Verdampfzeit in Verbindung mit besonders vorteilhaften Druckverhältnissen. Hochsiedende Substanzen neigen dazu, sich während längerer Destillationszeit teilweise zu zersetzen oder zu polimerisieren, wodurch grosse Destillationsrückstände entstehen, die einen bedeutenden Verlust darstellen. Diese Verluste werden durch die kurze Durchlaufzeit im Dünnschichtverdampfer beträchtlich vermindert. Ausserdem kommt ein gutes Vakuum auch wirklich effektiv zur Auswirkung, denn jeder hydrostatische Druck im Verdampfgefäss kommt in Wegfall. Es nützt nicht viel, wenn wir bei einer Destillation

durch subtiles Arbeiten den Druck von 4 mm auf 1 mm reduzieren, wenn andererseits die Destillierblase eine Flüssigkeitsschicht enthält, deren hydrostatischer Druck grösser ist und dadurch im untersten Teil der Anlage bedeutende Überhitzungen stattfinden. Im Dünnschichtverdampfer befindet sich ausser dem eigentlichen dünnen Film keine Flüssigkeitsmenge, so dass der zusätzliche hydrostatische Druck wegfällt, und damit auch die lokalen Überhitzungen des Eindampfgutes.

Zum zweiten Hauptanwendungsgebiet, der Eindampfung von Lösungen, gehören praktisch alle Eindampfprobleme, die in der Lebensmittelindustrie vorliegen, sowie besonders auch die Eindampfprobleme empfindlicher Substanzen in der pharmazeutischen Industrie. Die letzteren möchte ich nur der Vollständigkeit halber kurz streifen: Es handelt sich dabei im wesentlichen um das Aufkonzentrieren von Lösungen, welche Wirkstoffe enthalten wie Hormone, Vitamine, Fermente und ähnliches, Pflanzenextrakte, Organextrakte, Kultursubstrate usw.

Im Gebiet der eigentlichen Lebensmittel hat der Dünnschichtverdampfer seine grösste Bedeutung für die Herstellung von Konzentraten aus Obst- und Fruchtsäften erlangt. Gerade für diese Naturprodukte ist es von ausschlaggebender Bedeutung, dass beim Eindampfen keinerlei Schädigung eintritt. Es ist schon an und für sich schwierig genug, wirklich in jeder Beziehung einwandfreie Dünnsäfte zu erzeugen.

Glücklicherweise hat die Technik der Saftgewinnung in letzter Zeit grosse Fortschritte gemacht, besonders was Kühlung, Entlüftung und Keimfreimachung der Säfte anbetrifft. Wenn nun derart einwandfreie Säfte zur Verfügung stehen, treten kleine Beschädigungen infolge unvorteilhafter Konzentrierung ganz besonders deutlich in Erscheinung. Durch die ausserordentlich kurzfristige Erwärmungsdauer im Dünnschichtverdampfer konnten bedeutende Fortschritte erzielt werden.

Als erste Produkte wurden Apfelsäfte in diesem Apparat eingedickt, wobei meistens mit Eindampftemperaturen von etwa 45° gearbeitet wurde. Bei solcher Temperatur kann aus einem Apfelsaft ein Konzentrat gewonnen werden, welches hinsichtlich Geschmack und Aroma als aussergewöhnlich gut zu bewerten ist.

Anlässlich des II. Internationalen Kongresses der Fruchtsafthersteller, der vom 1.—4. Juni 1950 abgehalten wurde, wurde in einer Versuchsanlage in Zürich ein Apfelsaft aus der Ernte 1949 konzentriert, der bis zum Versuchsdatum unter Kohlensäure-Imprägnierung aufbewahrt war. Das gewonnene Konzentrat wurde auf die Ausgangslösung zurückverdünnt, wobei ein grosser Teil der anwesenden Fachleute keine Geschmacksunterschiede zwischen dem Ausgangsprodukt und dem rückverdünnten Konzentrat feststellen konnten. Infolge der Möglichkeit, solche qualitativ hochwertigen Konzentrate herzustellen, sind eine Reihe von Mostereibetrieben dazu übergegangen, einen wesentlich grösseren Anteil ihrer Produktion auf Konzentrat zu verarbeiten, um dieses zur Zeit des Bedarfes rückzuverdünnen. Erst kürzlich wurde im Ausland eine Mosterei neu errichtet, welche auf Grund der Resultate von vielen durchgeführten Versuchen überhaupt keine

Lagerung von nicht fermentiertem Dünnsaft mehr vorgesehen hat, sondern die gesamte Produktion auf Konzentrat verarbeitet und nur noch rückverdünnten Süssmost in den Handel bringt.

Schwieriger als für Äpfel-, Birnen- und Traubensäfte gestaltete sich die Eindampfung von Citrussäften. Diese sind empfindlicher im Aromaverlust, ein Teil der Aromastoffe sind leichter flüchtig. Dabei ist für diese Säfte die Herstellung erstklassiger Konzentrate noch viel wichtiger, weil die Länder des Verbrauches solcher Konzentrate nicht mit den Erzeugungsländern von Orangen zusammenfallen. Es müssen daher notgedrungen, besonders in den nordischen Ländern, Getränke auf reiner Konzentratbasis hergestellt werden. Es zeigte sich, dass Eindampftemperaturen von 45° selbst unter den günstigsten Bedingungen im Dünnschichtverdampfer ganz ungenügend sind. Wird jedoch die Eindampftemperatur auf 30° heruntergesetzt, so ergeben sich ganz aussergewöhnlich gute Konzentrate. Bei dieser Eindampftemperatur läuft das Konzentrat mit 33 bis maximum 34° aus dem Apparat ab, was die Grenze des Zulässigen darstellt.

Bei Citrusfrüchten werden normalerweise nicht die klaren Säfte, sondern die gesamte Pulpe eingedampft, die das zerkleinerte Fruchtfleisch enthält. Diese schwebenden Feststoffe sind bei der Eindampfung im Dünnschichtverdampfer in keiner Weise störend. Die geschmackliche Verbesserung der Orangenkonzentrate bei Herstellung mit dem Dünnschichtverdampfer ist derart gross, dass in ganz kurzer Zeit die bedeutendsten einschlägigen Firmen der Mittelmeerländer zur Verwendung dieses Eindampfers übergingen, und dass heute sogar Grossfirmen der Getränkeindustrie in den Verbraucherländern teilweise nur noch dann Konzentrate aus andern Eindampfertypen kaufen, wenn keine Dünnschichtenkonzentrate mehr zu haben sind.

Ähnlich liegt der Fall bei Beerensäften, besonders bei den schwarzen Johannisbeeren. Auch diese Säfte müssen bei nicht mehr als 30° im Dünnschichtverdampfer konzentriert werden und ergeben unter diesen Bedingungen vollaromatische Produkte.

Die neuere Entwicklung hat sich auch den Tomatenkonzentraten zugewendet. Hier waren aus verschiedenen Gründen die Schwierigkeiten gross. Einerseits sind die Tomatenkonzentrate seit längerer Zeit in einer bestimmten Qualität im Handel, die sich als Standardqualität eingeführt hat. Diese Qualität ist zur Gewohnheit geworden und wird vom Verbraucher nicht mit dem feinen Geschmack frischer Tomatensäfte verglichen. Dies kommt hauptsächlich daher, dass diese Konzentrate nicht zu Getränken rückverdünnt werden, wobei sich automatisch der Geschmacksvergleich mit frisch ausgepressten Säften aufdrängt. Die Tomatenkonzentrate werden im Gegensatz dazu zur Herstellung verschiedener Speisen verwendet, wo das Tomatenaroma nur einen Teil zum Geschmack der fertigen Speise beiträgt. Ausserdem haben sich für dieses Produkt sehr hohe Konzentrationen eingebürgert, welche nur durch stundenlanges Rühren im Vakuum unter Erwärmung in einem sogenannten Rührwerksverdampfer erzeugt

werden können. Auch der Röhrenverdampfer ist nicht in der Lage, solche Konzentrationen von etwa 40 % für Tomaten zu gewinnen.

Wenn man sich auf Konzentrationen von etwa 30° im Fertigprodukt beschränkt, was ungefähr dem Durchschnitt der meisten üblichen Handelsprodukte in Detailpackungen entspricht, lassen sich im Dünnschichteneindampfer Konzentrate erzeugen, die bezüglich Geschmack der frischen Tomate ganz bedeutend ähnlicher sind. Das gleiche lässt sich von der Farbe sagen.

Im laufenden Jahr sind die ersten Grossfirmen im Ausland dazu übergegangen, solche Tomatenkonzentrate auf dem Dünnschichtverdampfer herzustellen und als 28—30%ige Ware in den Handel zu bringen. Interessanterweise wurden diese Qualitäten bis jetzt gerade wieder in den nordischen Ländern sehr gut aufgenommen, und es ist zu erwarten, dass sich auch für dieses Produkt die Qualitätsverbesserung langsam durchsetzt.

Ganz am Rande möchte ich noch ein spezielles Problem erwähnen, welches ebenfalls die Lebensmittelindustrie betrifft, und zwar die Entwässerung von Naturhonig. Zur Herstellung von Süssigkeiten vom Typus der italienischen Torrone muss der Honig mit Maximum 4 % Wassergehalt zur Verfügung stehen. Das vorhandene Ausgangsmaterial enthält aber bis gegen 18 % Wasser. Von den meisten Fabrikanten wurde das überschüssige Wasser bisher unter Rühren in offenen Schalen entfernt, was ca. 4 Stunden in Anspruch nimmt. Während dieser langen Erhitzungsdauer geht der Originalgeschmack vollkommen verloren. Derselbe Vorgang kann im Dünnschichtverdampfer bei weniger als 1 Minute Erwärmungszeit durchgeführt werden, wobei infolge der hohen Viskosität das Material etwa bei 65° dem Apparat zugeführt wird und ihn etwa bei 95° verlässt. Dieses Verfahren hat sich in der Praxis bestens bewährt und wird heute in industriellem Stil der laufenden Produktion angewendet. Es wäre noch eine ganze Reihe höchst interessanter Eindampfprobleme in der Lebensmittelindustrie zu erwähnen, deren Lösung durch den Dünnschichtverdampfer verbessert oder überhaupt erst ermöglicht wird. Leider fehlt mir dazu die Möglichkeit in Anbetracht der weit fortgeschrittenen Zeit. Ich hoffe immerhin, Ihnen mit dem vorstehenden die prinzipiellsten und wesentlichsten Dinge zu diesem Thema einigermassen deutlich klargelegt zu haben.

Dr. *G. de Meuron,* Bâle:

# Identification des colorants pour denrées alimentaires par la chromatographie sur papier

L'analyste se trouve bien souvent en face de problèmes complexes et délicats à résoudre lorsqu'il doit identifier des colorants. Ceux qui lui sont soumis peuvent se présenter tels quels, sous forme de poudre ou de solution colorée prête à l'emploi; mais le plus fréquemment il s'agit de substances colorées artificiellement, ou supposées telles, que ce soient des denrées alimentaires, des produits cosmétiques, des jouets ou d'autres objets.

Qu'on ait à analyser un colorant en substance ou un produit duquel il faille extraire la matière colorante, on aura finalement en main le colorant sous la forme d'une solution dans l'eau ou dans un solvant organique; c'est à partir de celle-ci que se fera l'identification proprement dite et ceci d'après les méthodes suivantes qui présentent leurs avantages et leurs inconvénients:

1. Coloration sur fibres textiles
2. Détermination des courbes d'absorption (mesures spectrophotométriques)
3. Méthodes par adsorption:

   Chromatographie sur oxyde d'aluminium
   Chromatographie sur papier

Avant de parler de cette dernière, je veux rappeler les résultats obtenus par les 2 premières méthodes qui sont actuellement les seules décrites dans les ouvrages classiques traitant de l'analyse des denrées alimentaires.

## *1. Coloration sur fibres textiles*

Ces méthodes sont basées sur les différentes propriétés tinctoriales des colorants vis-à-vis de la laine, de la soie ou du coton et sur les changements de nuance qui peuvent se produire lorsqu'on traite avec divers réactifs les fibres ainsi colorées.

Des tableaux très complets ont été établis par *Green* [6]) et résument ces méthodes d'analyse; elles permettent de déterminer les diverses classes de colorants et d'identifier leurs principaux représentants. Le Recueil des Méthodes de l'AOAC [10]) décrit aussi des réactions coloristiques semblables sur fibres textiles.

C'est avec beaucoup de soin que *Ruggli* et ses collaborateurs [14])[15]) ont étudié les propriétés tinctoriales des colorants pour denrées alimentaires autorisés dans notre pays; en complément de cette documentation, le Manuel suisse des denrées alimentaires décrit dans un tableau les propriétés de quelques colorants non admis.

Il faut remarquer qu'on n'obtient de résultats précis que lorsqu'il s'agit de colorants homogènes. Dans la plupart des cas pratiques on a affaire à des mélanges de 2 ou plusieurs colorants; on obtient alors sur le textile une nuance qui est la résultante coloristique des composants du mélange. Cet inconvénient a déjà été relevé par divers auteurs, entre autre par *Deshusses* [3]) et par *Helberg* [7]); ce dernier propose lorsqu'il s'agit de mélanges de colorants, de teindre d'une manière fractionnée (bains avec pH variables) ou de démonter partiellement la teinture avec de l'ammoniaque en chauffant au bain-marie. Toutes ces opérations sont délicates et demandent une certaine habileté, sans toujours fournir de résultats sûrs.

### 2. *Détermination des courbes d'absorption*

L'analyse spectroscopique ou spectrophotométrique permet d'identifier un colorant avec certitude, puisque le diagramme d'absorption d'un colorant dans des conditions déterminées est caractéristique de celui-ci; il suffit de comparer la courbe d'absorption d'un colorant inconnu à celles de colorants déjà connus et préalablement identifiés. Ces mesures se font couramment pour caractériser les colorants; voir entre autres les travaux de *Formanek* [5]), de *Mohler* [11]) de *Stearns* [22]) et de *Jones* [8]). Il faut relever que ces mesures nécessitent des appareils coûteux que chaque laboratoire ne peut pas toujours se procurer.

Dans le cas des mesures spectrophotométriques également, les résultats ne sont sûrs et précis qu'avec des colorants homogènes; en présence de mélanges, il faut séparer les composants par extraction ou cristallisation fractionnées dans divers solvants organiques, opérations complexes et souvent malaisées. Voir travaux de *Mathewson* [9]).

Par contre tout le problème de la séparation et de l'identification des colorants se simplifie de façon remarquable grâce aux méthodes par adsorption, suivant lesquelles la séparation des composants se fait d'elle-même.

### 3. *Méthodes par adsorption*

Ces méthodes, tant la chromatographie sur colonne que sur papier, offrent des possibilités extrêmement variées, grâce à la précision des résultats obtenus. On peut réaliser la séparation de colorants de constitution chimique souvent assez voisine, séparation qu'il serait impossible de réaliser par les procédés habituels d'extraction ou de cristallisation fractionnées. Un autre avantage — et non des moindres — de ces méthodes réside dans le fait qu'elles peuvent être effectuées avec des moyens techniques simples qui sont à la portée de chaque laboratoire.

*Chromatographie sur oxyde d'aluminium.* Les premiers travaux remontent à *Suida* [26]) qui avait observé les propriétés adsorbantes du kaolin vis-à-vis de certains colorants, tels que la fuchsine et le violet de méthyle, travaux qui furent repris par *Chapman* et *Siebold* [1]). Cherchant à appliquer cette méthode à l'ana-

lyse des colorants pour denrées alimentaires, *Deshusses* [4]) remarque que «l'intérêt en est singulièrement diminué par le fait qu'un très grand nombre de colorants ne sont pas adsorbés par le kaolin, ce qui rend toute séparation impossible». Il s'agit des colorants acides représentant la majorité des colorants pour denrées alimentaires.

La méthode chromatographique de *Tswett* [28]), à base d'oxyde d'aluminium, remise en honneur par *Kuhn*, fut reprise par *Ruggli* et *Jensen* [16])[17]) de même que par *Willstaedt* [29]); ces auteurs l'utilisent pour séparer des mélanges de colorants et pour étudier les lois réglant leur adsorption en fonction de leur constitution chimique. L'identification plus particulière des colorants pour denrées alimentaires a été étudiée par Mme *Saenz-Lascano-Ruiz* [19])[20])[21]), ainsi que par *Mottier* et *Potterat* [12])[13]); ces derniers chromatographient d'une façon très élégante sur une mince couche d'oxyde d'aluminium déposé sur une plaque de verre horizontale ou inclinée.

*La chromatographie sur papier* utilise une technique encore plus simple, mais exige des conditions d'expérience très précises, si l'on désire obtenir tout ce que cette méthode peut donner. La théorie, la technique et l'historique de la chromatographie sur papier sont suffisamment connus et ont été abondamment décrits, entre autres dans les publications de *Strain* [23])[24])[25]), de *Cramer* [2]) et de *Sulser* [27]), pour qu'il soit superflu d'en parler ici.

On peut réaliser de façon simple un bon chromatogramme sur papier par exemple dans un cylindre de verre, ou dans une cage de verre, permettant l'analyse par adsorption montante ou descendante.

Pour une orientation rapide on peut se servir d'un disque de papier-filtre placé entre 2 plaques de verre; la plaque supérieure est percée d'un trou, par lequel on introduit de liquide destiné au développement.

Une simplification a été apportée par *Rutter* [18]) qui découpe dans le disque de papier une bande de quelques millimètres de largeur et allant jusqu'au centre; le disque ainsi préparé est placé entre 2 cristallisoirs; pliée vers le bas la languette plonge dans le liquide et assure ainsi un développement automatique du chromatogramme.

Je préfère percer un petit trou au centre du disque de papier et y faire passer une mèche de papier-filtre ou de coton; on peut aussi poser le papier-filtre sur une mèche rigide qui remplit le même office (Fig. 1).

On obtient des résultats assez variables avec les différents sortes de papier; j'ai eu les meilleures séparations avec les papiers de Whatman No 3 mm, ainsi qu'avec les qualités de Schleicher & Schüll No 2040 a et b ou No 2043 a et b.

