

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 46 (1955)

Heft: 1

Rubrik: Bericht über die 66. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 3./4. September 1954 in Flims-Waldhaus = Compte-rendu de la 66e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 3 et 4 septembre 1954 à Flims-Waldhaus

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 27.01.2026

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

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

BAND – VOL. 46

1955

HEFT – FASC. 1

Bericht über die 66. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 3./4. September 1954 in Flims-Waldhaus

Compte-rendu de la 66^e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 3 et 4 septembre 1954 à Flims-Waldhaus

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

Herr Teuss, Regierungspräsident, Chur
Herr Dr. Candrian, Gemeindepräsident, Flims
Herr Dr. Lyss, Präsident des Verkehrsvereins, Flims
Herr Giger, Direktor des Verkehrsbüros, Flims
Herr Prof. Dr. H. Deuel, Zürich,
als Vertreter der Schweiz. chem. Gesellschaft
Herr B. Melcher, Chur

Herr Prof. J. Cadisch, Bern
Herr Prof. K. G. Bergner, Stuttgart
Herr Prof. R. Casares, Madrid
Herr J. Farber, Tel Aviv
Herr Henri Krombach, Luxembourg
Herr M. Souverain, Paris

B. Zahlreiche Einzel- und Kollektivmitglieder

1. Sitzung

Freitag, den 3. September 1954
im Casino des Parkhotels Waldhaus

Kurz nach 14 Uhr eröffnet der Präsident, Herr Prof. Högl, die Versammlung und äussert seine Freude über die gute Beteiligung. Er führt weiter aus:

In Neuchâtel wurden die revidierten Statuten nach kurzer Diskussion angenommen. Einige redaktionelle Fragen waren noch zu bereinigen, womit der Vorstand beauftragt wurde. Bei einer Sitzung in Olten am 30. Oktober 1953 kam er diesem Wunsche nach. Die Statuten gingen allen Mitgliedern unterdessen in endgültiger Form zu und sind damit in Kraft erwachsen.

Am gleichen Tage konstituierte sich der Vorstand und stellt sich der Versammlung wie folgt vor:

Prof. O. Högl	Präsident
Dr. Francis F. Achermann	Vizepräsident und Aktuar
Dr. E. Jaag	Vizepräsident
Dr. L. Gisiger	Kassier
Dr. J. Deshusses	Beisitzer
Dr. A. Schürch	Beisitzer
Dr. M. Staub	Beisitzer

Statutengemäss ging Ihnen rechtzeitig eine Voreinladung zu, mit dem Ersuchen, uns allfällige Anregungen allgemeiner Art und Anmeldungen zu wissenschaftlichen Vorträgen zugehen zu lassen.

Obwohl seit einigen Jahren mit recht gutem Erfolg ein Leitgedanke für die zu behandelnden Fragen aufgestellt worden war, hielten wir es diesmal an der Zeit, wieder den Rednern volle Freiheit zu lassen. Dass diese Lösung die richtige war, zeigte die erfreuliche Anzahl von Anmeldungen. Bei sehr guter Disziplin werden wir gerade in der Lage sein, alles unterzubringen. Kürze und Präzision sind Zeichen eines disziplinierten Geistes. Exakte Wissenschaft verlangt einen solchen!

1955 werden wir das 50jährige Jubiläum des Bestehens der eidg. Lebensmittelgesetzgebung feiern. Damit wird das leitende Thema sich für die nächste Versammlung von selber ergeben.

Das Programm nahm schon heute früh mit der Besichtigung der Holzverzuckerungs-AG in Ems (HOVAG) seinen Anfang. Die Beteiligung war eine sehr gute.

Der heutige Nachmittag und der Samstagmorgen werden uns in Fortsetzung des Programms bedeutsame Referate über aktuelle Probleme auf unseren Wissensgebieten bringen, so dass wir mit Vergnügen dieser Folge von Ereignissen entgegensehen können.

Mitgliederbewegung. An neuen Mitgliedern wurden vom Vorstand aufgenommen die Herren:

Aeberli, Hans, dipl. nat., Sursee
Dr. Bäumler, James, Basel
Biefer, Karl-Willy, Basel
Dr. Emmenegger, Titus, Basel
Hofmann, Fritz, Burgdorf
Dr. Roulet, Maurice, Bern
Seitz, Paul, Liestal
Dr. Thomann, Otto, Zollikon ZH
Dr. Zuber, Roberto, Liebefeld
Dr. Keskin, Halit, Istanbul
Dr. Eisenbrand, J., Saarbrücken

Unser langjähriges Ehrenmitglied, Herr a. Regierungsrat Dr. *Hans Becker*, Ennenda GL, ist uns durch den Tod entrissen worden. Sein Andenken wird von den Anwesenden durch Erheben von den Sitzen geehrt.

Der Mitgliederbestand stellt sich somit auf:

	1954	1953
Ehrenmitglieder	8	8
Einzelmitglieder	252	243
Kollektivmitglieder	113	109
Total	<u>373</u>	<u>360</u>

Nekrolog

Hans Becker

Hoch und steil umrahmen die Berge das Glarnerland, klein und bescheiden kommt sich der Mensch daneben vor. Er muss mit den Gewalten der Natur, den Lawinen, den Wildbächen, den Felsstürzen einen oft ungleichen Kampf führen, und doch behauptet er sich! Aber die Berge schirmen ihn auch und gaben ihm bei seinem Kampf um die Freiheit den notwendigen Rücken- und Flankenschutz. Einen wertvollen Menschen formt eine solche Umwelt in besonderer Art.

Bescheidenheit und Einfachheit, Treue zu seinem Heimatland, ein klarer Geist und ein gerechter Sinn, das — glaube ich — dürfen wir sagen, waren die Eigenschaften, die *Hans Becker*, den Sohn des Glarner Kantons, auszeichneten.

Nach Absolvierung der Kantonsschule und der ETH in Zürich und nach dem Doktorexamen in Genf sehen wir *Becker* bald wieder in sein schönes, aber rauhes Gebirgstal zurückkehren. 1904, mit 27 Jahren, betraut ihn die Regierung mit dem Posten des Kantonschemikers. Sein Amt verwaltet er, wie alles, was er angreift, mit voller Hingabe. Er hat reichlich Gelegenheit, auf seinen Kontrollgängen das Volk des Bergkantons kennen zu lernen, Einblick zu nehmen in das mühselige Leben des Bergbauern und Sennen und in dasjenige des Arbeiters und Gewerbetreibenden. Er sieht die Mühen und Freuden, das, was diese Menschen schätzen und was sie ablehnen. Sicher war es zu einem guten Teil die Tätigkeit als Kantonschemiker, des für das leibliche Wohl des Volkes sorgenden, die ihm genügend Einblick und Verständnis für die Verhältnisse gab, um seinem Volke nachher auf höchstem Posten, als Mitglied der Glarner Regierung, zu dienen.

Auch in unserer Gesellschaft wirkte *Becker* in freudigem Einsatz mit. Die Älteren unter uns erinnern sich noch an ihn, der fast immer an den Jahresversammlungen teilnahm, jahrelang im Vorstand mitwirkte und beratend und initiativ an unzähligen Sitzungen des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker dabei war.

Von 1914 an bekleidete er in seiner Heimatgemeinde Ennenda zahlreiche Ämter, wobei er lange Jahre auch das Gemeindepräsidium inne hatte.

1932, nach 28 Jahren treuen Dienstes bei der Lebensmittelkontrolle, wählte ihn das Volk (im Glarnerland wählt es ja noch wirklich, mit Handaufheben, von Angesicht zu Angesicht) zum Mitglied der Regierung. Für *Becker* war diese Ehrung andererseits ein schmerzvoller Verzicht auf die ihm viel bedeutende Arbeit und Aufgabe als Kantonschemiker.

Im gleichen Jahre ernannte ihn unsere Gesellschaft zum Ehrenmitglied.

1941 legte Regierungsrat *Becker* sein Amt wiederum in die Hände des Volkes zurück, blieb aber weiterhin in dem ihm vertrauten Kreise, in Gemeinde und Kanton tätig. Und nun hat auch dieser unentwegt Tätige am 21. Mai 1954 die Arme niedergelegt. Ehre seinem Andenken!

O. Högl

*

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

Der Vorstand hielt im abgelaufenen Jahr 4 Sitzungen ab, denen zahlreiche Aussprachen in kleinem Kreise folgten oder vorangingen.

Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren

Unser Kassier Dr. *L. Gisiger* gibt uns Kenntnis über den Stand der Finanzen. Die Rechnung ist wie gewohnt mustergültig geführt. Sie zeigt folgendes Bild:

Einnahmen	Fr. 6408.85
Ausgaben (Abonnement für «Mitteilungen» inbegriffen)	Fr. 4804.05
Vermögensvermehrung	<u>Fr. 1604.80</u>

Dieses sehr erfreuliche Ergebnis ist vor allem durch den sehr günstigen finanziellen Abschluss der Jahresversammlung in Neuchâtel bedingt. Infolge Verzichtes verschiedener Referenten auf Honorare und der reichen Spenden von Kanton und Wirtschaft ergab sich eine sehr geringfügige Belastung der Gesellschaftskasse. Wir möchten daher den Organisatoren jener Versammlung auch in dieser Hinsicht unseren besten Dank aussprechen.

Die Rechnungsrevisoren, Dr. *Müller* und Dr. *Hadorn*, beantragen Genehmigung, was von der Versammlung einstimmig gutgeheissen wird, unter bester Verdankung an den Kassier.

Die Herren Dr. *Müller* und Dr. *Hadorn* werden weiterhin als Rechnungsrevisoren im Amte bestätigt.

Kommissionsberichte

Schweizerisches Komitee für Chemie. Berichterstatter: Präs. Prof. Dr. *A. Stoll*.