Comme liquides pour développer les chromatogrammes de colorants solubles à l'eau, on utilise de l'eau distillée pure ou additionnée de 0,2 à 5 % de chlorure de sodium, de l'eau saturée d'alcool amylique, des mélanges d'eau et d'alcool éthylique, d'acides carboxyliques d'ammoniaque, de pyridine ou d'autres solvants semblables miscibles à l'eau (glycols, cellosolve, etc.). L'alcool butylique saturé

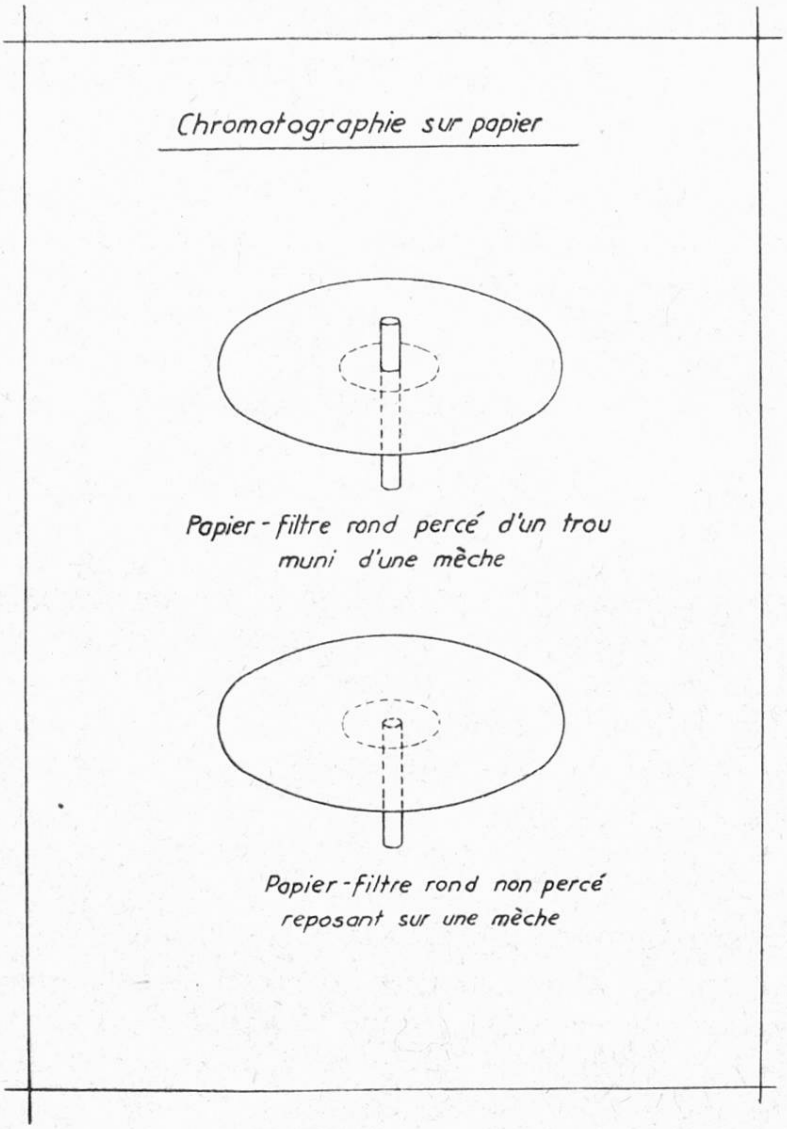



Fig. 1

d'eau est un bon éluant dans certains cas. L'adjonction de chlorure de sodium a pour but de ralentir la vitesse de migration de certains colorants, permettant ainsi une séparation plus nette. Lorsqu'on travaille avec un mélange de 2 ou plusieurs solvants, c'est à dire suivant la chromatographie de partage, on obtient souvent des différences de rf plus grandes.

Pour chromatographier des colorants solubles dans les matières grasses, tels que le Soudan G (Pos. 5), le Soudan I (Pos. 8), etc., on se sert de solvants organiques ou des mélanges de ces solvants, dans lesquels ces colorants sont solubles, tels que l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme, l'alcool méthylique, etc.

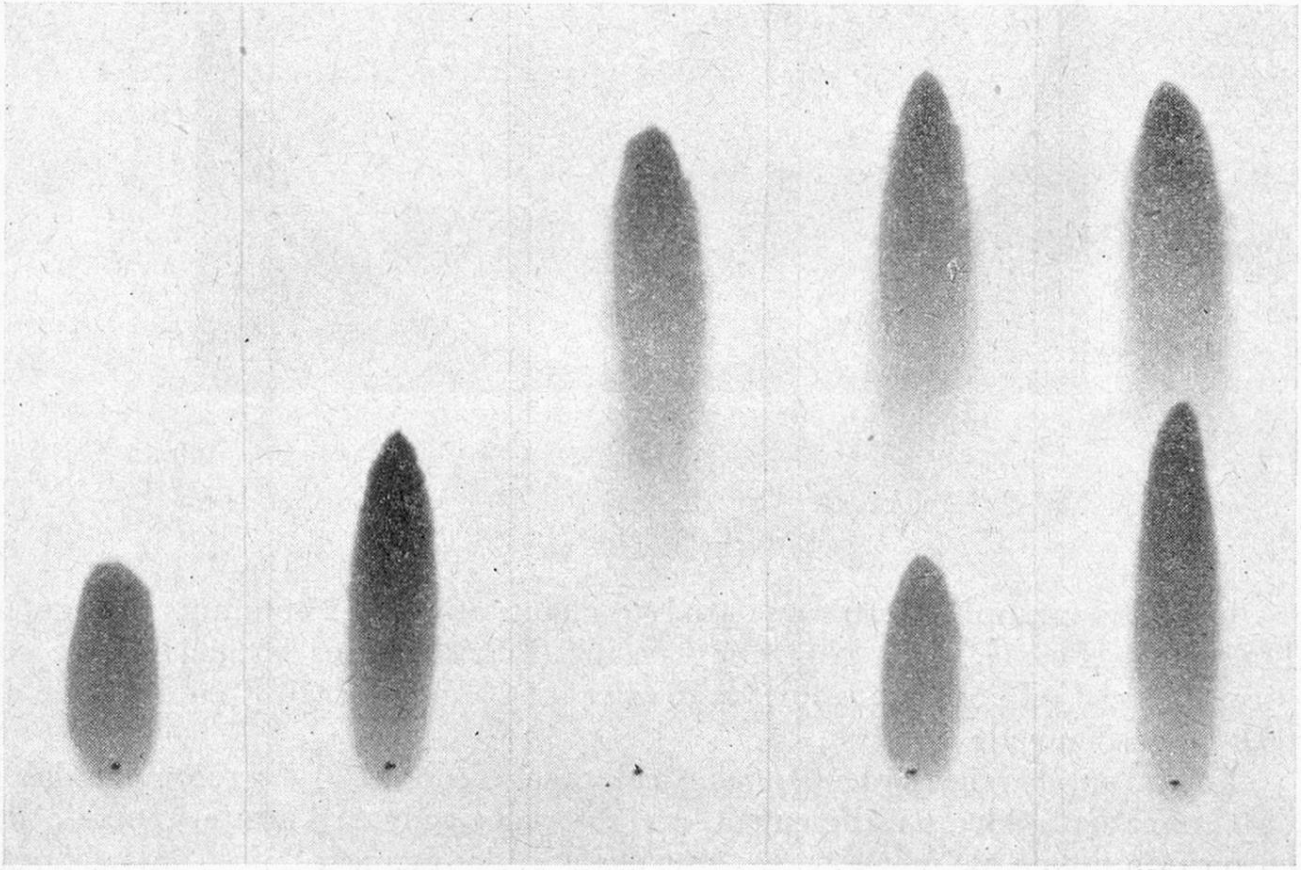
Voici quelques exemples choisis parmi les plus caractéristiques:

Chromatogrammes sur bandes de papier-filtre:

*Vert Pistache A* mélange composé de Tartrazine (Pos. 3) et d'Erioglaucine A (Schultz No 770) et développé avec une solution de chlorure de sodium à 2 %.

*Brun Chocolat A* mélange composé de Tartrazine (Pos. 3), de Nouvelle Coccine (Pos. 18) et de Nigrosine (Schultz No 986) et développé avec une solution de chlorure de sodium à 1 %.

*Mélange d'Amaranthe (Pos. 19) et de Bordeaux BL (Pos. 21)* de constitution chimique très voisine, le premier ayant un groupe sulfonique de plus que le second; développé avec une solution de chlorure de sodium à 0,5 %.



Ponceau R | Amaranthe | Nouvelle Coccine | Nouvelle Coccine et Ponceau R | Nouvelle Coccine et Amaranthe

Fig. 2

Mélange de Ponceau R (Pos. 17) et de Nouvelle Coccine (Pos. 18)
Mélange de Nouvelle Coccine (Pos. 18) et d'Amaranthe (Pos. 19)

Chromatogrammes sur disques de papier-filtre:

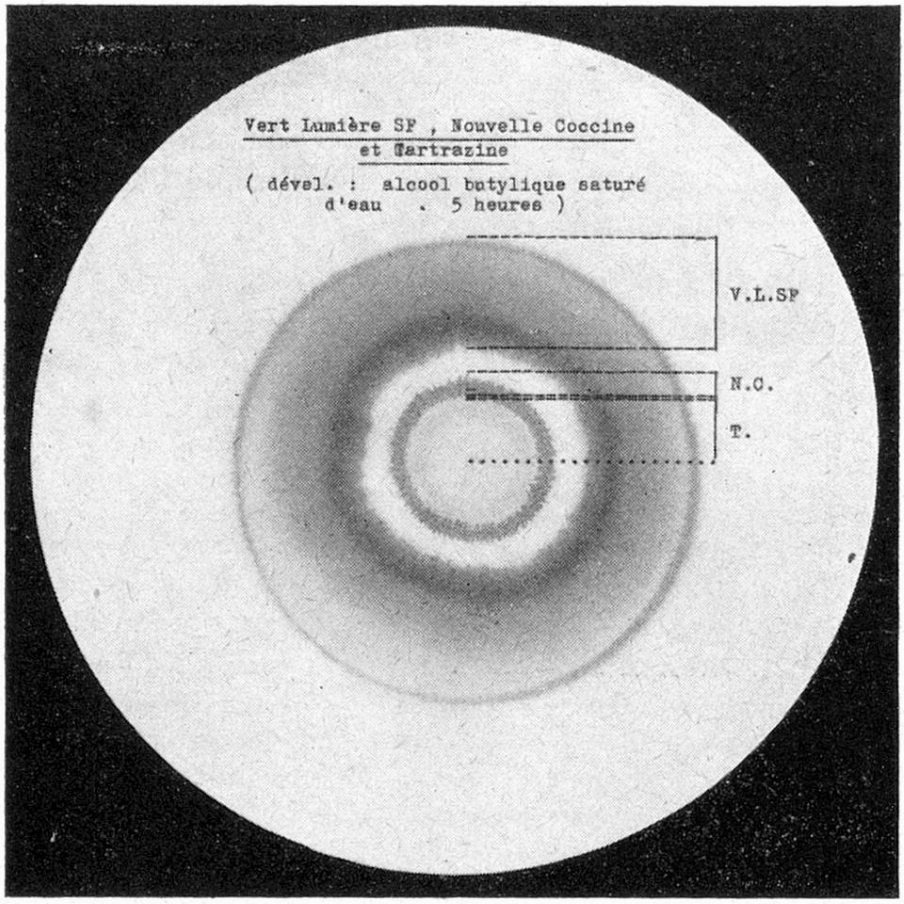



Fig. 3
Mélange de Vert Lumière SF (Pos. 28), de Nouvelle Coccine (Pos. 18) et de Tartrazine (Pos. 3)

Un autre exemple illustre une analyse quantitative de 2 colorants voisins, le Ponceau R (Pos. 17) et la Nouvelle Coccine (Pos. 18); dans un mélange de ces 2 colorants, il est encore possible de déceler 0,1 % de Ponceau R en présence de 99,9 % de Nouvelle Coccine.

Lorsqu'on cherche à identifier des colorants inconnus, il est recommandable de chromatographier parallèlement des colorants connus; l'allure générale du chromatogramme, de même que la comparaison des nuances donne déjà de précieuses indications sur la nature des colorants. La chromatographie sur papier offre encore l'avantage de permettre d'effectuer directement sur le papier encore humide des essais à la touche avec divers réactifs: acides et alcalis dilués, agents réducteurs, etc. En comparant les changements de coloration avec ceux de colorants connus, il est aisé de reconnaître si l'on a affaire à un colorant autorisé ou non. De plus — avantage qui n'est pas à négliger — un chromatogramme sur papier constitue un document réel, facile à conserver et stable à l'abri de la lumière.

La chromatographie des colorants synthétiques est en quelque sorte la forme la plus ancienne de la chromatographie; elle représente un perfectionnement de l'analyse des colorants par capillarité. Celle-ci fut décrite et recommandée par *Goppelsroeder* à la fin du siècle passé; ce chimiste la tenait de son maître *Schoenbein,* lorsqu'il étudiait l'ascension des colorants par capillarité dans les fleurs. De cette méthode, on pourra dans quelques années en fêter le centenaire.

*Bibliographie*


1) *A. C. Chapman* et *A. Siebold* The Analyst **37,** 339 (1912).
2) *F. Cramer:* Papierchromatographie (1952), Monographie Nr. 64 der Angew. Chemie, Verlag Chemie GmbH. Weinheim.
3) *J. Deshusses:* Mitt. Lebensm. Hyg. **28,** 115 (1937).
4) *J. Deshusses:* Mitt. Lebensm. Hyg. **28,** 308 (1937).
5) *J. Formanek:* Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 4 Bände (1908—1927). Verlag Springer.
6) *A. Green:* Analysis of Dyestuffs (1920). Chs. Griffin & Co., London. Tableaux reproduits dans: *Berl-Lunge,* Chemische-technische Untersuchungsmethoden, Band V, 1355 . . . (1934). Verlag Springer.
7) *E. Helberg:* Mitt. Lebensm. Hyg. **37,** 408 (1946).
8) *J. H. Jones:* J. Assoc. Offic. Agr. Chem. **33,** 401 (1950).
9) *W. E. Mathewson:* Amer. Dyestuff Reporter **22,** 721 (1933).
10) Methods of Analysis of the Assoc. Official Agricultural Chemists 6th edition 270 . . . (1945).
11) *H. Mohler, W. Hämmerle:* Ztschr. Unters. Lebensm. **70,** 913 (1935).
12) *M. Mottier:* Mitt. Lebensm. Hyg. **43,** 118 (1952).
13) *M. Mottier, M. Potterat:* Mitt. Lebensm. Hyg. **43,** 123 (1952).
14) *P. Ruggli, H. Benz:* Mitt. Lebensm. Hyg. **25,** 345 (1934).
15) *P. Ruggli, A. Stoll* et *O. Walker:* Mitt. Lebensm. Hyg. **26,** 1 (1935).
16) *P. Ruggli* et *P. Jensen:* Helv. Chim. Acta **18,** 624 (1935).
17) *P. Ruggli* et *P. Jensen:* Helv. Chim. Acta **19,** 64 (1936).
18) *L. Rutter:* Nature **161,** 435 (1948).
19) *Saenz - Lascano - I. Ruiz:* Bull. Soc. Chim. France 592 (1946).
20) *Saenz - Lascano - I. Ruiz:* Ann. Fals. Fraudes **41,** 211 (1948).
21) *Saenz - Lascano - I. Ruiz:* La séparation chromatographique des colorants alimentaires (1948), Hermann & Cie, Paris.
22) *E. I. Stearns:* Amer. Dyestuffs Report **33,** 1 (1944); **33,** 16 (1944).
23) *H. H. Strain:* Anal. Chemistry **21,** 75 (1949).
24) *H. H. Strain:* Anal. Chemistry **22,** 41 (1950).
25) *H. H. Strain:* Anal. Chemistry **23,** 25 (1951).
26) *W. Suida:* Monatshefte für Chemie **25,** 1107 (1904).
27) *H. Sulser:* Mitt. Lebensm. Hyg. **42,** 376 (1951).
28) *M. Tswett:* Ber. Bot. Ges. **24,** 316, 384 (1906).
29) *H. Willstaedt:* L'Analyse chromatographique et ses applications (1938). Hermann & Cie, Paris.

*M. Potterat* et *M. Mottier*, Berne:

# Chromatographie des colorants sur plaques d'alumine

## *Introduction*

Dans une publication précédente, sur la recherche de divers colorants liposolubles, nous avons mentionné la possibilité d'utiliser des disques d'alumine sur plaque de verre pour chromatographier ces colorants [1]). Rappelons en quelques mots le mode opératoire: nous déposons quelques gouttes de la solution colorée à examiner au centre d'un disque d'alumine, puis nous développons en laissant tomber le dissolvant goutte à goutte sur la tache initiale. Celui-ci diffuse dans toutes les directions et le chromatogramme prend la forme d'anneaux colorés concentriques.