Seit dem letzten Bericht, den der Berichterstatter an Ihrer letztjährigen Jahresversammlung in Neuchâtel vortrug, hat das Schweizerische Komitee für Chemie zwei Sitzungen abgehalten, und zwar am 30. Oktober 1953 in Olten und am 27. November 1953 in Bern. Zur Sitzung in Bern wurden auch die Vorsteher der schweizerischen Hochschulinstitute für organische Chemie und Vertreter der Industrielaboratorien, in denen organische Chemie getrieben wird, eingeladen, da als Haupttraktandum die Organisation des XIV. Internationalen Kongresses auf dem Gebiete der organischen Chemie zur Behandlung kam.

Die *revidierten Statuten* konnten an der Sitzung vom 30. Oktober gutgeheissen und — nachdem sie auch vom Zentralpräsidenten der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft genehmigt worden waren — gedruckt werden. Sie liegen in deutscher und französischer Fassung vor.

Wie bereits in Neuchâtel berichtet wurde, hat der Rat der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie im Sommer 1953 beschlossen, die *nationalen Beiträge* an die Union zu erhöhen, und zwar für die Kategorie A, der die Schweiz angehört, von bisher \$ 675 auf \$ 1300.— jährlich. Diese Erhö-

hung bedingt eine Revision der Statuten der Internationalen Union, die erst im Jahre 1955 bei der 18. Konferenz in Zürich rechtskräftig werden kann. Es ist jedoch den nationalen Organisationen wärmstens empfohlen worden, ihre Beiträge schon für die Jahre 1954 und 1955 auf dem erhöhten Niveau zu leisten. Der Empfehlung des Schweizerischen Komitees für Chemie, dieser Einladung Folge zu leisten, ist von den Vorständen aller drei Gesellschaften unseres Verbandes entsprochen worden, wofür ihnen ausdrücklich gedankt sei. Der Unterzeichnete möchte als Vizepräsident und Mitglied des Exekutivkomitees der Internationalen Union auch in deren Namen den schweizerischen Gesellschaften für ihr Entgegenkommen bestens danken.

Die Erhöhung der nationalen Beiträge war für das Exekutivkomitee der Internationalen Union die Voraussetzung für eine Werbeaktion, die im kommenden Herbst bei den bedeutendsten chemischen Unternehmen der alten und neuen Welt begonnen werden soll, um die finanziellen Mittel der Union zu mehren. Im Hinblick auf die grossen Opfer, welche unsere Industrie für die Zürcher Veranstaltungen des nächsten Jahres bringt, sollen die schweizerischen chemischen Unternehmungen vorläufig geschont werden. Unter den Mitgliedern der «American Chemical Society» ist bereits eine Werbeaktion im Gange, um auch von dieser Seite her einen namhaften Beitrag an die Betriebsmittel der Internationalen Chemie-Union zusammenzubringen.

Im erweiterten Gremium der Sitzung des Schweizerischen Komitees für Chemie vom 27. November 1953 sind die wichtigsten Posten des *Organisationskomitees und der Unterkomitees* für die Organisation und die Durchführung der 18. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie und des 14. Internationalen Chemie-Kongresses 1955 in Zürich bestellt worden. Als Präsident des Organisationskomitees und des Kongresses hat sich in verdankenswerter Weise Herr Prof. *Paul Karrer* in Zürich zur Verfügung gestellt. Neben ihm amten als Vizepräsident der Berichterstatter und als Generalsekretär des Kongresses und zugleich des Organisationskomitees Herr Dr. *R. Morf*, Chemiker bei Sandoz. Dem Organisationskomitee gehören ex officio die Präsidenten der Unterkomitees an: Herr Prof. *Reichstein* in Basel als Präsident des wissenschaftlichen Komitees, Herr Dr. *R.C. Uetter*, Generaldirektor von Hoffmann-La Roche, Basel, als Präsident des Finanzkomitees, Herr Prof. Dr. *A. Guyer*, ETH Zürich, als Präsident des Exkursions- und Vergnügungskomitees, Herr Prof. *Clusius*, Universität Zürich, als Präsident des Quartierkomitees, und Frau Dr. *Eder*, Zürich, als Präsidentin des Damenkomitees. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, die den Kongress und die Konferenz in der Hauptsache finanziert, ist durch deren Präsidenten, Herrn Dr. *A. Wilhelm*, Delegierter der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, und Herrn Dr. *E. Ganzoni*, Sekretär der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, im Organisationskomitee vertreten.

Der Kongress, der sich auf das Gebiet der organischen Chemie erstreckt, findet vom 21. bis 27. Juli 1955 in den Räumen des Kongresshauses, der ETH und

der Universität in Zürich statt. Es sind fünf Hauptvorträge, die wie der Eröffnungsakt, das Bankett und der Schlussakt im Kongresshaus stattfinden werden, vorgesehen. Daneben werden in drei Unterabteilungen neun grössere Vorträge ebenfalls von eingeladenen Gästen aus dem Ausland gehalten, während sich die kurzen Originalmitteilungen von längstens 20 Minuten Dauer auf eine grössere Zahl von Gruppen aufteilen, die parallel in den Räumen der Zürcher Hochschulen laufen werden.