Cette manière de faire présente de nombreux avantages, dont la rapidité et la faible quantité de colorant requise ne sont pas les moindres. Par contre, certains désavantages apparurent lors de l'étude des colorants hydrosolubles, dont le nombre est beaucoup plus grand. Par exemple, plus le rayon de l'anneau augmente, plus la concentration par unité de surface diminue, puisque le colorant s'étale sur toute la circonférence; s'il n'y a donc que peu de colorant à facteur Rf élevé (formant par conséquent un anneau à grand rayon), celui-ci devient invisible, bien que sa présence ait été constatée au début du développement. D'autre part, on ne peut faire qu'un seul chromatogramme par disque d'alumine; il faut donc faire les chromatogrammes de comparaison sur des disques différents, qui

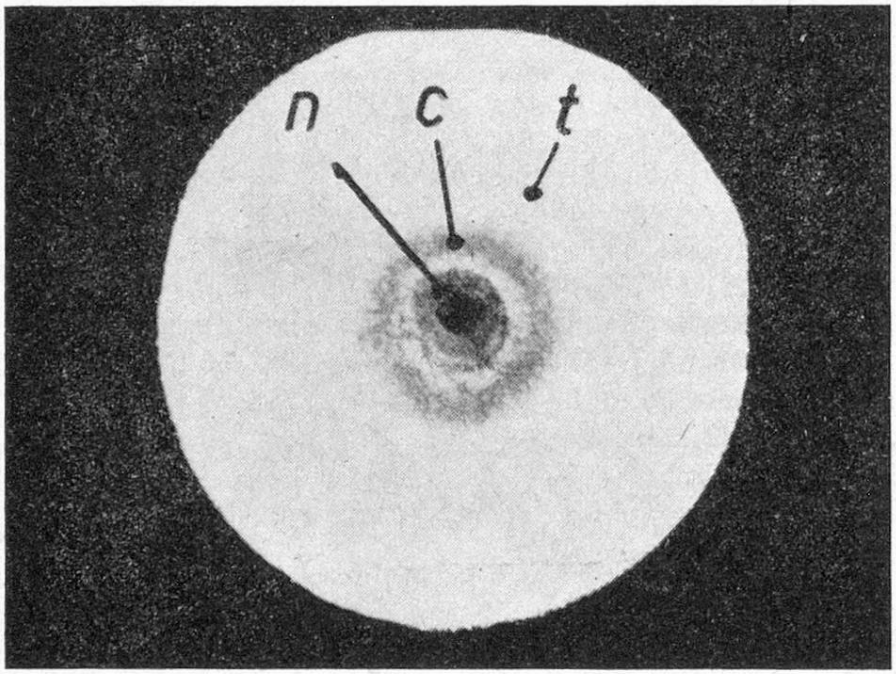



Fig. 1

Chromatogramme sur disque d'un «brun chocolat»

n = nigrosine
c = nouvelle coccine
t = tartrazine (très peu visible)

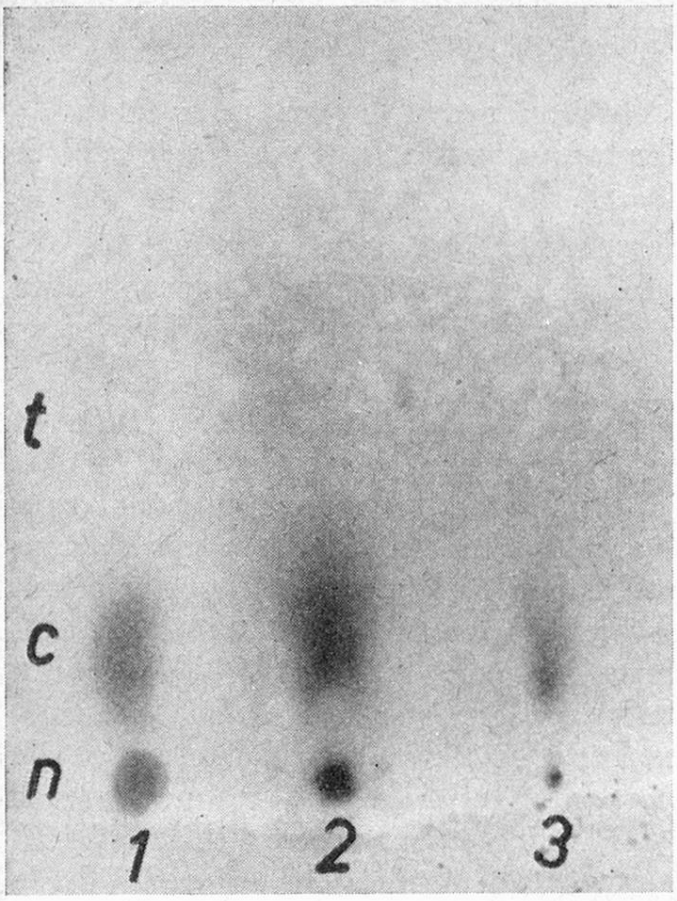



Fig. 2 a

Chromatogramme sur plaque du même «brun chocolat»

1 = dépôt du colorant adsorbé sur alumine (cf. plus loin)
2 = dépôt du colorant en solution (0,05 ml). On remarque la forme en circonflexe de la tache de la nouvelle coccine.
3 = idem 2, (0,01 ml).

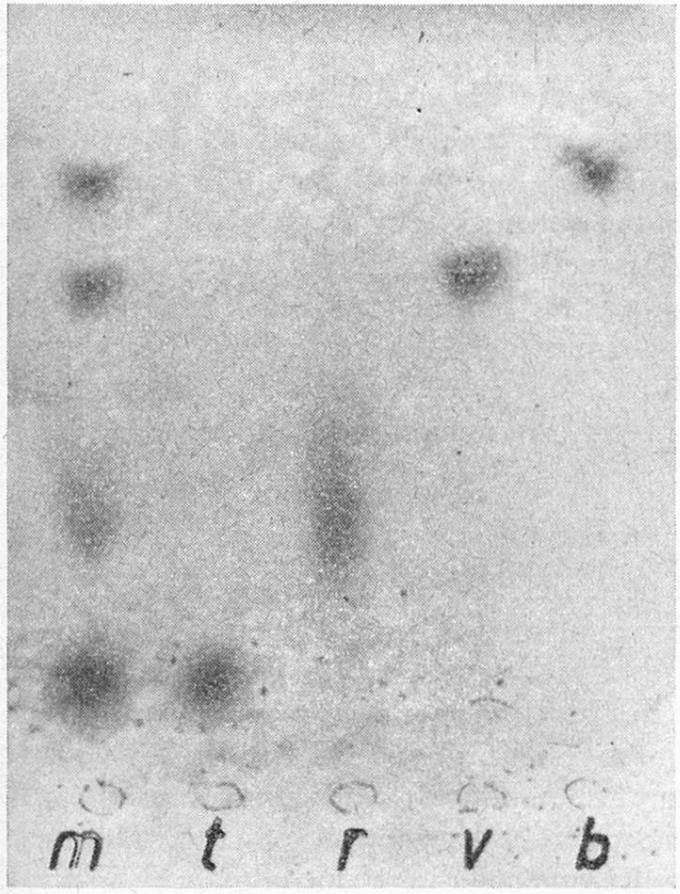



Fig. 2 b

Chromatogramme sur plaque d'un mélange de colorants avec les chromatogrammes de comparaison

(les petits anneaux indiquent la place de la tache initiale)

m = mélange
t = tartrazine
r = rouge ponceau 3 R
v = vert lumière SF jaunâtre
b = bleu d'alizarine

sont développés chacun pour soi, ce qui peut amener des variations dans la position des anneaux. De plus, la fixation, qui est assez lente, doit être répétée pour chaque disque [2]).

Toutes ces raisons nous ont incités à rechercher un mode opératoire qui réunisse les avantages du disque, soit rapidité et faible quantité de colorant, avec ceux de la chromatographie sur papier, soit possibilité de faire sur la même plaque plusieurs chromatogrammes.

Or, plusieurs auteurs étrangers (*Meinhard et Hall* [3]); *Kirchner, Miller* et *Keller* [4])) font usage de chromatographie «plane»; ils se servent comme support de porte-objets ou de bandes de verre. L'adsorbant est fixé avec un liant avant de faire le chromatogramme. Des essais que nous avons faits dans ce sens ne nous ont pas donné de résultats concluants, car l'activité de l'alumine est fortement diminuée par ce traitement. Dans un travail paru en 1940, *Lapp* et *Erali* proposent déjà de travailler avec des «bandes de verre» recouvertes d'une mince couche d'adsorbant [5]). La préparation de leurs plaques se fait en écrasant l'adsorbant avec une autre plaque de verre; elle est cependant délicate, l'oxyde d'alumine se déplaçant très facilement lorsqu'on retire la plaque supérieure. Il s'ensuit que l'épaisseur des couches est très variable. Ces auteurs chromatographient les solutions en déposant quelques gouttes sur le bord inférieur de la bande de verre et en développant ensuite avec un dissolvant approprié. Dans aucun de ces travaux cependant il n'est question de plusieurs chromatogrammes sur la même bande, donc de chromatogrammes de comparaison. — *Lüderitz* et *Westphal* [6]) ont mis au point un procédé de chromatographie radiale sur disque de papier, permettant une comparaison partielle des chromatogrammes, en disposant des taches de plusieurs solutions sur un cercle de 1 cm de diamètre environ. En laissant couler le dissolvant goutte à goutte au centre du cercle les chromatogrammes prennent la forme de secteurs plus ou moins ouverts selon que la tache est plus ou moins proche du centre. Mais cette forme de chromatographie ne permet pas la comparaison *directe* puisque les chromatogrammes ne sont pas disposés parallèlement. D'autre part, le chemin disponible est faible, plus faible encore que pour le disque normal. Appliquée au disque d'alumine, cette méthode nous a donné de bons résultats, compte tenu des remarques précédentes.

### *Chromatographie sur plaques*

C'est ainsi que nous fûmes amenés à étaler l'alumine sur la plaque toute entière et non plus sur des bandes de verre ou sous forme de disques. Il devient alors possible de déposer, sur une ligne se trouvant à 1 cm environ d'un des bords, une série de 4 à 6 gouttes, chaque goutte correspondant à une des solutions à examiner. L'espace entre les taches doit être d'au moins 1,5 cm. Il s'ensuit que les taches pourront être développées simultanément dans des conditions de dissolvant, de température, de vitesse, d'atmosphère, etc., rigoureusement semblables, à condition que le dissolvant monte régulièrement le long de l'alumine et forme

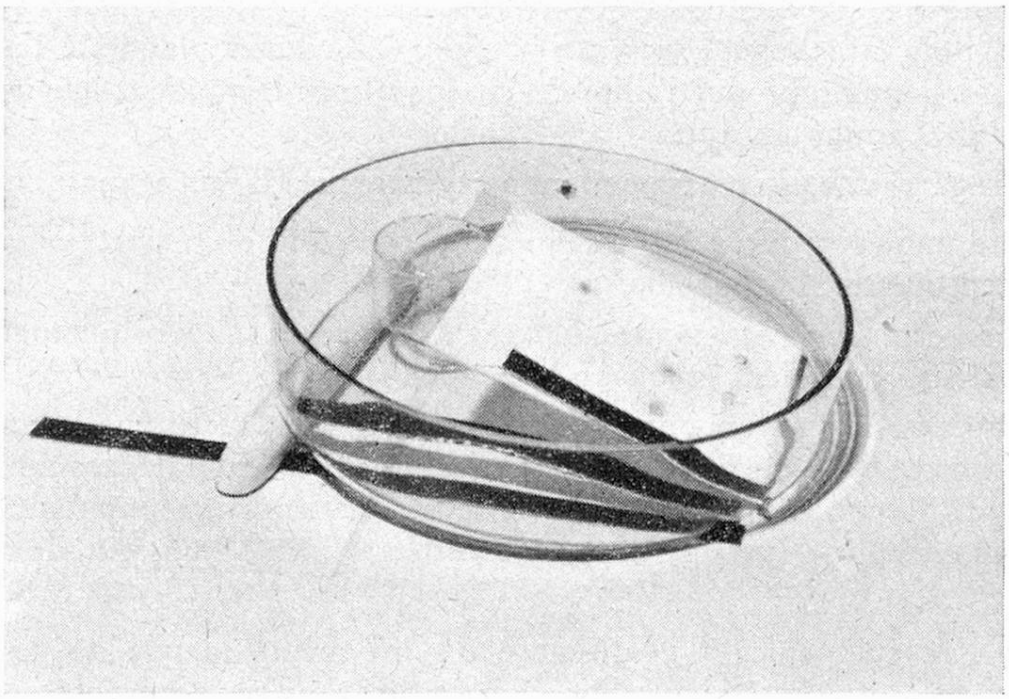


Fig. 3
Bac de développement
(les bandes noires ont pour but de faire ressortir l'inclinaison du bac et celle de la plaque)

un front bien parallèle à la ligne des taches. Pour cela on place la plaque, sous un angle de 15 à 20°, dans un bac qui est aussi légèrement incliné (environ 5°) et qui contient le dissolvant. On couvre ensuite avec une plaque de verre. Le temps nécessaire pour que le dissolvant atteigne le bord supérieur de la plaque dépend de la nature de ce dernier, mais n'excède pas en général 25 à 30 minutes. On retire alors la plaque du bac et on la sèche de manière appropriée à la stabilité du colorant à la chaleur.

*Fixation*

Le chromatogramme peut être fixé en mettant la plaque bien sèche, inclinée comme pour le développement, dans un bac contenant de la paraffine chaude et placé sur un bain-marie ou, de préférence, dans une étuve. L'alcool cétylique donne, comme agent de fixation, de meilleurs résultats que la paraffine et a l'avantage d'être facilement solble dans l'éthanol, ce qui peut être utile lorsqu'il faut, pour une raison ou pour une autre, éluer le colorant d'une plaque fixée. Il faut ajouter que l'alcool cétylique est d'un prix assez élevé et que la fixation avec cette substance prend plus de temps qu'avec la paraffine.

*Préparation des plaques*

Une difficulté, cependant, restait à surmonter: c'était la manière d'étaler, aussi uniformément que possible, l'alumine hautement activée [7]) sur la plaque de verre. Cette condition doit être remplie, car non seulement la couche doit être

régulière pour qu'on obtienne de bons chromatogrammes, mais encore l'épaisseur de celle-ci doit être aussi constante que possible d'une plaque à l'autre afin d'assurer une bonne reproductibilité de la séparation; l'épaisseur que nous avons choisie est de 0,5 mm environ.

Pour préparer une plaque répondant à ces exigences il faut le matériel suivant:

1 feuille de papier propre, portant un arrêt constitué d'un porte-objet collé à quelques centimètres d'un des bords.

1 plaque de verre (nous avons utilisé p. ex. d'anciennes plaques photographiques 9×12 débarrassées de leur émulsion) (Plaque A).

1 égaliseur, c'est-à-dire un objet ayant un bord bien rectiligne, pour étendre l'alumine. Sur ce bord on fixe deux guides, épais de 0,5 mm, larges de 2 à 3 mm et distants de 80 mm environ, de telle sorte qu'ils viennent reposer sur les bords de la plaque-support; leur fonction est de déterminer l'épaisseur de la couche d'alumine.

Dans notre équipement l'égaliseur était une même plaque de verre 9×12 (Plaque B) et les guides étaient faits de plusieurs couches superposées de papier collant.

La préparation de la plaque A est très simple:

On met sur la feuille de papier la plaque A, appuyée contre l'arrêt. A l'autre bout de la plaque on dépose un petit tas d'alumine qu'on étend ensuite avec l'égaliseur. La plaque obtenue au premier passage est rarement sans défaut, mais un deuxième passage de l'égaliseur avec un faible excès d'alumine donne une plaque excellente. L'excès d'alumine est remis aussitôt dans le flacon.

### *Technique de la goutte*

Au moment de l'examen chromatographique, le colorant se trouve toujours en solution; on peut donc en porter une ou plusieurs gouttes sur la plaque au moyen d'un capillaire ou d'une micropipette. L'emploi d'une pipette normale n'est pas recommandé, car la goutte est en général trop grosse. Cette manière de procéder n'est cependant utilisable que pour autant que la solution ne contienne que peu ou pas d'eau. En milieu aqueux, il se produit une certaine désactivation de l'alumine le long de l'axe du chromatogramme d'où résultent certaines différences d'adsorption qui se traduisent par des taches en forme de circonflexe ou de V plus ou moins accentués, ce qui peut gêner certaines séparations et influence certainement le facteur Rf.

### *Technique de la poudre*

On remédie facilement à cet inconvénient en versant quelques gouttes de la solution aqueuse sur suffisamment d'alumine fraîche pour que la masse obtenue reprenne, après malaxage, sa consistance pulvérulente primitive. On peut prendre par exemple 0,8 à 0,9 g d'alumine et y ajouter 0,2 ou 0,1 ml de solution aqueuse.

L'alumine peut contenir de 5 à 10 % d'eau sans changer d'aspect. On porte alors une pointe de spatule de cette poudre colorée sur la plaque et on écrase très légèrement le petit tas formé.

*Adsorbant*

L'alumine que nous avons utilisée est l'«Alumine standardisée selon Brockmann» de *Merck*, activée par chauffage, pendant 45 à 60 minutes, à une température de 300 à 500° C dans un four à moufle [7]). Cette alumine garde longtemps son activité, à condition d'être conservée dans un flacon bien bouché.

Dans certains cas (colorants naturels p. ex.) de meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une alumine moins active contenant 5 % d'eau.

*Dissolvants*

Les dissolvants ci-dessous nous ont donné les meilleurs résultats avec les colorants synthétiques:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mélange I | 10 ml eau | 10 ml éthanol | 90 ml n-butanol |
| Mélange II | 20 ml eau | 20 ml éthanol | 80 ml n-butanol |
| Mélange III | 30 ml eau | 30 ml éthanol | 70 ml n-butanol |
| Mélange IV | 40 ml eau | 40 ml éthanol | 60 ml n-butanol |
| Mélange V | 50 ml eau | 50 ml éthanol | 50 ml n-butanol |
| Alcool à 80 % | | | |
| Alcool à 60 % | | | |

Toutefois, selon les cas, il faudra recourir à d'autres mélanges aussi, par exemple à des dissolvants acides ou alcalins.

*Développement*

Le développement est le même pour la goutte et pour la poudre. En général un développement suffit. Cependant, lorsque la séparation des colorants est difficile, par suite de Rf très voisins, on répète simplement le développement après séchage intermédiaire de la plaque. Dans ce cas il est toutefois préférable de prolonger le temps de développement en chauffant la partie supérieure de la plaque. Nous nous sommes servis pour celà d'une lampe à infra-rouge et d'un diaphragme très simple permettant de ne chauffer qu'une bande horizontale au haut de la plaque. L'effet obtenu est le même que si on utilisait une très longue plaque.