Das erste Zirkular mit der Einladung zur Teilnahme am Kongress ist im Frühjahr bereits versandt worden, während das zweite und letzte Einladungszirkular mit dem ausführlichen Programm diesen Herbst in etwa 12 000 Exemplaren in alle Welt versandt wird. Wie üblich sind in dem Programm neben den Vorträgen und Exkursionen in industrielle Unternehmungen auch Anlässe zur Unterhaltung: Konzerte, Empfänge usw. vorgesehen, und als wohltuende Unterbrechung der wissenschaftlichen Arbeit am Sonntag, den 24. Juli, eine Fahrt auf das Rütli oder den Bürgenstock. Ein besonderes Damenprogramm sorgt dafür, dass sich die Damen in Zürich nicht langweilen.

Während des Kongresses und ein Tag vor dessen Beginn, also am 20. Juli, und ein Tag nach Kongressschluss, am 28. Juli, findet die 18. Konferenz der Internationalen Union statt. Während dieser Zeit treffen sich die Kommissionen zur Behandlung von administrativen Fragen, ferner von Angelegenheiten, welche die internationale Chemie allgemein angehen, wie solche der Atomgewichte, der physikalisch-chemischen Konstanten, der Nomenklatur usw.

Das Schweizerische Komitee für Chemie hat mit der Bildung des Organisationskomitees und der Spezialkomitees die Organisation und Durchführung der 18. Konferenz und des 14. Internationalen Chemie-Kongresses diesen Organen übertragen, und der Berichterstatter möchte allen, die sich zur Mitarbeit bereit fanden und seither tatkräftig mitwirken, besonders dem Präsidenten und dem Generalsekretär, auf denen die Hauptarbeit lastet, im Namen des Schweizerischen Komitees für Chemie den verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen. Die Vorbereitungsarbeiten für den Kongress sind im Organisationskomitee in zahlreichen Sitzungen und in den Kommissionen tatkräftig an die Hand genommen worden, so dass wir den grossen internationalen Veranstaltungen vom kommenden Sommer in Zürich mit Ruhe entgegensehen können. Eine Hauptsorge bilden die Unterkunftsmöglichkeiten für mehrere tausend Kongressteilnehmer in Zürich während der Hochsaison, doch scheint auch diese überwunden zu werden.

Um die Zahl der Anmeldungen von Vorträgen am Kongress einzuschränken und gleichzeitig das Niveau der wissenschaftlichen Mitteilungen zu erhöhen, wurde vom Berichterstatter der folgende Vorschlag ausgearbeitet und dem Exekutivkomitee der Internationalen Union in seiner Januarsitzung in Paris unterbreitet: Es sollen in Zukunft die Anmeldungen zu Vorträgen unter Inhaltsangabe einer *nationalen* Begutachtungsstelle unterbreitet und vom wissenschaftlichen Komitee des Internationalen Kongresses erst im Vortragsprogramm registriert werden, wenn sie die nationale Zensurstelle mit Erfolg passiert haben. Dieser

Vorschlag ist vom Exekutivkomitee einstimmig gutgeheissen und zum Beschluss erhoben worden; die nationalen Organisationen sind vom Generalsekretariat der Internationalen Union entsprechend eingeladen worden, und es kann mit Genugtuung festgestellt werden, dass die grosse Mehrzahl der nationalen Organisationen — vor allem die bedeutendsten Chemie-Länder — in zustimmendem Sinne geantwortet haben. In der Schweiz sind die Anmeldungen für wissenschaftliche Originalmitteilungen, die am Kongress vorgetragen werden sollen, dem Redaktionskomitee der *Helvetica Chimica Acta* mit einer Inhaltsangabe zuzuleiten. Es ist zu hoffen, dass diese international akzeptierte Massnahme am Zürcher Kongress das allgemeine Niveau der Kongressmitteilungen heben und bis zu einem gewissen Grade auch die Unzahl der Anmeldungen etwas einschränken wird, damit für ernsthafte Mitteilungen mehr Zeit zur Verfügung steht.

Eine Angelegenheit, der das Schweizerische Komitee für Chemie anfänglich sympathisch gegenüberstand, nämlich die Durchführung eines *Symposiums für Mikroanalyse*, das vor oder nach dem Kongress auf Antrag von Herr Professor P.-E. Wenger in Genf hätte durchgeführt werden sollen, konnte nicht zu einem positiven Ende geführt werden. Ein solches Symposium war anfänglich in ganz bescheidenem Rahmen gedacht und sollte hauptsächlich die Mikroanalyse, wie sie in der organischen Chemie gebraucht wird, zum Gegenstand haben. Die «Kommission für mikrochemische Methoden» der Internationalen Union wollte dann aber diese Veranstaltung in viel grösserem Rahmen durchführen; sie sollte alle Gebiete der mikrochemischen Technik umfassen. So sah sich Herr Professor Wenger veranlasst, für deren Durchführung einen garantierten Spesenbeitrag von Fr. 20 000.— bis 30 000.— zu beantragen. Da einerseits ein engerer Zusammenhang mit dem Kongress für organische Chemie in Zürich nun nicht mehr bestand und es anderseits nicht hätte verantwortet werden können, einen so grossen Betrag aus den Mitteln, welche die schweizerische chemische Industrie für die Durchführung des Zürcher Kongresses bereitgestellt hat, abzuspalten, musste das Genfer Projekt fallen gelassen werden.

Dagegen hat es die «Oesterreichische Gesellschaft für Mikrochemie» zusammen mit dem «Verein Oesterreichischer Chemiker» übernommen, unmittelbar vor dem Zürcher Kongress, d.h. vom 12. bis 16. Juli 1955 in Wien eine internationale Tagung mit dem Thema «Mikrochemie» durchzuführen, zu der auch die Schweizer Chemiker eingeladen sind.

Wie Ihnen vielleicht bekannt ist, treten die Biochemiker im Jahre 1955 kurz nach dem Zürcher Kongress, d.h. vom 1. bis 6. August in Brüssel zum 3. Internationalen Kongress für Biochemie zusammen. Es stellte sich nun innerhalb der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie die Frage, ob wir in Zukunft die Sektion für Biochemie innerhalb dieser Union aufheben oder weiter bestehen lassen sollen. Die bis jetzt von verschiedenen Nationen — u.a. auch von Schweden und der Schweiz — eingegangenen Antworten lauten dahin, dass die Sektion für Biochemie innerhalb der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie unbedingt beibehalten werden soll, denn es werden viele Ver-

treter der Biochemie, die z.B. organische Naturstoffe und ihre Funktionen bearbeiten, vorziehen, mit den Vertretern der reinen Chemie zusammenzuarbeiten, während sich die Vertreter z.B. der medizinischen und klinischen Chemie eher der Union für Biochemie anschliessen werden.

Commission Suisse du lait. Rapporteur: Dr P. Balavoine.

Dans le cadre de son activité statutaire, le Comité de la C.S.L. a organisé 2 journées de conférences à Berne, sur la valeur alimentaire du lait, valeur un peu oubliée, sinon contestée. Le texte de ces conférences, qui furent suivies par un auditoire nombreux et attentif, sera publié comme brochure no 6 de la Commission. S'il était besoin de prouver la nécessité de telle manifestation, il suffirait de signaler une certaine action développée l'an dernier tendant à faire remplacer le lait distribué dans les écoles pour le remplacer par des pommes. Le Comité a diffusé encore une brochure documentée du Dr Wild de Bâle remettant le lait à sa place méritée.

Il a été pris position au sujet de l'adjonction généralisée du fluor au lait comme préventif de la carie dentaire, en ce sens que cette question sera soumise à l'Académie suisse de médecine.

Nous avons collaboré à l'établissement de prescriptions techniques précises pour l'entrée en vigueur du Statut du lait, concernant le contrôle bactériologique et hygiénique du lait, le règlement de livraison et celui du paiement du lait de consommation selon la qualité. Des directives ont été transmises aux inspecteurs des étables sur leurs nouvelles tâches, sur l'assainissement des étables, leur désinfection et l'emploi de machines à traire.

Les travaux de revision des prescriptions légales, étudiées par le Service fédéral d'hygiène ont été encouragés par la C.S.L. Ils portent sur le chauffage par introduction directe de vapeur, sur la vente du lait pasteurisé en récipients ouverts, sur le beurre et le yoghourt. Il fut décidé d'appuyer tout particulièrement les efforts pour qu'on ne vende pas dans les cafés et restaurants du lait qui ne serait ni cuit ni pasteurisé.

Enfin, comme précédemment, les relations internationales, dans le cadre de la F.I.L., n'ont pas chômé. La Convention de Stresa sur les fromages, ratifiée par un nombre suffisant d'états, entre en vigueur et le Conseil permanent qui doit veiller à son exécution est nommé. La Convention internationale des laits en poudre va être mise en discussion officielle. D'autres problèmes, à peu près les mêmes que chez nous, seront discutés dans les assemblées annuelles de la F.I.L. (à Paris en 1954) pour recevoir une solution internationale.

Kommission für Seifen und Waschmittel. Referent: Dr. H. Sturm.