*Report des taches*

Lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange complexe de plusieurs colorants, il est très difficile, sinon impossible, de choisir les colorants de comparaison. Dans un cas pareil, on sépare le mélange sur une première plaque. Puis, le développement terminé, on reporte chacune des zones colorées sur une plaque différente où l'on met les colorants de comparaison de même teinte. De cette façon, le colorant à examiner est tout à fait pur. Un 2e report peut être utile, une compa-

raison n'étant sûre qu'en opérant dans des conditions aussi semblables que possible. Pour cela on sèche, sur un verre de montre par exemple, la zone colorée prélevée avec une spatule sur le chromatogramme encore humide. Puis seulement alors on la met sur la nouvelle plaque. Si le chromatogramme est déjà sec, on prélève la tache en l'aspirant dans un tube de verre (de diamètre de 6 à 8 mm environ) ayant, à environ 1 cm de son extrémité, un rétrécissement obturé avec un tampon de ouate. En coupant l'aspiration, la poudre tombe d'elle-même. Pour les colorants de comparaison on utilisera la technique de la poudre telle qu'elle est décrite ci-dessus.

*Elution des taches*

Dans certains cas il peut être utile de remettre le colorant pur en solution pour procéder à un examen plus poussé.

Dans ce but on prélève la tache complète sur le chromatogramme sec avec le tube comme décrit ci-dessus, mais on ne coupe l'aspiration qu'après avoir retourné le tube de telle sorte que l'alumine colorée ne puisse pas sortir. On branche ensuite le tube sur un flacon à vide et on élue le colorant comme on le fait avec une colonne courante.

*Chromatographie à deux dimensions*

La plaque permet de faire des chromatogrammes à deux dimensions. Nous avons appliqué ce procédé à la recherche et à l'identification de colorants dans les graisses, l'isolement du colorant étant la grande difficulté qu'on rencontrait jusqu'à maintenant. Or, on peut éliminer la graisse et séparer les colorants sur la même plaque. Pour cela on dissout la graisse dans du pentane et on porte quelques gouttes de cette solution sur un des coins de la plaque, à 1 cm environ des bords. Puis, on fait monter du pentane dans le sens de la largeur de la plaque. Ce dissolvant chasse la graisse jusqu'au bord opposé sans entraîner les colorants. Après séchage, on peut porter, pour la comparaison, quelques gouttes de colorants purs, en solution, à côté de la tache initiale. Pour terminer, on développe dans le sens de la longueur avec un dissolvant approprié, en l'occurrence le mélange III cité plus haut. Un enrichissement préalable [1]) sur alumine n'est, par conséquent, pas toujours nécessaire; mais s'il est inévitable (du fait de la très faible quantité de colorant contenue dans la graisse), il suffit de porter la poudre colorée sur la plaque, comme indiqué ci-dessus et de ne développer que dans une dimension.

*Sensibilité*

Cette méthode permet de travailler avec des quantités de colorants plus faibles que pour le disque, car ceux-ci forment une ou plusieurs taches bien définies, ne dépassant pas, dans la plupart des cas, 1 $cm^2$. La quantité minimale requise varie selon la teinte des colorants, l'œil étant plus sensible à certaines d'entre elles *).

*) Dans le cas du vert lumière SF jaunâtre la coloration disparaît lors du développement. Elle réapparaît cependant en exposant la plaque encore humide à des vapeurs d'HCl.

Nous avons résumé dans le tableau ci-après, à l'aide de quelques exemples, les quantités limites de colorant qu'on peut encore déceler avec certitude:

| Colorant | Quantité de colorant encore décelable avec certitude (en $\gamma$) Technique de la goutte | Technique de la poudre |
|---|---|---|
| Ponceau 3R | 0,1 | 0,5 |
| Bleu d'alizarine | 0,1 | 1 |
| Tartrazine | 0,1 | 0,5 |
| Soudan I | $<$ 0,1 | — |
| Soudan G | $<$ 0,1 | — |

## *Identification*

Un des procédés d'identification d'une substance chromatographiée repose sur la détermination du facteur Rf. Or la valeur exacte du Rf est difficilement reproductible, car elle dépend de nombreux facteurs. Avec la méthode ci-dessus on évite cette mesure, car on peut comparer directement sur la plaque la position des taches inconnues, avec celle de colorants connus. Pour celà il suffit que les conditions de départ soient aussi semblables que possible (par exemple il ne convient pas de comparer un colorant reporté sur la plaque selon la technique de la poudre avec des colorants reportés selon la technique de la goutte).

Une autre manière d'identifier les colorants est de déposer certains réactifs avec un capillaire sur les taches. Mais ces dernières sont parfois si petites que l'on est obligé soit de refaire une plaque avec plusieurs chromatogrammes soit de recourir à la technique du disque avec une solution plus concentrée. La plaque n'exclut donc pas le disque, mais est complétée par celui-ci.

Pour une identification encore plus poussée il est nécessaire de séparer le colorant de l'alumine. La technique de l'élution, telle qu'elle est décrite plus haut, a été établie dans ce but et nous a donné de très bons résultats.

## *Conclusion*

La séparation des colorants sur plaque d'alumine est excellente. En utilisant le mode opératoire décrit on apporte à la chromatographie sur alumine les avantages de la chromatographie sur papier, c'est-à-dire la comparaison directe et le travail avec de très petites quantités de substance.

## *Résumé*

1. Après un bref examen de la littérature on décrit une nouvelle méthode de chromatographie sur plaque d'alumine.
2. On décrit un dispositif simple et pratique pour étaler uniformément une couche mince d'alumine sur des plaques de verre.

3. La méthode décrite offre les avantages suivants:
   a) possibilité de faire — sur la même plaque — des chromatogrammes de comparaison;
   b) possibilité de faire de la chromatographie à deux dimensions;
   c) possibilité de travailler avec de très faibles quantités de colorants, de 0,1 à 1 $\gamma$ au minimum.


*Zusammenfassung*

1. Nach einer kurzen Übersicht der Literatur wird eine neue Methode der Chromatographie auf Aluminiumoxydplatten beschrieben.
2. Es wird ein einfacher und praktischer Apparat beschrieben, der dazu dient, das Aluminiumoxyd in dünner und regelmässiger Schicht auf Glasplatten auszubreiten.
3. Die beschriebene Methode bietet die folgenden Vorteile:
   a) die Möglichkeit, Vergleichschromatogramme auf der gleichen Platte zu machen;
   b) die Möglichkeit, zweidimensionale Chromatographie zu machen;
   c) die Möglichkeit, mit sehr kleinen Farbstoffmengen (Minimum 0,1—1 $\gamma$) zu arbeiten.

*Summary*

1. After a brief review of the literature a new method of chromatography on plates of aluminium oxide powder is described.
2. A very simple device for spreading aluminium oxide with a uniform thickness is described.
3. This new method has the following advantages:
   a) possibility of making chromatograms of comparison on the same plate;
   b) possibility of making two-dimensional chromatography;
   c) possibility of working with very small amounts of substances (minimum 0,1–1 $\gamma$).


## *Bibliographie*


[1]) *M. Mottier et M. Potterat:* Trav. Chim. Alim. **43**, 118 (1952).
[2]) *M. Mottier et M. Potterat:* Trav. Chim. Alim. **43**, 123 (1952).
[3]) *J. E. Meinhard* et *N. F. Hall:* Analyt. Chemistry **21**, 185 (1949) et **22**, 344 (1950).
[4]) *J. G. Kirchner, J. M. Miller* et *G. J. Keller:* Analyt. Chemistry **23**, 420 (1951).
[5]) *Ch. Lapp* et *Kemal Erali:* Bull. Sc. Pharmacol. **47**, 49 (1940).
[6]) *O. Lüderitz* et *O. Westphal:* Z. Naturforsch. **7b**, 136—8 (1952); Chem. Abstr. **46**, 6542 i (1952).
[7]) *P. B. Müller:* Helv. **26**, 1947, 1948, 1953 (1943); **27**, 404 (1944); Trav. chim. alim. **40**, 370 (1949).

*E. Greuter*, Herisau:

# Theorie und Praxis der coulometrischen Analysemethoden

Die coulometrische Analyse ist eine neuzeitliche Methode des letzten Dezenniums. Bedeutende Arbeiten über die analytische Anwendung der Coulometrie sind von *Szebelledy* und *Somogyi* im Jahre 1938 veröffentlicht worden [1]). Die Methode bietet dem Analytiker derart viele interessante Möglichkeiten, dass sie viel grössere Beachtung verdient, als es bis dahin geschehen ist.

Die Methode knüpft an die klassische Massanalyse an; jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, dass das Reagens in leicht feststellbarer Menge im Momente des Verbrauchs, d.h. der Reaktion mit dem zu bestimmenden Stoffe, durch Elektrolyse erzeugt wird. Elektrolyse- und Reaktionsgefäss können eine Einheit oder auch getrennt sein. Der Endpunkt der analytischen Reaktion wird kolorimetrisch, potentiometrisch oder polarometrisch (amperometrisch) festgestellt. In bestimmten Fällen wird der sich an den Elektroden abspielende Prozess direkt für die Analyse ausgewertet in der Weise, dass der zu bestimmende Stoff, anstatt mit einem primär erzeugten Reagens in Reaktion zu treten, direkt eine elektrolytische Reaktion eingeht. Diese zweite Art der coulometrischen Analyse hat heute noch untergeordnete Bedeutung (die elektrolytische Metallabscheidung mit anschliessender Wägung gehört nicht zur zuletzt genannten Bestimmungsmethode). Entsprechend ihrer viel grösseren Bedeutung soll nur auf die erste Art eingegangen werden.

Zum Studium der coulometrischen Analysenmethode gehört die Betrachtung dreier verschiedener Teile, nämlich der Elektrolyse zur Erzeugung des Reagenses, der Reaktion zwischen Elektrolyseprodukt und zu bestimmendem Stoff und schliesslich der Endpunktsindikation. Entsprechend dieser Dreiteilung soll vorerst weitergegangen werden.

Der während einer Elektrolyse fliessende Strom tritt aus der Elektrode in die Flüssigkeit über oder umgekehrt durch Elektronenaustausch zwischen den sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode befindlichen Ionen und ihr selbst. Der kathodische Vorgang entspricht einer Reduktion, der anodische einer Oxydation. Ein Ion kann dabei nur seine Wertigkeit ändern oder in den atomaren Zustand überführt werden. Beide Möglichkeiten sind für uns von Interesse, da sie geeignet sind, Reduktions- und Oxydationsmittel sowie Säuren und Basen zu liefern. Nach dem bekannten Gesetz von *Faradey* ist zur elektrolytischen Umsetzung eines Grammäquivalentes irgend eines Moleküls stets die Strommenge von 96 494 Coulomb notwendig. Dieses Gesetz liefert uns die quantitative Unterlage für die coulometrische Analyse. Damit sind auch die weiteren an die Elektrolyse zu stellenden Forderungen gegeben.

Der Elektrodenvorgang muss sich in genau bekannter Weise abspielen, irgendwelche Nebenreaktionen sind unerwünscht. Der fliessende Strom darf nur mit

dem als Reagens gewählten Stoff Elektronen austauschen, wobei die eingetretene Oxydation oder Reduktion stets dieselbe Stufe erreichen muss.

Die für die Erzeugung des dem bestimmenden Stoffe äquivalenten Reagenses notwendige Elektrizitätsmenge muss festgestellt werden. Auf den Elektrodenvorgang werden wir nochmals zurückkommen, dagegen soll die zweckmässige, in der Praxis übliche Art der Strommengenmessung gleich behandelt werden.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge (Q) ist das Coulomb (C) oder die Ampèresekunde (As). Zu ihrer direkten Messung kommt für die praktische coulometrische Analyse nur das Coulometer in Frage, wobei das Silbercoulometer alle anderen durch seine ausserordentlich hohe Genauigkeit weit übertrifft. Die Bestimmung der Strommenge geht schliesslich auf eine Wägung zurück. Weniger genau (einige Promille), jedoch einfacher in der Anwendung ist das Wassercoulometer. Über elektrische Integrationsgeräte für Strommengen, wie sie für die coulometrische Analyse gebraucht werden, ist bis jetzt wenig bekannt geworden.

Alle Coulometer integrieren den Strom über die Zeit, während der er fliesst Sobald der Strom während der Versuchsdauer absolut konstant und seinem Betrage nach bekannt ist, kann die Menge aus der Zeit, während er fliesst, ermittelt werden. Diese Art der Messung wird für die coulometrische Analyse meistens angewandt.

Eine Stromquelle ist praktisch konstant, wenn sie eine feste aktive Spannung und einen sehr hohen Innenwiderstand im Verhältnis zum unkonstanten Verbraucherwiderstand aufweist. Solche Anordnungen, bestehend aus einer konstanten Gleichspannungsquelle hoher Spannung (meistens über 100 V) und einem mit ihr in Serie liegenden hohen Widerstand sind für die hier in Frage stehenden Arbeiten oft verwendet worden. Für den praktischen Gebrauch einfacher und stets betriebsbereit sind die elektronisch gesteuerten, vollnetzbetriebenen Stromregler. Sie geben einen Strom ab, der bei Belastungsänderungen oder starken Netzspannungsschwankungen weit weniger als ein Promille schwankt. Der Betrag des konstant fliessenden Stromes kann mit direkt anzeigenden Messinstrumenten nicht genügend genau gemessen werden. Sehr genau dagegen, und daher in der Praxis der coulometrischen Analyse angewandt, ist das Kompensationsverfahren. Der zu messende Strom durchfliesst einen Präzisionswiderstand bekannten Wertes. Das an ihm auftretende, dem Strom proportionale Spannungsgefälle wird mittels der *Poggendorf*'schen Kompensationsschaltung gemessen. Die auf diese Weise erreichbare Genauigkeit der Strommessung kann sehr hoch getrieben werden.

Für die Zeitmessung eignet sich eine gute Stoppuhr. Ihre Anwendung wird vereinfacht, wenn sie elektrisch gleichzeitig mit dem Ein- und Ausschalten des Elektrolysenstromes betätigt wird.

Als Elektroden für die Erzeugung des Reagenses, genannt Generatorelektroden, werden meistens solche aus blankem Platinblech benutzt. Kathoden- und Anodenraum sind in der Regel durch ein Diaphragma getrennt. Die Grösse der Elektroden hängt weitgehend von der an ihnen umzusetzenden Stoffmenge ab,

oder präziser ausgedrückt von der dazu aufgewendeten Stromstärke. Es ist bekannt, dass die Stromdichte eine wichtige Grösse für den richtigen Verlauf einer Elektrolyse ist. Im Zusammenhang mit ihr steht das Elektrodenpotential selbst, das so zu wählen ist, dass sich die erwünschte Reaktion richtig abspielt. Bei richtiger Zusammensetzung der Lösung, die in das Elektrolysegefäss eingefüllt wird, stellt sie sich meistens von selbst richtig ein, da sich bekanntlich immer zuerst die Reaktion abspielt, die den geringsten Arbeitsaufwand erfordert. Wenn z.B. Chromationen [2]) zu bestimmen sind, wird an den Elektroden Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert. Letzteres reduziert das Chromation zum dreiwertigen Chromion. Es stellt sich die Frage, ob ausser dem Ferrieisen nicht auch andere Stoffe an den Elektroden reduziert werden, z.B. dreiwertiges Chrom zu zweiwertigem oder gar zum Metall oder Ferroeisen zum Metall. Auf Grund einiger Betrachtungen der Redoxpotentiale der vorliegenden chemischen Systeme und teilweise auch empirischer Erkenntnisse kann rasch festgestellt werden, dass die Reduktion des Ferrieisens zum Ferroeisen den geringsten Arbeitsaufwand erfordert. Solange sich diese Reaktion abspielen kann, wird sich auch das richtige Elektrodenpotential einstellen, vorausgesetzt, dass nicht mit zu hoher Stromdichte gearbeitet wird. Da das Ferrieisen durch den zu bestimmenden Stoff, das Chromat, stets wieder zurückgebildet wird, ist solches immer in genügender Menge vorhanden, so dass der Elektrolyseverlauf keine Änderung erfahren kann.

Sobald Wasserstoff- und Hydroxylionen an der elektrolytischen Reaktion beteiligt sind, werden der Elektrolyse- und Reaktionsraum oft räumlich getrennt. Wenn eine Säure, z.B. Schwefelsäure, in wässeriger Lösung elektrolysiert wird, treten als Elektrolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff in Erscheinung; der Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt. Die Säure, die im Kathodenraum verschwindet, tritt im Anodenraum in äquivalenter Menge auf. Das Verschwinden der Säure, die in dem Falle zu bestimmen sei, liesse sich ohne weiteres feststellen, so dass an eine analytische Auswertung zu denken wäre. Das sehr kleine, bewegliche Wasserstoffion diffundiert jedoch leicht durch ein Diaphragma und kann so zu merklichen Verschiebungen führen zwischen den beiden Elektrolyseräumen in einer der Elektrolyse entgegengesetzten Richtung. Diese Erscheinung stellt die Analyse in Frage.

Die erwähnte Trennung von Reaktions- und Elektrolyseraum schliesst diesen Fehler aus. Eine zweckmässige Anordnung kann z.B. die folgende sein [3]): Aus einem Gefäss fliesst eine Natriumsulfatlösung, die genau neutralisiert ist, durch ein Rohr, das sich verzweigt, so dass gleiche Mengenanteile nach beiden Teilen abfliessen. In den beiden abgezweigten Rohren befindet sich je eine Elektrode, Kathode und Anode, die als Generatorelektroden funktionieren. An der Anode wird Schwefelsäure, an der Kathode Natronlauge erzeugt in dem Strom äquivalenten Mengen. Die Vermengung der Elektrolyseprodukte durch Diffusion wird durch die strömende Flüssigkeit verhindert. Wahlweise kann die Säure oder Lauge in das Reaktionsgefäss geleitet und für analytische Reaktionen verwendet werden.

Nachdem an zwei Beispielen die Elektroden- und anschliessende chemische Reaktion erläutert worden sind, bleibt nun noch die zweckmässige Endpunktindikation zu behandeln. Für die praktische Anwendung stehen drei Methoden im Vordergrund: die kolorimetrische, die potentiometrische und die polarometrische Methode.

Der Endpunkt ist charakterisiert durch das vollständige Verschwinden des zu bestimmenden Stoffes und durch das Auftreten des Reagenses in freier Form.

Farbindikatoren und Potentiometrie erreichen sehr bald eine Grenze der Anwendbarkeit, wenn in stark verdünnten Lösungen gearbeitet wird. Um die Verhältnisse klarer überblicken zu können, sind einige Überlegungen allgemeiner Art über die Potentiometrie und Polarometrie anzustellen. Auf die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit von Farbindikatoren soll hier nicht weiter eingegangen werden, da der Analytiker mit ihnen zur Genüge vertraut ist.

Der Titrationsendpunkt ist charakterisiert durch ein definiertes Gleichgewichtspotential der chemischen Reaktion, das an einer besonderen Elektrode, der Indikatorelektrode, auftritt. Das Potential hängt exponentiell mit der Konzentration des elektromotorisch wirksamen Ions zusammen. Seine relative Konzentrationsänderung während der Titration ist ebenfalls nicht linear, sie ist am grössten beim Endpunkt. Das Potential einer Indikatorelektrode in Funktion der zugesetzten Reagensmenge verläuft stets charakteristisch für Titrationsreaktionen; in der unmittelbaren Nähe des Endpunktes ändert es seinen Wert maximal, sobald derselbe durchschritten wird. Der Endpunkt ist zudem durch einen Wendepunkt ausgezeichnet. Diese beiden Eigenschaften des Endpunktes sind ausgeprägter, wenn die Konzentration oder Aktivität des messend verfolgten Reaktionspartners steigt. Aus verschiedenen Gründen ist bald eine untere Konzentrationsgrenze erreicht, die die beiden für den Endpunkt charakteristischen Eigenschaften unsicher werden lässt, und dann die Anwendung der sonst sehr eleganten potentiometrischen Methode in Frage stellt. In der üblichen analytischen Praxis werden die kritischen Konzentrationen nun in wenigen Fällen unterschritten. Die coulometrische Methode erlaubt die Erzeugung noch genau erfassbarer sehr kleiner Reagensmengen und somit die Bestimmung sehr geringer Stoffmengen. Die für die potentiometrische Methode kritische Konzentration wird sehr oft unterschritten. Dann kann die polarometrische Methode zur Indizierung des Endpunktes eingesetzt werden.

Die polarometrische Methode beruht auf den allgemeinen Gesetzen der Polarographie. Ein Ion kann mit einer Elektrode dann Elektronen austauschen, wenn an dieser ein bestimmtes Potential, das charakteristische Depolarisationspotential, erreicht wird. Nach dessen Überschreiten fliesst ein der Ionenkonzentration proportionaler Strom. In der Praxis wird an die Indikatorelektrode, meistens aus Platin, die Depolarisationsspannung angelegt. Der Strom muss in dem Moment, da das wirksame Ion verschwindet, null werden. Bei Anwendung genügend empfindlicher Galvanometer ist die Methode ausserordentlich empfindlich. So gelingt z.B. die coulometrische Bestimmung des Mangans, das in

Mengen von 0,001 bis 0,005 µg im Millimeter enthalten ist, mit eine Genauigkeit von etwa 5 % [4]).

Meine bisherigen Ausführungen mögen den Anschein erweckt haben, dass die coulometrische Analysenmethode einen relativ grossen Aufwand bedingt. Es ist richtig, dass für eine zuverlässig und einfach zu bedienende Einrichtung Apparate erforderlich sind, deren Aufbau dem Chemiker etwelche Schwierigkeiten bereiten würde. Ich denke dabei vor allem an eine netzgespiesene konstante Stromquelle. Es ist daher zu begrüssen, dass die für die praktische Coulometrie notwendigen Geräte in letzter Zeit in den Handel gebracht worden sind *).

Die coulometrische Analysenmethode hat vor allem drei wesentliche Vorteile: Die Einstellung der Titrierlösungen ist überflüssig, das Problem der Aufbewahrung unstabiler Lösungen fällt weg, die genaue Bestimmung kleinster Stoffmengen (Ultramikroanalyse) ist ohne besondere Schwierigkeit möglich. Die Methode kann auch zur Einstellung von Masslösungen für andere analytische Zwecke herangezogen werden, wobei die Verwendung einer Urtitersubstanz wegfällt. Da die Strommengenbestimmung mit grosser Genauigkeit durchführbar ist, so steht diese Art der Titerbestimmung der klassischen Methode in keiner Weise nach. Die Zukunft wird zeigen, ob sie ihr nicht sogar überlegen ist.

Bis jetzt wurde stets die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass sich die Reaktion zwischen Reagens und zu bestimmendem Stoff momentan abspiele. Vor kurzer Zeit ist eine Methode bekannt geworden, die diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt. Es ist die Bestimmung kleiner Mengen Anilin [5]). Zuerst wird elektrolytisch Brom im Überschuss erzeugt. Nachdem sämtliches Anilin bromiert ist, wird das überschüssige Brom mittels ebenfalls elektrolytisch erzeugtem Cuprokupfer reduziert. Auf diese Weise wurden die folgenden Anilinmengen bestimmt:

$$10—50\ \mu g \pm 0{,}2\ \mu g,\ 100—300\ \mu g \pm 0{,}5\ \mu g.$$

Bestimmt wird es gelingen, weitere organische Verbindungen in analoger Weise der coulometrischen Bestimmung zugänglich zu machen.

Nachdem die coulometrische Analyse viel gemeinsames mit der potentiometrischen Methode hat, sollte auch die Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander, also ohne sie vorher trennen zu müssen, ohne weiteres möglich sein.

Für die Ausweitung der Methode ist es auch wünschenswert, die Bedingungen für möglichst viele primäre Elektrodenreaktionen mit verschiedenen Normalpotentialen festzulegen, um so eine Reihe selektiv wirkender Oxydations- und Reduktionsmittel zur Verfügung zu haben.

*Literatur*


1) *Szebelledy* und *Somogyi:* Z. anal. Chem. **112,** 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 (1938).
2) *Cooke* und *Furman:* Anal. Chem. **22,** 896 (1950).
3) *Deford, Pitts* und *Johns:* Anal. Chem. **23,** 938 (1951).
4) *Cooke, Reilley* und *Furman:* Anal. Chem. **24,** 205 (1952).
5) *Buck* und *Swift:* Anal. Chem. **24,** 499 (1952).


*) Metrohm AG, Herisau (Schweiz).

*F. Zehender* und *W. Stumm*, Zürich:

# Die Ozonbestimmung bei der Trinkwasseruntersuchung

II. Mitteilung

Nachdem an der letzten Jahresversammlung über Beobachtungen berichtet worden ist [1]), welche die Bestimmung des Ozongehaltes in Wasser betreffen, soll heute über unsere weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete gesprochen werden. Sie haben insofern zu einem Abschluss geführt, als wir nun über eine einwandfreie und für die Praxis recht gut brauchbare Vorschrift zur Ermittlung des Ozongehaltes in Wasser verfügen.

Wir stellten seinerzeit folgende Anforderungen an die gesuchte Methode: Das in Wasser gelöste Ozon soll an Ort und Stelle unmittelbar nach der Probenahme bestimmt werden, wobei Konzentrationen von etwa 0,01—1 mg $O_3$/l schnell und eindeutig erfasst werden müssen. Überdies darf die der Methode zu Grunde liegende Reaktion durch andere in Wasser allfällig vorhandene Stoffe nicht gestört werden.

Es konnte damals gezeigt werden, dass bei der allgemein üblichen jodometrischen Ozonbestimmung, d.h. bei der Titration des durch Ozon ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat oder Arsenit bei geringen Ozonkonzentrationen zu niedrige Werte erhalten werden. Jodlösungen können nur bis hinunter zu ca. $10^{-4}$ Äquivalenten Jod/Liter (entsprechend 2,4 mg $O_3$/l) mit Thiosulfat und Stärke als Indikator mit genügender Genauigkeit titriert werden. Die Titration mit Arsenit weist gemäss den damaligen Versuchen gegenüber der Thiosulfatmethode gewisse, allerdings nicht stark ins Gewicht fallende Vorteile auf.

## *I. Titrimetrische Methoden*

1. Zunächst stellten wir fest, dass es gelingt, geringere Jod- bzw. Ozonkonzentrationen zu erfassen, wenn an Stelle von Stärke *Chloroform* oder in selteneren Fällen Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird. Es wird also in analoger Weise wie bei der Jodzahlbestimmung der Fette vorgegangen. Um einen möglichst vollständigen Austausch der in den beiden Phasen Wasser und Chloroform gelösten Stoffe zu gewährleisten, muss nach jeder Zugabe von Masslösung während zwei Minuten geschüttelt werden. Der Titrationsendpunkt ist erreicht, wenn die Chloroformschicht vollständig entfärbt ist. Diese — allerdings ziemlich zeitraubende — Titrationsmethode gestattet, Jodkonzentrationen bis hinunter zu etwa $10^{-5}$ Äquivalenten Jod pro Liter (entsprechend 0,24 mg $O_3$/l) mit angemessener Genauigkeit zu erfassen (vgl. Tabelle 1). Das gegenüber den mit Stärke erhaltenen Werten günstige Ergebnis schreiben wir einerseits der grösseren Emp-

*Tabelle 1*

*Beispiele für den Vergleich verschiedener jodometrischer Bestimmungsverfahren*

| Konzentration der titrierten Jodlösung Val Jod / L | entsprechend mg $O_3$ / L | Angewandte Menge Jod (mg in $cm^3$) | Thiosulfatverbrauch | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Normalität der angewandten Thiosulfatlösg. | Theoretisch berechn. Wert in $cm^3$ | a) Stärke | b) Chloroform | c) potentiometrisch |
| | | | | | (in Klammer Prozente des theoretischen Wertes) | | |
| $10^{-4}$ | 2,4 | 0,3175 in 25 $cm^3$ | $1{,}275 \cdot 10^{-4}$ | 19,6 | 17,4 (89 %) | 18,5 (94 %) | 19,2 (98 %) |
| $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ | 1,22 | 1,295 in 200 $cm^3$ | $10^{-3}$ | 10,02 | 8,98 (88 %) | 9,42 (92 %) | 9,98 (98 %) |
| $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ | 0,6 | 0,3175 in 100 $cm^3$ | $1{,}275 \cdot 10^{-4}$ | 19,6 | 13,4 (68,5 %) | 17,2 (88 %) | 19,0 (97 %) |
| $1{,}315 \cdot 10^{-5}$ | 0,316 | 2,52 in 1500 $cm^3$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 3,95 | 2,85 (72 %) | 3,85 (97 %) | 4,03 (102 %) |
| $6{,}22 \cdot 10^{-6}$ | 0,15 | 0,3175 in 400 $cm^3$ | $1{,}275 \cdot 10^{-4}$ | 19,6 | 9,8 (50 %) | 16,5 (84 %) | 19,8 (101 %) |

findlichkeit der Färbung des Chloroforms durch Jod und andrerseits dem Umstande zu, dass die in der Probe (z.B. 1 Liter Wasser) freigesetzte Jodmenge auf ein relativ kleines Volumen (25 $cm^3$ Chloroform) konzentriert wird.

2. Als weitere Methode, welche zur Bestimmung kleiner Jodkonzentrationen geeignet ist, wendeten wir ein *potentiometrisches Titrationsverfahren* an. Ähnliche Versuche wurden bereits von *Dorta-Schaeppi* und *Treadwell* [2]) durchgeführt. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich mit einer elektrometrischen Endpunktsindikation noch $10^{-6}$ normale Jodlösungen (entsprechend 0,024 mg $O_3$/l) mit Thiosulfat eindeutig titrieren lassen (vgl. Tabelle 1). Für die potentiometrische Titration verwendeten wir ein «Tena»-Gerät. Als Elektroden dienten blankes Platin und eine Kalomelelektrode. Es müssen folgende Bedingungen genau eingehalten werden: Die Titration muss bei pH 6,8—7,0 ausgeführt werden. 15—20 g Natriumacetat sind pro Liter Wasser zuzusetzen. Die Titrationslösung soll etwa 1 %ig an KJ sein. Vor jeder Titration wird die Platinelektrode mit Salpetersäure ausgekocht und anschliessend ausgeglüht. Um verwertbare Titrationskurven zu erhalten, muss nach jeder Zugabe an Masslösung gewartet werden, bis sich das Potential konstant eingestellt hat, was etwa eine Minute dauert. In Figur 1 ist als Beispiel eine solche Titrationskurve wiedergegeben. In den von uns aufgenommenen Kurven konnten noch bei einem Gehalte von $10^{-6}$ Val Jod/Liter gute Umschlagspunkte erhalten werden. Dabei wurde einerseits eine Jodlösung mit Thiosulfat, andrerseits eine vorgelegte Thiosulfatlösung mit Jod titriert. In allen Fällen erhielten wir zwischen Titration und Rücktitration recht gut übereinstimmende Resultate. An Stelle von Thiosulfat kann auch Arsenit verwendet werden. Der Potentialabfall ist aber bedeutend geringer. Immerhin konnten bezüglich Endpunkt keine merklichen Unterschiede gegenüber der Thiosulfattitration festgestellt werden.

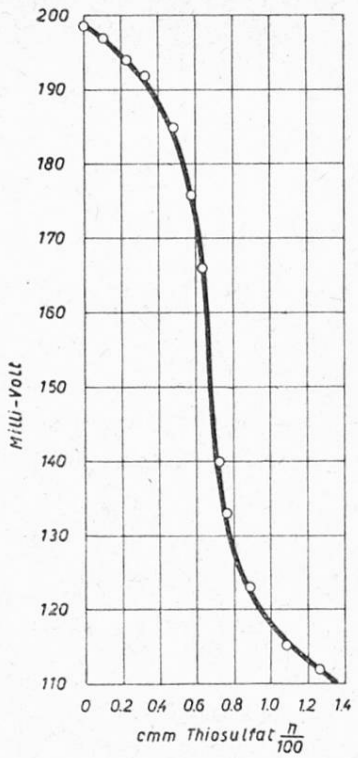



*Fig. 1: Beispiel einer potentiometr. Titration einer Jodlösung (0.862 mg Jod/l) mit 0.01 n Thiosulfat entsprechend einer Konzentration an Ozon von 0.163 mg $O_3$/l*

Aus den Ergebnissen der Jodtitration unter Verwendung von Chloroform als Indikator und der potentiometrischen Titration schliessen wir, dass die Reaktion des Jods durch Thiosulfat auch in grossen Verdünnungen nach der bekannten Reaktionsgleichung

$$J_2 + 2S_2O_3^{-2} = 2J^- + S_4O_6^{-2}$$

verläuft.

Der von *Kolthoff* [3]) angenommene Reaktionsablauf, den wir im letzten Referat in Betracht gezogen haben, konnte auf Grund unserer neuen Befunde nicht bestätigt werden.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele aus unseren Versuchsresultaten zeigen, dass die jodometrische Titration mit Thiosulfat in Lösungen geringen Jodgehaltes offenbar nur dann versagt, wenn es nicht gelingt, den Titrationsendpunkt einwandfrei zu erfassen. Dieser Feststellung kommt natürlich nicht nur in Bezug auf die Ozonanalyse, sondern auch auf alle andern jodometrischen Bestimmungsverfahren, vornehmlich der Bestimmung von freiem Chlor in Wasser Bedeutung zu. Das Schweizerische Lebensmittelbuch 4. Ausgabe (1937) empfiehlt für die Ermittlung des Gehaltes an freiem Chlor in Wasser bis hinunter zu Konzentrationen von 0,15 mg Chlor/Liter (entsprechend einer $4 \cdot 10^{-6}$ normalen Jodlösung) das jodometrische Titrationsverfahren mit Stärke. Unsere Resultate zeigen, dass nach dieser Vorschrift bei der Gehaltsbestimmung an Chlor in den angegebenen Konzentrationsverhältnissen (0,15—3 mg Chlor/Liter) beträchtliche Fehler auftreten können.

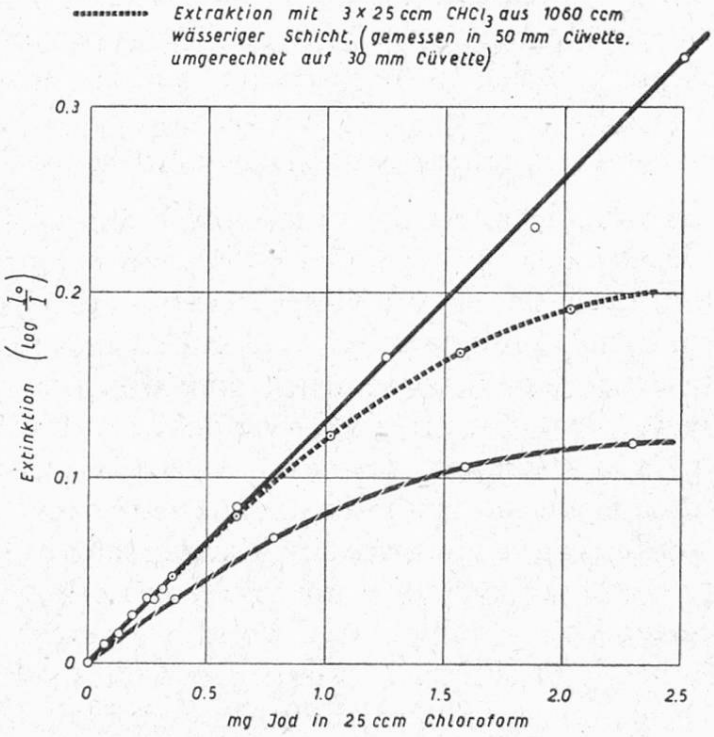
Die titrimetrische Methode mit Chloroform führte uns hinsichtlich Empfindlichkeit gegenüber der Stärkeindikation einen Schritt weiter. Doch ist das Verfahren wegen des grossen Zeitbedarfes für den Gebrauch in der Praxis nicht sehr geeignet. Die zweite, d. h. die potentiometrische Methode eignet sich ebenfalls nicht besonders gut zur Ozonbestimmung in Wasser an Ort und Stelle. Dagegen vermag sie sehr niedrige Ozongehalte noch exakt zu erfassen. Sie leistete uns deshalb bei der Prüfung der nachstehenden kolorimetrischen Verfahren zu Vergleichs- und Eichzwecken wertvolle Dienste.