Die Arbeiten für die 2. Auflage des Büchleins «Seifen und Waschmittel» stehen vor dem Abschluss. Sie haben besonders bei zwei Abschnitten sehr viel Arbeit verursacht: bei der Analyse der verschiedenen Phosphate und bei der

Ausarbeitung von Methoden zur Ermittlung des Charakters der waschaktiven Substanz in synthetischen Waschmitteln. Eine vollständige Umarbeitung haben auch die Gebrauchsprüfungen erfahren. Da diese für die Beurteilung von Waschmitteln von grosser Wichtigkeit sind, ist ihnen auch gebührend Raum reserviert worden.

Die Frage «Gebundenes Buch oder Ringbuch?» ist zugunsten des erstern entschieden worden, und zwar erstens wegen der Handlichkeit im Laboratorium, und zweitens wegen der erhöhten Kosten, die sich für ein Ringbuch ergäben. Es ist vorgesehen, am Schluss des Büchleins einige Fälze miteinzubinden, damit allfällige Nachträge eingeklebt werden können.

Die Kommission hat den Eindruck, dass die 2. Auflage der ersten gegenüber einen wesentlichen Fortschritt darstellt und dass auch sie einer guten Aufnahme gewiss sein kann.

Tabakkommission. Berichterstatter: Dr. M. Staub.

Nachdem am 12. September 1953 ein Entwurf für das Kapitel Tabak und Tabakerzeugnisse für die 5. Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches eingereicht werden konnte, folgte am 9. Dezember 1953 eine Ergänzung, worin die Wasserbestimmung modifiziert wurde. Ferner konnten auf Grund zahlreicher Untersuchungen in unserem Laboratorium Angaben für die Beurteilung der Zusammensetzung von Tabakerzeugnissen gemacht werden.

Am 21. November 1953 konnte dem Eidg. Gesundheitsamt der Entwurf für den revidierten Tabakartikel 420 der Lebensmittelverordnung eingereicht werden. Der Vorschlag enthält als neue Punkte die Frage der Aromastoffe und Feuchthaltemittel sowie Beurteilungsgrundsätze für Filtervorrichtungen. Nachdem unser Mitglied, Herr Dr. Huter, Gelegenheit hatte, den Entwurf mit den Zigarettenfabrikanten zu besprechen, wurde der erste Entwurf leicht modifiziert und am 14. Januar 1954 dem Eidg. Gesundheitsamt eingereicht.

Im übrigen hatte unsere Kommission verschiedene Anfragen über Feuchthaltemittel und Zusätze für die Verbesserung des Brandes zu behandeln.

Lebensmittelbuchkommission. Berichterstatter: Prof. O. Högl.

Die Zahl der Subkommissionen nimmt dauernd zu. Neben der vom Eidg. Departement des Innern ernannten sind heute 20 Subkommissionen intensiv an der Arbeit.

I. Band, allgemeiner Teil. Hierüber wurde in Brunnen (1952) eine eingehende Orientierung gegeben. Der Abschluss ist im Jahre 1955 zu erwarten, so dass 1956 die Drucklegung erfolgen dürfte.

II. Band, spezieller Teil. 3 Subkommissionen haben ihre Arbeiten zu einem vorläufigen Abschluss gebracht. Deren Arbeitsgebiete betrafen:

1. Fleisch und Fleischwaren, Präsident: Dr. Staub
2. Tabak, Präsident: Dr. Staub
3. Wein, Obstwein, Kellerbehandlungsmittel, Präsident: Dr. Achermann.

Diese speditive Arbeit mag als Ansporn für andere Kommissionen dienen. Daneben wurde aber auch in fast allen anderen Kommission sehr gut gearbeitet. Teilergebnisse sind mancherorts abgeliefert. Es ist natürlich auch ein Unterschied, ob viele neue Methoden gesucht und ausprobiert werden müssen. Ausserordentlich produktiv war in dieser Hinsicht die Bearbeitung der Analysenmethoden für diätetische Produkte, wo unter der Leitung von Herrn Dr. *Hadorn* sehr wertvolle Arbeit geleistet wurde.

Die rasche Ablieferung soll also nicht das wichtigste Werturteil sein. Dennoch ist daran zu denken, dass der Letzte den Abschluss des Ganzen bedingt!

Die Zunahme der Subkommissionen ist dadurch bedingt, dass

1. die Subkommission, die sich mit den Gebrauchsgegenständen und Farbstoffen zu befassen hatte, von einem Teil ihrer Aufgaben entlastet werden musste. Es war dies für die Analytik der Farbstoffe insofern gut möglich, als durch die Eidg. Ernährungskommission bereits eine Expertengemeinschaft eingesetzt worden war, die sich mit ähnlichen Problemen befasste.
2. Neu gebildet wurde eine Subkommission für die Untersuchung von Schädlingsbekämpfungsmitteln (Präsident: Dr. Zäch).
3. Schliesslich muss das Problem der fremden Beimengungen in Lebensmitteln ganz allgemein bearbeitet werden, was ebenfalls durch die Ernährungskommission geschieht. Die sich hierbei ergebenden Fragen analytischer Art werden auch im Lebensmittelbuch zu berücksichtigen sein.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Die Einladung von Herrn Dr. *Matthey*, nächstes Jahr in Montreux-Territet zu tagen, wird mit lebhafter Akklamation angenommen, um so mehr, als er uns bereits verrät, dass das Bankett «aux chandelles» im Château de Chillon angenommen werden soll.