## *II. Kolorimetrische Methoden*

### *a) Die Messung der Farbintensität des jodhaltigen Chloroforms*

Da die Farbintensität von Jod in Chloroform ausserordentlich stark ist (0,05 mg Jod in 25 cm³ Chloroform entsprechend 10 γ Ozon ergeben z.B. noch eine deutlich erkennbare Rosafärbung), versuchten wir, das nach Zugabe von Kaliumjodid zu ozonisiertem Wasser ausgeschiedene Jod mit Chloroform zu extrahieren. Die von der wässrigen Lösung abgetrennte Chloroformschicht kann sehr gut in einem Photometer auf ihren Jodgehalt untersucht werden. Im sichtbaren Gebiet

*Fig. 2: Absorption von Jod in Chloroform.*
*gemessen mit Filter 490*



liegt das Absorptionsmaximum von Jod in Chloroform bei 490—515 mμ. Es existiert eine exakte lineare Beziehung zwischen der Jodkonzentration und der Extinktion (Figur 2).

Leider gelingt es nun aber nicht, aus einem grösseren Volumen der zu untersuchenden Lösung das Jod mit einer genügend kleinen Chloroformmenge innert nützlicher Frist quantitativ zu extrahieren. Aus einer Lösung, die 1,5 mg Jod im Liter enthielt, konnte durch dreimaliges Ausschütteln mit je 25 $cm^3$ Chloroform 87 %, aus einer Lösung, die 0,7 mg Jod/Liter enthielt, noch 98 % Jod erfasst werden. Das Ausschütteln beansprucht je etwa 10—15 Minuten, so dass eine quantitative Extraktion auch wegen des allzu grossen Zeitaufwandes nicht in Frage kommt. Der Anteil an Jod, der extrahiert werden kann, ist aber weitgehend abhängig von der Temperatur, der Konzentration und der jeweiligen Ausführung des Ausschüttelungsvorganges.

Die kolorimetrische Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Chloroform kann deshalb zur quantitativen Ozonbestimmung nicht als besonders geeignet angesehen werden. Ein weiterer und entscheidender Nachteil dieser Methode, sowie auch der übrigen jodometrischen Ozonbestimmungsmethoden, besteht darin, dass zahlreiche in natürlichen Wässern vorkommende Stoffe (z.B. Mangan, Eisen, durch Ozon aufoxydierte organische Bestandteile, Stickoxyde usw.) Jod ausscheiden und somit unter Umständen erhebliche Fehler verursachen.

*b) Die mit o-Tolidin erzeugte Färbung*

Wie schon in der ersten Mitteilung berichtet worden ist, eignet sich die bei der Einwirkung von Ozon auf o-Tolidin hervorgerufene Gelbfärbung sehr schlecht zur quantitativen Auswertung. Da die rasche Intensitätsabnahme der gelben Farbe bei verschiedenen Ozonkonzentrationen verschieden stark ist, kann das Verfahren auch nicht durch Festlegung der Ablesezeit ausgewertet werden.

*c) Kolorimetrische Ozonbestimmung mit Manganosulfat und o-Tolidin*

Nun ist aber das o-Tolidin ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Ozon. Beispielsweise ergeben 3 γ Ozon pro Liter noch eine erkennbare Gelbfärbung. Wir prüften deshalb, ob sich dieses Reagens zur Ozonbestimmung verwerten liesse, indem, einer Anregung der Welsbach Corporation folgend, durch Zugabe eines weiteren Stoffes bewirkt wird, dass die sich zwischen Ozon und o-Tolidin abspielende Reaktion in zwei Stufen abläuft (Einschaltung einer Zwischenreaktion). Es ist bekannt, dass einerseits zweiwertiges Mangan auch in saurer Lösung durch Ozon sofort und in stöchiometrischem Verhältnis oxydiert wird [4]), dass aber andererseits vierwertiges Mangan mit o-Tolidin eine relativ stabile Gelbfärbung ergibt. Wir stellten nun fest, dass nach Zusatz von Manganosulfat zum ozonisierten Wasser die mit o-Tolidin erzeugte Färbung während längerer Zeit konstant bleibt (Figur 3). Man muss wohl annehmen, dass bei der Einwirkung von Ozon auf o-Tolidin allein das anfänglich entstehende gelb-

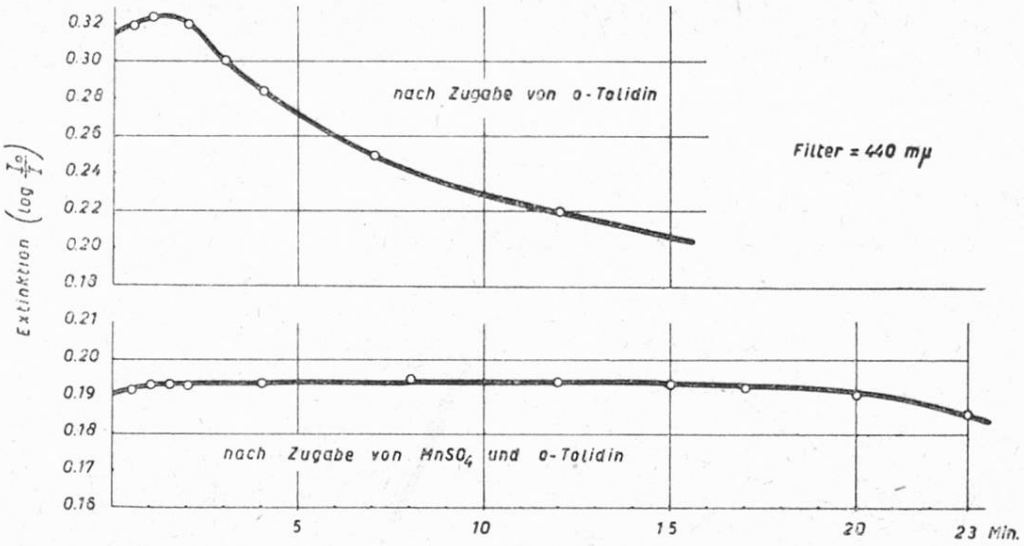



*Fig. 3: Extinktionswerte einer Ozonlösung (0.113 mg $O_3$/l) in Abhängigkeit der Zeit nach Färbung mit o-Tolidin.*

gefärbte Oxydationsprodukt durch die starke oxydative Wirkung des Ozons zu weiteren Abbauprodukten aufoxydiert wird. Durch die Einschaltung der Zwischenreaktion mit Manganosulfat wird vermutlich die direkte Einwirkung des Ozons auf das o-Tolidin ausgeschaltet. Auch scheinen bei der Reaktion von Ozon mit o-Tolidin einerseits und bei der Reaktion von Ozon mit Mangansulfat und o-Tolidin andrerseits verschiedene Endprodukte zu entstehen.

Für diese Zwischenreaktion eignet sich am besten eine möglichst verdünnte, stark schwefelsaure Manganosulfatlösung (5 g $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ werden mit 4 cm³ $H_2SO_4$ konz. versetzt und mit bidestilliertem Wasser zu einem Liter aufgefüllt). Am vorteilhaftesten erwies sich folgende Arbeitsmethodik: Zu einem Liter des zu untersuchenden Wassers werden unmittelbar nach der Probenahme 100 cm³ Mangansulfatlösung zugegeben. Nach einer Minute werden 50 cm³ der o-Tolidinlösung (1 g o-Tolidin pro Liter, Herstellung gemäss der Vorschrift der amerikanischen Standardmethoden [5])) zugesetzt und gut umgerührt. Eine Minute später kann die während mindestens 10 Minuten konstant bleibende Intensität der Gelbfärbung in einem Photometer gemessen werden. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 440 mμ.

Die Beziehung zwischen den mit Mangansulfat und o-Tolidin erhaltenen Extinktionswerten und der Ozonkonzentration wurde dadurch erhalten, dass wir die betreffenden ozonhaltigen Wässer nach Zugabe von Kaliumjodid auch potentiometrisch titrierten. Diese gleichzeitig durchgeführten kolorimetrischen und potentiometrischen Ozonbestimmungen mussten mit äusserster Sorgfalt ausgeführt werden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass jegliches Umschütteln oder Abpipettieren den Gehalt eines ozonhaltigen Wassers ausserordentlich stark herabsetzen können. Es ist auch peinlich darauf zu achten, dass alle zur Anwendung gelangenden Glasgefässe von grösster Sauberkeit sind.

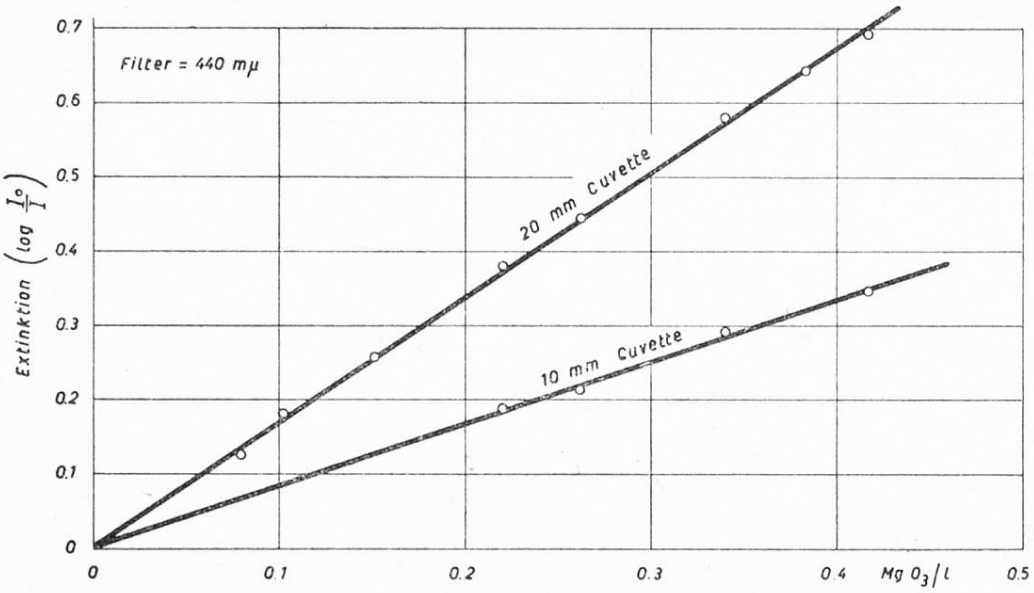



*Fig. 4: Eichkurve für die $MnSO_4$-o-Tolidin-Bestimmung von Ozon.*

Zwischen Extinktion und Ozonkonzentration ergibt sich eine genau lineare Beziehung (Figur 4). Zur Berechnung des Ozongehaltes gilt folgende Formel:

$$\text{Ozongehalt in mg } O_3/l = \text{Extinktion} \cdot 0{,}585$$
(Filter 440 mμ, Schichtdicke = 20 mm)

Auf diese Art lassen sich Ozongehalte zwischen 0,01 und 1 mg $O_3$/l analytisch erfassen. Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar, d.h. bis auf zwei Stellen nach dem Komma. Mit Hilfe einer 15-cm-Cuvette gelang es uns schliesslich, Ozonkonzentrationen bis hinunter zu 4 γ/l mit einer Genauigkeit von ± 1 γ zu bestimmen.

Die Manganosulfat-o-Tolidinreaktion wird durch Fremdstoffe, die in ozonisiertem Wasser auftreten können, kaum gestört. Dreiwertiges Eisen, oxydierte organische Substanzen usw. reagieren in saurer Lösung mit Mangansulfat nicht und mit o-Tolidin nur sehr langsam. Beispielsweise bewirkt dreiwertiges Eisen in der Konzentration von 1 mg/l erst nach 25 Minuten eine wahrnehmbare Gelbfärbung. Die Reaktion wird hingegen gestört, wenn das mit Ozon zu behandelnde Wasser Mangan enthält. In einem solchen Fall muss die Probe in einer Waschflasche gefasst werden. Hierauf wird das Ozon in eine mit Mangansulfat beschickte Vorlage hinübergeblasen.

Um ozonhaltiges Wasser unabhängig von einem Photometer auf seinen Ozongehalt zu analysieren, wurden in Analogie zur Chlorbestimmung mit o-Tolidin künstliche Vergleichsstandards, bestehend aus Chromat-Bichromatlösungen, verwendet. Auch die photometrische Überprüfung dieser Standards ergab, dass sich diese zur Ozonbestimmung sehr gut eignen.

Wir stellten diese Standards nach folgender Vorschrift her:

0,166 g Kaliumbichromat und 0,499 g Kaliumchromat werden mit einem 0,1-molaren Phosphatpuffer von pH 6,45 auf einen Liter aufgefüllt. 1 $cm^3$ dieses Standards mit Phosphatpuffer auf 100 $cm^3$ aufgefüllt entsprechen 0,01 mg Ozon/Liter.

*Literatur*


[1]) *F. Zehender:* Mitt. der Lebensm. und Hyg. **43**, 144 (1952).
[2]) *Y. Dorta-Schaeppi* und *W. D. Treadwell:* Helv. **32**, 356 (1949).
[3]) *J. M. Kolthoff:* Die Massanalyse, Berlin 1928.
[4]) *Willard:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 486 (1942).
[5]) Amer. Public Health Association: Standard Methods for the examination of Water and Sewage; 9th Edition, New York 1946.



Dr. *E. Schütz*, Zürich-Oerlikon:


# Beitrag zur massanalytischen Borbestimmung in Düngemitteln mit Hilfe von Ionenaustauschharzen

## *I. Problemstellung*

In der Agrikulturchemie spielt das Element Bor eine bedeutende Rolle, besonders seitdem bekannt ist, dass es für eine grosse Anzahl Pflanzen ein unentbehrlicher Stoff ist [1]), ohne den das Wachstum ausbleibt oder in krankhafter Art verläuft. Wichtige Kulturpflanzen, wie Zuckerrüben, Futterrüben und gewisse Obstarten, benötigen in vielen Fällen eine Bordüngung. Die Düngemittelindustrie bringt seit geraumer Zeit borhaltige Dünger auf den Markt. Das Element Bor wird diesen zusammengesetzten Düngern meist als borsaures Salz oder als Borsäure beigefügt. Der Agrikulturchemiker erhält oft die Aufgabe, den Borgehalt in den erwähnten Düngemitteln zu bestimmen. An Methoden fehlt es nicht. Doch zeigt das Studium der neuesten diesbezüglichen Literatur [2])[3]), dass die bisherigen Methoden nicht in allen Belangen zu befriedigen vermögen. In den beschriebenen Methoden handelt es sich meistens darum, die Phosphorsäure von der Borsäure zu trennen, da für zuverlässige Borsäurebestimmungen die Anwesenheit der Phosphorsäure störend ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich damit, wie die störenden Begleitstoffe von der Borsäure in relativ einfacher Art abgetrennt werden können.

## *II. Methoden der Borsäurebestimmung*

Für die Bestimmung der Borsäure kommen praktisch nur zwei analytische Methoden in Frage, nämlich die massanalytische und die kolorimetrische, letztere besonders für kleine Borsäuremengen. Die gewichtsanalytische Methode erfordert eine umständliche Abtrennung der Borsäure durch Destillation als Borsäuremethylester. In Gegenwart von Aluminium lässt sich die Borsäure nach *Arndt* [4]), *Funk* und *Winter* [5]) übrigens auch nicht vollständig verflüchtigen. Man muss in diesem Falle zuerst eine Abtrennung des Aluminiums in schwach essigsaurer Lösung als Phosphat vornehmen.

Die massanalytische Borsäurebestimmung bedient sich der Eigenschaft der Borsäure, dass sie mit mehrwertigen Alkoholen eine Komplexverbindung eingeht, die eine recht starke Säure darstellt. Sie kann mit Lauge, z.B. 0,1n-Natronlauge titrimetrisch bestimmt werden. Für einen reibungslosen Verlauf der Titration ist es notwendig, dass störende Begleitstoffe abwesend sind. Zu diesen gehört nun die Phosphorsäure, weil sie als mehrbasische Säure puffernd wirkt und im pH-Gebiet, wo der Äquivalenzpunkt der komplexen Borsäureverbindung liegt, teilweise auch Wasserstoffionen der zweiten Dissoziationsstufe abgibt und zu ungenauen Ergebnissen führt. Bei gleichem Borsäuregehalt, aber verschiedenem, z.B. steigendem Phosphorsäuregehalt der Lösung, findet man scheinbar grössere Borsäuremengen (siehe Tabelle 1).

*Tabelle 1*

| Phosphatlösung | | | Zugegeben | Gefunden | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Volumen | Art | Konzentration | | | |
| 25 ml + 25 ml | $Na_2HPO_4$ $H_2O$ | 0,05 m | 49,8 mg $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 43,7 mg | Die Lösung wurde auf pH = 8 eingestellt vor der Mannitzugabe, dann wieder auf ph = 8 titriert. Die Ca-haltigen Lösungen wurden mit Zusatz von Trinatriumcitratlösung titriert. |
| 50 ml | $Na_2HPO_4$ | 0,05 m | 49,8 mg $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 46,5 mg | |
| 25 ml + 25 ml | $Ca(H_2PO_4)_2$ $H_2O$ | 0,025 m | 49,8 mg $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 40,4 mg | |
| 25 ml + 25 ml | $Ca(H_2PO_4)_2$ $H_2O$ | 0,05 m | 49,8 mg $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 42,5 mg | |
| 50 ml | $Ca(H_2PO_4)_2$ | 0,05 m | 49,8 mg $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 44,7 mg 45,5 mg | |

Überdies enthalten die Düngerlösungen fast immer Calcium, das mit der Phosphorsäure bei pH $> 5$ zu unlöslichem Calciumphosphat sich verbindet. Nach *Kolthoff* [6]) kann ein solches Lösungsgemisch von $Ca^{++}$, $PO_4^{---}$ und $H_3BO_3$ titriert werden, wenn man zu der Lösung Natriumcitrat gibt. Die Citronensäure ver-

hindert die Fällung des Kalkes. Die störende Wirkung der Phosphorsäure (Pufferung) ist aber nicht beseitigt, und die Salzkonzentration wird noch erhöht. Die Titration ergibt nach unseren Erfahrungen nicht unbrauchbare, aber keine exakte Werte.

Viele Methoden befassen sich mit der Abtrennung der Phosphorsäure, z.B. als Eisenphosphat [7]), als Silberphosphat [8]) bei bestimmtem pH, als Bariumphosphat [2]) oder als Bleiphosphat [3]). Die entstehenden Niederschläge können eventuell Borsäure adsorbieren. Die Filtration und das Auswaschen der Niederschläge ist für Serienanalysen mühsam und zeitraubend, weshalb man diese Operationen möglichst zu umgehen versucht.

Bei der Abtrennung der störenden Begleitstoffe ist sicher am Schlusse der Salzgehalt der Lösung nicht kleiner geworden, als er in der Ausgangslösung war. Hohe Salzkonzentrationen sind für die Titration der Borsäure unerwünscht, da die Schärfe des Endpunktes leidet.

Wir suchten nun nach einer Methode, die gestattet, störende Begleitstoffe bei der titrimetrischen Borsäurebestimmung auf relativ einfache Weise zu entfernen, ohne dass neue Stoffe dazukommen. Ein Hilfsmittel hierzu bilden die Ionenaustauschharze, die in letzter Zeit für analytische Zwecke herangezogen werden. Mit diesen Austauschharzen lassen sich einerseits aus Salzlösungen Kationen gegen Wasserstoffionen oder andere Kationen austauschen. Dies sind die Kationenaustauscher. Andererseits gibt es Harze, die Anionen gegen Hydroxylionen oder andere Anionen austauschen. Sie werden in analoger Weise Anionenaustauscher genannt. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich die Ionenaustauschharze zur Trennung der Kationen und Anionen verwenden ähnlich der Chromatographie. Für eine erfolgreiche Ionen-Chromatographie ist eine der Bedingungen die, dass die aktiven Gruppen der Austauschharze von einheitlicher Art sind. Es gelingt kaum mit einem Harz, das zugleich Sulfosäure-, Carbonyl- und Phenolgruppen enthält, gute, d.h. scharfe Trennungen zwischen zwei ähnlichen Kationen zu erhalten, da die Austauschfähigkeit sehr vom pH abhängig ist [9]). Auch die Korngrösse der Austauschharze hat einen Einfluss auf die Trennschärfe. Es ist erwünscht, dass das Harz erstens von einheitlicher [10]), zweitens von möglichst kleiner [11]) Korngrösse ist. Doch ist für die Feinheit der Körner eine gewisse Grenze gesetzt: Die Durchflussgeschwindigkeit wird zu klein, wenn die Körnung zu fein genommen wird.

Diese wenigen Bemerkungen über die Eigenschaften der Austauschharze bei analytischen Arbeiten wollen nur darauf hinweisen, welche Gesichtspunkte wichtig sind für ein erfolgreiches Gelingen, da die aufzuwendende Zeit und die auftretenden Volumina in einem angemessenen Rahmen bleiben müssen.

## *III. Die Löslichkeitsverhältnisse der Borverbindungen in gemischten Düngern*

Das Bor in den Düngemitteln liegt meist in wasserlöslicher Form als Salz der Borsäure, hauptsächlich als Natriumborat, vor. In Mischung mit Phosphorsäure, Kalk, Magnesium und anderen Begleitstoffen kann das Borat beim Lagern unter Umständen an Löslichkeit einbüssen infolge Umsetzung zu schwerlöslichen Erdalkaliboraten. Für die Gehaltsbestimmung ist es notwendig, auch den unlöslich gewordenen Anteil der Borsäure zu erfassen. Welcher Anteil des Bors im Dünger für die Pflanzen verfügbar ist, wird durch die chemische Analyse nicht erfasst. Die Gehaltsbestimmung gibt somit noch keinen Anhaltspunkt über den Wert eines borhaltigen Düngers. Da die Borsäure eine sehr schwache Säure darstellt, gelingt die Löslichmachung durch Erniedrigung des pH. Eine Lösung, deren pH zwischen 4 und 5 liegt, enthält voraussichtlich alle Borsäure in gelöster Form. Die meisten Dünger ergeben, wenn 20 g in 1000 ml gelöst werden, eine Lösung, deren pH-Wert zwischen 2 und 3 liegt.

Die dem Dünger zugemischten borsauren Salze können noch durch andere chemischen Umsetzungen, als durch die Bildung schwerlöslicher Salze, von der massanalytischen Methode nicht erfasst werden, nämlich, wenn das Bor als Kation auftritt oder komplex gebunden vorliegt. Von den in den zusammengesetzten Düngern vorliegenden Stoffen sind die Phosphorsäure und das Fluoridion befähigt, mit Bor derartige Verbindungen zu bilden. So ist eine Verbindung $BPO_4$ beschrieben, die in einigen Formen verschiedenen Kristallwassergehaltes kristallisiert [12]). Über die Beständigkeit dieser Verbindung ist bekannt, dass in verdünnten, wässerigen Lösungen eine vollständige Hydrolyse in freie Bor- und Phosphorsäure eintritt. Es ist nicht zu befürchten, dass das Bor in den zusammengesetzten Düngern aus diesem Grunde der Bestimmung entgehen kann, da die Borophosphorsäure unter den Bedingungen, wie sie für die Analyse gewählt werden, nicht existiert.

Bei der möglichen Bildung des Komplexes $BF_4^-$ sind zwei Dinge zu berücksichtigen:

a) Das Bor kann nicht erfasst werden, weil die Borfluorwasserstoffsäure mit Kationen, die im Dünger vorkommen, schwerlösliche Salze bildet, die im Rückstand verbleiben.

b) Der Borfluoridkomplex verhält sich zum Anionenaustauschharz nicht so wie die freie Borsäure.

Zum Punkt a) ist zu bemerken, dass von den in Frage kommenden schwerlöslichen Salze der Borfluorwasserstoffsäure nur das Kaliumsalz zu berücksichtigen ist. Dessen Löslichkeit (0,44 g $KBF_4$ sind in 100 ml $H_2O$ löslich) ist aber noch von einer solchen Grössenordnung, dass das Kaliumborfluorid noch ganz im gelösten Zustand bleibt, bei den üblichen Konzentrationen des Fluors (maximal 2 %) in den Düngern.

Für den Punkt b) sind die Verhältnisse weniger leicht zu überblicken. Die Borfluorwasserstoffsäure ist bekanntlich eine starke Säure. Falls sich durch Umsetzungen zwischen Borsäure und Fluoridion in der Düngerlösung Borfluorwasserstoffsäure bilden würde, ginge der Teil des Bors, der als $BF_4^-$ vorläge, für unsere Bestimmungart verloren, aus Gründen, die wir später darlegen werden. Wir müssen uns deshalb vergewissern, ob und wieviel der Borsäure sich zu Borfluorwasserstoffsäure umsetzen kann.

Die Bildung der Borfluorwasserstoffsäure in wässeriger Lösung verläuft nach *Wamser* [13]) in zwei Stufen:

$$1.\ 3\,HF + H_3BO_3 \rightleftharpoons HBF_3OH + 3\,H_2O$$
$$2.\ HF + HBF_3OH \rightleftharpoons HBF_4 + H_2O$$

Die erste Reaktion geht rasch vor sich, die zweite Reaktion bedeutend langsamer.

Über die Stabilität des Komplexes $BF_4^-$ sind noch nicht viele Einzelheiten bekannt, die erschöpfend Auskunft geben. Von *Ryss* und *Bakina* [14]) ist die Komplexzerfallskonstante der Reaktionsgleichung

$$BF_4^- + 3\,H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 4\,F^- + 3\,H^+$$

zu $k = 4 \cdot 10^{-20}$ bestimmt worden bei 20° C. *Wamser* [13]) hat das Gleichgewicht folgender Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen untersucht:

$$HBF_4 + H_2O \rightleftharpoons HBF_3OH + HF$$

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt erst nach 3—4 Stunden.

Nehmen wir die $F^-$-Konzentration einer Düngerlösung im ungünstigsten Falle (2 % Fluor im Mischdünger) zu 0,021molar an und ferner, dass sich alles Fluor zu $HBF_4$ umsetze, so wäre die Lösung 0,005 molar an dieser Verbindung. Bei dieser Konzentration ist nach obigem Autor die Borfluorwasserstoffsäure zu rund 45 % hydrolytisch gespalten in HF und $HBF_3OH$; diese Verbindung steht in wässeriger Lösung selbst im Gleichgewicht nach dem Schema

$$HBF_3OH \rightleftharpoons 3\,HF + H_3BO_3$$

Wir betrachten nun, was geschieht, wenn wir die Analysenlösung durch den Anionenaustauscher schicken. Die starken Säuren $H_3PO_4$, $H_2SO_4$, $HNO_3$, HCl, $HBF_4$ und HF werden zurückgehalten. Welcher Anteil des Bors dadurch der Bestimmung entgeht, könnte man bei genauer Kenntnis der verschiedenen, ineinandergreifenden Gleichgewichtsreaktionen angenähert berechnen. Ein weiterer Faktor beeinflusst das Gleichgewicht des $BF_4^-$-Komplexes, nämlich die Bildung des schwerlöslichen $CaF_2$. Das Fluoridion wird also einerseits vom $Ca^{++}$, andererseits von der Borsäure abgefangen. Erwünscht wäre, dass das Fluor sich möglichst mit dem Calcium verbinde und die Borsäure unbeeinflusst bleibt.

In einem Versuch, der den tatsächlich vorkommenden Bedingungen ziemlich nahe kommt, suchten wir die Verhältnisse abzuklären. Wir stellten eine Lösung her, die pro Liter 3,60 g CaO und 0,5197 g $H_3BO_3$ enthielt. Der pH-Wert dieser Lösung war 2. Zu einer Hälfte der Lösung gaben wir NaF (0,427 g pro 500 ml). Es bildete sich ein Niederschlag von $CaF_2$, den wir durch Zentrifugieren abtrennen konnten.

*Tabelle 2*

| Lösung *ohne* NaF-Zusatz 50 ml enthalten mg $H_3BO_3$ | Lösung *mit* NaF-Zusatz 50 ml enthalten mg $H_3BO_3$ |
|---|---|
| 26,30 | 26,75 |
| 26,50 | 26,75 |
| 26,60 | 26,25 |
| 26,65 | 25,85 **) |
| Mittel 26,51 *) | Mittel 26,40 *) |
| berechnet: 25,98 | |

*) Die Werte der Borsäurebestimmung fielen etwas zu hoch aus, weil das angeblich borfreie Glas nach genauer Untersuchung doch Bor enthielt, das beim Einengen der alkalischen Lösungen in kleinen Mengen herausgelöst wurde.

**) In Platinschale eingeengt gibt besseren Wert.

Der Fluorzusatz in Gegenwart von $Ca^{++}$ macht sich demnach bei der Borsäurebestimmung nicht bemerkbar, wie die Werte in Tabelle 2 darlegen.

## *IV. Isolierung der Borsäure*

Wir haben im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, dass die Lösungen, die wir für die Analyse verwenden, beim Einhalten bestimmter Massnahmen mit grosser Sicherheit alle Borsäure enthalten; nebstdem enthalten sie in wechselnden Mengen $PO_4^{---}$, $SO_4^{--}$, $Cl^-$, $NO_3^-$, sowie $Ca^{++}$, $Mg^{++}$, $K^+$, $NH_4^+$ und $Na^+$ als wesentliche Begleitstoffe. Wie früher erwähnt, trennen wir mit Hilfe von Ionenaustauschharzen alle die Borsäurebestimmung störenden Stoffe ab.

In einer ersten Säule werden vermittels eines Kationenaustauschers die Metallionen gegen Wasserstoffionen ersetzt *). Die Lösung verlässt die Säule in Form eines Gemisches von Bor-, Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. In einer zweiten Säule werden die störenden Anionen von der Borsäure abgetrennt, d.h. gegen Anionen ausgetauscht, die die massanalytische

*) Während der Niederschrift dieser Arbeit ist in Analyt. Chem. 24, 182—85 (1952) eine Arbeit erschienen, in der die Abtrennung der Kationen von der Borsäure mit Ionenaustauschern ebenfalls beschrieben ist.

Borsäurebestimmung nicht stören. Als Anionenaustauschharz wurde von uns zuerst ein Produkt mit schwach basischen Gruppen verwendet (Amberlite IR-4B). Das Harz wurde vorschriftsgemäss mit Sodalösung in die aktive, basische Form übergeführt. Die Phosphorsäure wird von diesem Harz quantitativ zurückgehalten, während die Borsäure hindurchgeht, da die Basizität des Harzes nicht ausreicht, die schwache Borsäure zu binden. Doch erwies sich dieses Harz in einer Hinsicht als nicht geeignet. Die Borsäure lässt sich in nur kleiner Konzentration herauswaschen. Das Volumen des Eluates, in dem alle Borsäure vorhanden ist, wird viel zu gross. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Amberlite IR-4B Gruppen enthält, die verschieden stark basische Eigenschaften haben und deshalb die Borsäure teilweise fester zurückhalten.

Diese unerwünschte Eigenschaft veranlasste uns, für die Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure ein stark basisches Austauschharz zu verwenden, und wählten Amberlite IRA-400. Dieses Harz vermag, selbst im alkalischen Gebiet bis pH 9, die Anionen noch zurückzuhalten. Auch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure und Borsäure, werden vom regenerierten Harz festgehalten. Man könnte nun einerseits die basische Form des Anionenaustauschers verwenden und die Borsäure mit den andern Säuren in der Harzsäule zurückhalten und darauf die Borsäure mit einem geeigneten Anion selektiv verdrängen. Mit andern Worten ausgedrückt, würden wir Ionenaustauschchromatographie treiben. Ein derartiges Verfahren gestattet aber nicht, dass eine Harzsäule mehr als einmal für eine Trennung verwendet werden kann.

Wir wählten einen andern, uns einfacher erscheinenden Weg. Das Anionenaustauschharz kann mit einer geeigneten Säure beladen werden, so dass die starken Säuren zurückgehalten werden, während die Borsäure durch die Säule hindurchgeht. Die Zahl der zu diesem Zwecke geeigneten Säuren ist nicht sehr gross, da sie als Begleitstoffe der Borsäure bei ihrer Bestimmung nicht stören dürfen. Im Prinzip sind diejenigen Säuren geeignet, deren Affinität zum Harz zwischen der Phosphorsäure und der Borsäure liegt. Dies hängt ab von der Valenzzahl des Moleküls und sicher noch von der Gestalt und dem Dissoziationsgrad. Unter diesen Säuren wählten wir für unsere Versuche die Ameisensäure und die Kohlensäure. Beide Säuren lassen sich relativ einfach entfernen, ohne dass neue Ionen in die Borsäurelösung gelangen.

Vorversuche: In einfachen Glasröhren mit ca. 2 cm innerem Durchmesser und ca. 20—50 g Austauschharz wurde an Standardlösungen die Arbeitsbedingungen ausprobiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Borsäure quantitativ wiedergefunden wird. Die Phosphorsäure wird bei der zweckmässig gewählten Versuchsanordnung vollständig zurückgehalten.

Von den vielen Versuchen geben wir zwei Beispiele wieder.

1. Beispiel: Füllung des Rohres: 25 g Amberlite IRA-400, mit $CO_2$ beladen; Korngrösse: 0,15—0,20 mm; Höhe der Harzsäule: ca. 20 cm. 50 ml einer Lösung,

enthaltend 0,026 g $H_3BO_3$ und 0,210 g $H_3PO_4$, liess man durch die Harzsäule fliessen. Nachgewaschen wurde mit $H_2O$. Es wurden nacheinander Portionen von je 50 ml aufgefangen und darin die Borsäure bestimmt.

*Tabelle 3*

| Volumen der durchgeflossenen Lösung | Verbrauch ml 0,1 n NaOH nach Invertzuckerzugabe | Gefunden mg $H_3BO_3$ |
|---|---|---|
| 50 ml | 0 | 0 |
| 100 ml | 0 | 0 |
| 150 ml | 0,48 | 2,97 |
| 200 ml | 2,88 | 17,81 |
| 250 ml | 1,02 | 6,30 |
| 300 ml | 0 | 0 |
| | | 27,08 |

2. Beispiel: Füllung des Rohres: 50 g Amberlite IRA-400. Höhe der Harzsäule: ca. 40 cm. Korngrösse wie bei Beispiel 1. Gleiche Lösung und gleiches Vorgehen wie oben.

*Tabelle 4*

| Volumen der durchgeflossenen Lösung | Verbrauch ml 0,1 n NaOH nach Invertzuckerzugabe | Gefunden mg $H_3BO_3$ |
|---|---|---|
| 50 ml | 0,0 | 0,0 |
| 100 ml | 0,0 | 0,0 |
| 150 ml | 0,0 | 0,0 |
| 200 ml | 0,0 | 0,0 |
| 250 ml | 0,13 | 0,80 |
| 300 ml | 0,98 | 6,06 |
| 350 ml | 1,55 | 9,56 |
| 400 ml | 1,23 | 7,61 |
| 450 ml | 0,21 | 1,30 |
| 500 ml | 0,0 | 0,0 |
| | | 25,33 |

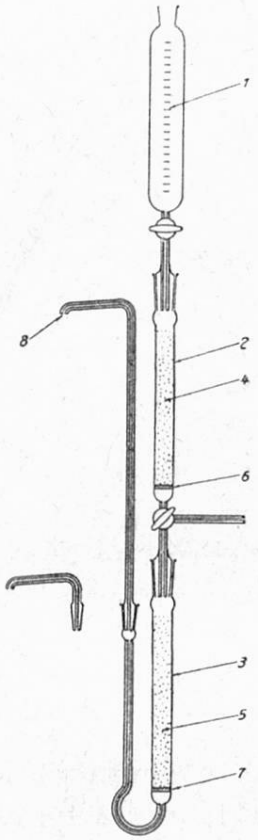
Die Streuung der Analysenergebnisse kommt daher, dass die Borsäure in verschiedenen Portionen bestimmt wurde; dadurch machen sich die Titrationsfehler vermehrt bemerkbar.