*

Wissenschaftlicher Teil

Das Hauptreferat hält Herr Prof. Dr. H. Deuel, Zürich:

Ionenaustauscher (Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen)

1. Historisches

Es war im Jahre 1845, als *Thompson*, ein Gutsbesitzer in der Grafschaft Yorkshire, wehmutsvoll vor einem Misthaufen stand. Er wusste, dass Ammoniak diesem Misthaufen entweicht und daher seinen Kulturen nicht mehr als Nährstoff dienen kann. Er stellte sich die Frage, ob wohl der Boden imstande sei, Ammoniak festzuhalten. Von diesem Problem sprach er dann auch zu seinem Freund *Spence*, einem Apotheker in York. *Spence* führte nun klug durchdachte Experimente zur Abklärung dieser Frage aus (*Thompson*¹³⁹), *Cathcart*²³), *Deuel* und *Hostettler*³²); Abbildung 1).

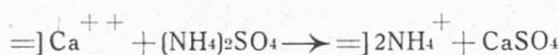
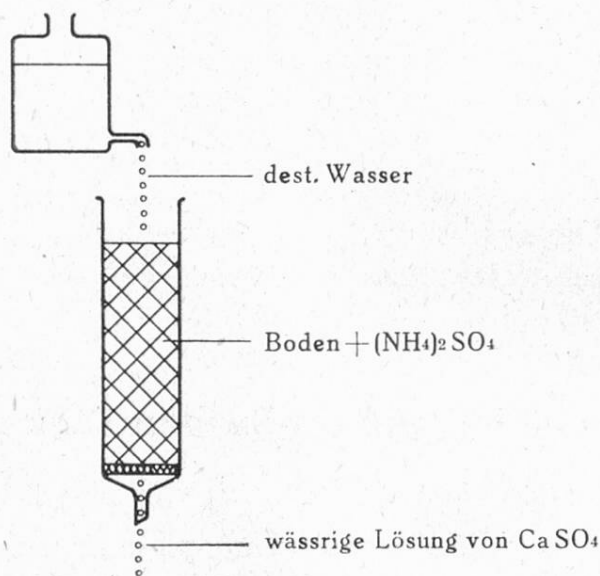


Abb. 1

Versuch von *Thompson* und *Spence* aus dem Jahre 1845

Spence mischte Boden mit Ammonsulfat und füllte die Mischung in ein langes Glasrohr. Dann liess er destilliertes Wasser durch die Bodenschicht hindurchfliessen. Im Perkolat liess sich kein NH_4^+ nachweisen; wie *Thompson* vermutet hatte, kann der Boden also tatsächlich NH_4^+ binden. *Spence* war ein scharfer

Beobachter, er stellte noch fest, dass im Perkolat zwar kein Ammonsulfat, aber merkwürdigerweise das schwerer lösliche Calciumsulfat vorhanden war. Das SO_4 -Anion befand sich also im durchgeflossenen Wasser, und an die Stelle des NH_4 - war das Ca-Kation getreten.

Man muss annehmen, dass im Boden unlösliche, negativ elektrisch aufgeladene Stoffe vorhanden sind, die zum Ladungsausgleich Ca-Kationen festhalten. Diese Ca-Ionen müssen aber recht beweglich sein, so dass sie z.B. durch NH_4 -Ionen leicht ausgetauscht werden können.

Durch die Untersuchungen von *Spence* war der sog. Ionenaustausch, wenn auch nicht zum ersten Male festgestellt, so doch zum ersten Male als besonderer Reaktionstypus erkannt worden.

Nach *Thompson* und *Spence* haben sich zunächst vor allem Agrikultur- und Kolloidchemiker für den Ionenaustausch interessiert. Aus der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts seien die Arbeiten von *Way* ¹⁴⁷⁾, *Eichhorn* ⁴¹⁾ und *Lemberg* ⁹⁵⁾ genannt. Um die Jahrhundertwende befasste sich *Gans* ⁴⁶⁾ erfolgreich mit synthetischen, amorphen Alumosilikaten, die als Kationenaustauscher wirken können und als «Permutite» in den Handel gebracht wurden. Grundlegende Arbeiten über die Gesetzmässigkeiten beim Ionenaustausch verdanken wir dann *Wiegner* und seinen Mitarbeitern (*Wiegner* ¹⁴⁹⁾¹⁵⁰⁾).

Man erkannte allmählich, dass viele unlösliche Naturstoffe zum Ionenaustausch befähigt sind, nicht nur die Ton- und Humusstoffe des Bodens, sondern auch verschiedene Mineralien in Gesteinen (Zeolithe, Grünsande). Auch hochmolekulare organische Naturstoffe, wie viele Polysaccharide und Eiweisse, können als Ionenaustauscher wirken. Es gelang dann auch, aus hochmolekularen organischen Naturstoffen, wie Kohle, Zellulose, Lignin und Kautschuk, Derivate mit Ionenaustauschvermögen herzustellen.