Ähnlich sind die Verhältnisse, wenn der Anionenaustauscher mit Ameisensäure beladen ist. Die Borsäure lässt sich in einem etwa um $^1/_{10}$ kleineren Volumen eluieren.

## *V. Apparatives und Methodisches*

Für die laufenden Kontrollen des Boraxgehaltes von Düngemitteln liessen wir uns eine zweckmässige Apparatur herstellen, dargestellt in Fig. 1. Die Analysenlösung wird in den Tropftrichter 1 gegeben und fliesst darauf durch das Rohr 2,

Fig. 1




das mit Kationenaustauschharz 4 gefüllt ist. Das Austauschharz ruht auf der Glasfritte 6. Dann tritt die Lösung in die untere Kolonne 3 und durch das Anionenaustauschharz 5. Der Abschlussboden bildet wieder eine Glasfritte 7.

Nachdem die Analysenlösung beide Säulen passiert hat, ist sie frei von Phosphorsäure und andern starken Säuren. Je nach der Säure (Ameisen- oder Kohlensäure), mit der der Anionenaustauscher beladen ist, wird die Borsäure von einer jener Säuren begleitet. Ihre Menge ist äquivalent der Summe der in der Analysenlösung vorhandenen starken Säuren.

Bei einem Dünger, z.B. Nitrophosphat + Kalisalze der Zusammensetzung NPK = 7-12-12 erhält man pro 1 g Dünger ca. 7 Milliäquivalente. Der Dreiweghahn zwischen oberer und unterer Austauschersäule dient dazu, Lösung wegzunehmen, bevor sie in den Anionenaustauscher eintritt. Dies ist oft von Vorteil, weil das Volumen des Eluates verkleinert werden kann dadurch, dass die Lösung, die noch keine Stoffe enthält, die den Anionenaustauscher passieren müssen, beim seitlichen Ansatz herausfliessen kann. Die Höhe der Ausflussöffnung 8 lässt sich durch ein Zusatzstück auf das obere Niveau des Kationenaustauschharzes ein-

stellen. Es wird durch diese Massnahme verhindert, dass die Säulen leer laufen und Luft in die Harzfüllung gelangt; die Lufteinschlüsse stören den regelmässigen Durchfluss der Lösung und geben weniger gute Trennungen. Es wurde ferner darauf geachtet, dass die «blinden» Räume, z.B. unter der Glasfritte, und die Ablaufrohre (Kapillarrohre von 2 mm innerem Durchmesser) möglichst klein gehalten wurden. Die Vermischung von der Analysen- und Eluierungslösung wird fast ganz vermieden, und die Trennung erfolgt viel schärfer in kleineren Flüssigkeitsvolumina.

Die Bestimmung der Borsäure in zusammengesetzten Düngern lässt sich in drei Einzeloperationen zerlegen:

a) Herstellen einer Analysenlösung. In Abschnitt III ist erläutert worden, bei welchen Bedingungen die dem Dünger zugesetzte Borsäure vollständig gelöst wird. Kurz zusammengefasst lauten die notwendigen Bedingungen: pH-Wert = 4, genügend $Ca^{++}$ zur Bindung von Fluor.

b) Abtrennung der störenden Begleitstoffe durch die Ionenaustauscher. Die nach a) schwach sauer reagierende Lösung wird durch den Kationenaustauscher ($H^{+}$-Form) und den Anionenaustauscher (mit Ameisensäure beladen) geschickt. Die Lösung, welche den Apparat verlässt, ist frei von Metallionen und Phosphorsäure und enthält alle Borsäure. An Stelle der Phosphorsäure und der übrigen starken Säuren ist Ameisensäure getreten, die man leicht zerstören kann. Schliesslich hat man eine praktisch reine Borsäurelösung.

c) Titrimetrische Borsäurebestimmung. Die Lösung, wie man sie nach b) erhält, wird schwach alkalisch gemacht und auf etwa 20—25 ml eingeengt. In der eingedampften Lösung erfolgt dann die massanalytische Borsäurebestimmung, wie sie in den Lehrbüchern beschrieben ist.

Wir haben an einigen Stoffen geprüft, ob die Borsäurebestimmung nach der beschriebenen Art zu Ergebnissen führt, die wenigstens ebenso genau sind wie die schon bekannten Methoden. Folgende Beispiele sollen belegen, dass unsere Methode brauchbar ist.

Die Werte der Tabelle 5 zeigen, dass eine exakte Borsäurebestimmung möglich ist, wenn die störenden Metalle und Säuren entfernt sind.

Zum Schlusse beschreiben wir noch unsere Arbeitsmethode, die jedoch für den Fall, dass andere Austauschharze oder anders dimensionierte Apparate verwendet werden, entsprechend abzuändern ist hinsichtlich Durchflussgeschwindigkeit und Waschwassermengen.

20,00 g Dünger werden in eine 1000-ml-Stohmannflasche abgewogen. Dann füllt man 950 ml $H_2O$ ein und schüttelt während 30 Minuten auf einer Rotationsschüttelmaschine (30—40 Umdrehungen pro Minute, Temperatur ca. 20° C). Nach dieser Zeit ist der pH-Wert der Lösung zu prüfen. Er muss $\leq 4$ sein. Ist er grösser als 4, so muss man so lange konzentrierte Salzsäure zutropfen, bis er auf 4

*Tabelle 5*

| Muster | Zu 50 ml Analysenlösung zugefügt mg $H_3BO_3$ | Gefunden mg $H_3BO_3$ in 50 ml | Berechnet | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 0,520 g $H_3BO_3$+ 4,2 g $H_3PO_4$ pro Liter | 0 | 26,1<br>26,0<br>25,9<br>Mittel 26,0 | 26,0 | Nur durch Anionen-austauscher |
| 0,520 g $H_3BO_3$+ 4,2 g $H_3PO_4$ pro Liter | 0 | 25,9<br>26,0<br>25,8<br>Mittel 25,9 | 26,0 | Durch Kationen- und Anionen-austauscher |
| N-P-K 6-6-20 | 0 | 0,025<br>0,025<br>0,019<br>Mittel 0,023 | | |
| N-P-K 6-6-20 | 26,0 | 25,8<br>26,2<br>27,0<br>25,9<br>26,4<br>26,4<br>Mittel 26,3 | 26,02 | |
| N-P-K-B 6-12-8-3,5 | 0 | 23,97<br>23,80<br>Mittel 23,88 | | = 3,72 % Borax<br>3,69 % Borax |
| N-P-K-B 6-12-8-3,5 | 16,9 | 41,10<br>40,75<br>Mittel 40,92 | 40,78 | |
| N-P-K-B 6-12-8-3,5 | 11,4 | 34,90<br>38,40 *)<br>Mittel 36,60 | 35,28 | |
| N-P-K-B 6-12-8-3,5 | 17,80<br>21,00 | 41,30<br>44,90<br>44,70<br>Mittel 44,80 | 41,68<br>44,88 | |

*) Beginn des Phosphorsäuredurchbruchs

gesunken ist. Die Lösung ist in diesem Falle nochmals 30 Minuten zu schütteln. Dann vergewissere man sich, dass die Lösung noch schwach sauer ist (pH $\leq$ 4). Nun füllt man zur Marke auf, mischt gründlich und filtriert durch ein trockenes Filter oder lässt bis zur völligen Klärung der Lösung stehen.

50 ml (entsprechend 1 g Substanz) pipettiert man in den Tropftrichter der Apparatur (Fig. 1). Man reguliert die Durchflussgeschwindigkeit so, dass pro Minute 3—4 ml durchfliessen.

Bei unserer Apparatur (Angaben über die Füllung usw. erfolgen später) können wir die ersten 80 ml der ausfliessenden Lösung weglassen, da in diesem Volumen noch keine Borsäure vorhanden ist. Diese erscheint in Spuren bei ca. 100 ml herum, aber vorsichtshalber fangen wir nach 80 ml das Eluat auf in einem Stehkolben aus borfreiem Glas.

Sobald die 50 ml Düngerlösung aus dem Tropftrichter geflossen sind, spült man mit 2 Portionen von je 15 ml Wasser die Innenwand des Tropftrichters ab und lässt jedesmal ganz leer laufen. Dann füllen wir den Trichter mit 160 ml Wasser. Dieses Volumen genügt in unserem Falle, um alle Borsäure herauszuholen.

Zum Eluat geben wir 6—8 ml 0,1n-Natronlauge und erhitzen den Kolbeninhalt am Rückflusskühler *). Zur Beschleunigung der Ameisensäureoxydation befindet sich im Kolben etwa 0,5 g Pd-Metall als Schwamm. Sobald der Inhalt kocht, lassen wir 5 ml analysenreines Wasserstoffperoxyd (30 %) durch den Rückflusskühler hineinfliessen. Es setzt eine ziemlich lebhafte Zersetzung der Ameisensäure und des Wasserstoffperoxydes ein. Nach ca. 15 Minuten ist die Zerstörung der Ameisensäure beendigt. Wir entfernen den Kühler und prüfen mit 1 Tropfen Phenolphthalein, ob die Lösung alkalisch ist. Wenn sie noch sauer ist, war die Zerstörung der Ameisensäure nicht vollkommen **). Das Kochen unter Rückfluss muss mit frischem $H_2O_2$-Zusatz fortgesetzt werden.

Ist die Lösung nach Zerstörung der Ameisensäure alkalisch, so dampft man sie bis auf ca. 25 ml ein ***), gibt Methylrotindikator hinzu und tropft soviel verdünnte Schwefelsäure hinein, bis die Lösung sauer wird (Umschlag nach rot). Man kocht eine halbe Minute, um die Kohlensäure zu vertreiben, kühlt rasch ab und neutralisiert mit 0,1n karbonatfreier Natronlauge, bis der Methylrotindikator gerade nach gelb umschlägt. Nun liegt die Borsäure als freie Säure vor. Wir

---

*) Es muss verhindert werden, dass die Borsäure mit den heissen Wasserdämpfen sich verflüchtigen kann.

**) Einzig bei Anwesenheit von mehr als 40 mg $H_3BO_3$ reichen 6 ml 0,1n-Lauge nicht mehr aus zur Neutralisation zu $NaBO_2$, so dass die Lösung trotz vollständiger Zerstörung der Ameisensäure noch sauer reagieren könnte.

***) In alkalischem Medium ist die Borsäure nicht wasserdampfflüchtig.

setzen 3 ml einer 50%igen Invertzuckerlösung zu *), die ebenfalls gegen Methylrot neutralisiert wurde. Die Lösung wird jetzt stärker sauer infolge Bildung einer komplexen Borsäure mit dem Zucker. Der Äquivalenzpunkt der komplexen Zucker-Borsäure liegt bei den gegebenen Konzentrationen bei pH 8. Als Indikator hat sich Phenolphthalein gut bewährt. Um den Äquivalenzpunkt möglichst genau zu erfassen, geben wir 3 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung hinzu und titrieren mit karbonatfreier 0,1n-Natronlauge, bis die erste Rosafärbung des Phenolphthaleins sichtbar ist, geben nochmals 1 ml Invertzuckerlösung hinzu und titrieren weiter, falls die Rosafärbung beim Zuckerzusatz verschwindet, bis die Rosafärbung nach dem Zusetzen der Zuckerlösung bestehen bleibt.

1 ml 0,1n-Natronlauge zeigt an: 0,009536 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ oder 0,006184 g $H_3BO_3$.

Die Füllungen der Apparatur mit Austauschharz wurde so gewählt, dass ein vollständiger Ionenaustausch gewährleistet ist. In zweiter Linie muss man darauf achten, dass die Volumina der zu analysierenden Lösungen nicht zu gross werden.

Bei unserer Apparatur beträgt das Einfüllgewicht an lufttrockenem Kationenaustauschharz in der Wasserstoff-Form 30,0 g. Die Höhe beträgt 20 cm. Beim Anionenaustauschharz sind für dieselbe Höhe 26,0 g nötig. Diese Füllungen sind mehrere Male brauchbar. Beim Austauschharz Amberlite IR-120 ist die saure Form von etwas dunklerem Farbton als die mit Metallionen beladene. Man erkennt also von blossem Auge, bis zu welcher Tiefe das Harz erschöpft ist. Da 1 g Harz ca. 3,5 Milliäquivalente bindet, könnte die ganze Füllung 105 Milliäquivalente binden. Diese Austauschkapazität würde ausreichen für ca. 15 Analysen. Praktisch können etwa 10 Analysen ausgeführt werden, bevor der Kationenaustauscher regeneriert werden muss.

Der Anionenaustauscher besitzt eine bedeutend geringere Austauschkapazität. Praktisch können 5 Analysen mit der Füllung ausgeführt werden, bevor die Phosphorsäure durchbricht.

Zur Regeneration ist beim Kationenaustauschharz 10%ige Salzsäure zu verwenden, die man vorteilhaft auf 80° C erwärmt. Der Austausch geschieht rascher. Die Menge Salzsäure, die zur Regeneration verwendet werden muss, hängt besonders von der Art der zu verdrängenden Metallionen ab. Calcium und besonders dreiwertiges Eisen sind schwieriger ganz zu entfernen als Na oder K.

Nachdem das Harz wieder aktiviert ist, wäscht man so lange mit destilliertem Wasser aus, bis es gegen Methylorange nicht mehr sauer reagiert.

Den Anionenaustauscher regenerieren wir mit 4%iger, reiner NaOH. Die Durchflussgeschwindigkeit ist klein zu halten, da die Austauschreaktion der Anionen gegen die Hydroxylionen langsam verläuft. Für die vollständige Regeneration einer erschöpften Harzkolonne braucht es ca. 1,5—2 l Natronlauge. Man

*) Geeignete Qualitäten sind im Handel erhältlich und billiger als Mannit.

prüft, ob die ausfliessende Lösung nur noch Spuren der Anionen, die in den Düngemitteln vorhanden sind, enthalten (Chlorid- und Nitration sind schwer ganz zu entfernen). Dann wird das Anionenaustauschharz mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Nachher wird das Harz mit Ameisensäure gesättigt. 250 ml Lösung, enthaltend 5 ml reine 98—100%ige Ameisensäure, lässt man durch die Säule fliessen. Meist gibt es eine $CO_2$-Entwicklung, da das basisch reagierende Harz die Kohlensäure des destillierten Wassers aufgenommen hat. Dies ist ohne Belang, wenn nachher dafür gesorgt wird, dass keine Gaseinschlüsse in der Harzsäule zurückbleiben. Dort, wo das Harz mit Ameisensäure gesättigt ist, erhält es eine hellgelbe Farbe. Nach der Sättigung wird der Säureüberschuss durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernt. Die Säule ist jetzt für die Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure bereit.

In vielen Fällen ist es von Vorteil, die Regeneration der Harze nicht in der Apparatur selber vorzunehmen, sondern in grössern Mengen in besonderen, einfach gehaltenen Glasrohren. Die Apparatur wird nach der Erschöpfung der Harze geleert und vom Vorrat der regenerierten Harze neu gefüllt.


*Zusammenfassung*

Die Borsäurebestimmung in Gemischen mit Phosphorsäure und Metallen befriedigte nach den bisherigen Methoden nicht durchwegs. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe der Ionenaustauschharze eine saubere, einfache Trennung möglich ist und die Borsäure in kleinen Mengen massanalytisch exakt bestimmt werden kann.


*Anmerkung.* Die Nennung der von uns verwendeten Austauschharze, Amberlite IR-4B, IRA-400 und IR-120, bedeutet nicht, dass sie vom Autor vor den übrigen nicht erwähnten Harzen empfohlen werden.

*Literatur*


1) *W. Schropp:* Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkunde **51** (96), 127—39 (1950).
2) *D. S. Taylor:* J. Assoc. off. agric. Chemists **32**, 422—30 (1949).
3) *D. S. Taylor:* J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 132—39 (1950).
4) *K. Arndt:* Chem. Ztg. **33**, 727 (1909).
5) *W. Funk, H. Winter:* Z. anorg. allg. Chem. **142**, 257 (1925).
6) Handbuch der landw. Versuchs- und Untersuchungsmethodik, Bd. II (1941), p 70.
7) *Lunge-Berl:* Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Erg. II (1939), p. 387.
8) *H. Schäfer, H. Sieverts:* Z. analyt. Chem. **121**, 161—83 (1941).
9) *Nachod:* Ion exchange (New York 1949), p. 19.
10) *Nachod:* Ion exchange (New York 1949), p. 170.
11) *B. H. Ketelle:* J. Am. chem. Soc. **70**, 2806 (1947).
12) *E. Gruner:* Z. anorg. allg. Chemie **219**, 181—91 (1934).
13) *Ch. A. Wamser:* J. Amer. chem. Soc. **70**, 1209—15 (1948).
14) *J. G. Ryss, N. P. Bakina:* C. R. Acad. Sci. URSS 1936 II, 107—10.

In strahlendem Sonnenschein liegt am Samstag die Herbstlandschaft um den Urnersee, wie ja dies nach der Ansprache am Bankett und der Wirkung des «Antiwolkamins» nicht anders zu erwarten war. Der Wettergott hat nach langen Regenwochen für diesen Tag ausgeputzt, so dass die geplante Tour aufs Rütli in eindruckvollster Landschaft erfolgen kann.

In ernsten, markigen Worten begrüsst Herr Landammann Dr. *Sidler* die Schweizer Bürger und Bürgerinnen und ermahnt sie, an dieser Stätte nicht nur an das zu denken, was hier von den Gründern der Eidgenossenschaft errichtet wurde, sondern sich auch in der heutigen Eidgenossenschaft der Väter würdig zu erweisen. Tief beeindruckt von der Rede und der sie umrahmenden Landschaft kehrt die Versammlung mit dem schmucken Schiff nach Brunnen zurück, um sich nach allen Teilen der Schweiz zu zerstreuen.