Allmählich interessierten sich auch Vertreter der physikalischen, analytischen und selbst organischen Chemie und zahlreicher anderer Wissensgebiete für den Ionenaustausch.

Aus der wechselvollen Geschichte des Ionenaustausches sei nur noch ein epochemachendes Ereignis erwähnt: 1935 entdeckten *Adams* und *Holmes* am Chemical Research Laboratory in Teddington, dass man Kunstharze synthetisieren kann, die die Eigenschaften von Kationen- oder Anionenaustauschern besitzen (*Adams* und *Holmes* ¹⁾). Dazu müssen die Harze reich an sauren oder basischen Gruppen sein. Man erzählt, dass *Adams* und *Holmes* ihre ersten Versuche während einer Mittagspause mit fein gemahlenen Grammophonplatten ausgeführt haben.

Es war nun der Weg gewiesen, Ionenaustauscher hoher mechanischer und chemischer Stabilität, hoher Austauschkapazität und Austauschgeschwindigkeit, leichter Regenerierbarkeit und mit verschiedenen anderen gewünschten Eigenschaften herzustellen. Die Entdeckung von *Adams* und *Holmes* eröffnete dem Ionenaustausch ungeahnte Möglichkeiten. Dies zeigt sich bereits daran, dass nun

die Anzahl der Publikationen über Ionenaustausch nach Art einer Kettenreaktion anstieg (siehe Zusammenfassungen: 6) 12) 32) 39) 48) 54) 55) 56) 75) 78) 87) 88) 89) 92) 94) 104) 105) 106) 107) 111) 116) 123) 135) 145) 147a) 150) 151) 157) 158) 159) 160) 161) 162) 163) 164).

2. Prinzipielles über Ionenaustauscher und Ionenaustauschreaktionen

Ionenaustauscher sind Elektrolyte ganz besonderer Art (*Deuel, Solms und Denzler*³⁷⁾). Sie sind zu den Polyelektrolyten zu zählen, d.h. auf einer Makromolekel bzw. einer Partikel des Ionenaustauschers sind sehr viele saure oder basische Gruppen verankert. Charakteristisch ist zudem, dass die Ionenaustauscher dank ihrer hohen Molekular- bzw. Teilchengewichte unlöslich sind. Bisher werden sie meist in Form mehr oder weniger feiner Körner verwendet. Sie können aber z.B. auch in Form von Membranen Anwendung finden.

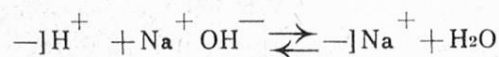
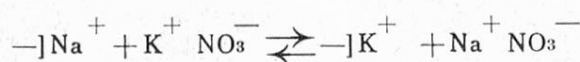
Die synthetischen, organischen Ionenaustauschharze, die uns hier besonders interessieren, können als vernetzte Polyelektrolyte bezeichnet werden. Bei ihnen sind fadenförmige Makromolekeln zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. An dem Maschenwerk sind die ionogenen Gruppen fest verankert (*Bauman und Eichhorn*⁷⁾).

Kationenaustauscher tragen saure Gruppen (z.B. $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$); das Netzwerk ist daher hier negativ elektrisch aufgeladen. Zum Ladungsausgleich sind Ionen entgegengesetzter Ladung, also Kationen, vorhanden. Ein Schwarm von Kationen umspült innen und aussen das Kationenaustauscher-Teilchen.

Anionenaustauscher andererseits tragen basische Gruppen (z.B. $-\text{NH}_2$ oder $-\text{NR}_3\text{OH}$); das Netzwerk ist hier also positiv elektrisch aufgeladen. Als Gegenionen sind Anionen vorhanden.

Wesentlich für eine Ionenaustauschreaktion ist nun, dass die Gegenionen leicht beweglich sind und durch andere Ionen gleicher Ladung ersetzt werden können (Abb. 2).

An Kationenaustauscher:



An Anionenaustauscher:

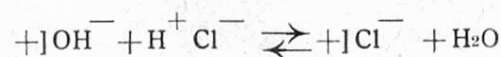
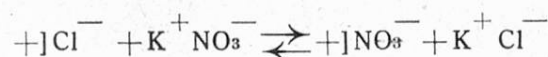


Abb. 2

Ionenaustauschreaktionen

Bei Zugabe einer Lösung eines niedermolekularen Elektrolyten zum Kationenaustauscher findet eine Neukombination der Kationen statt. Mehr oder weniger rasch stellt sich ein Gleichgewicht ein. Im Prinzip handelt es sich dabei um die gleichen Reaktionen wie zwischen gewöhnlichen Elektrolyten, d.h. um doppelte Umsetzungen oder Neutralisationen.

Analog sind die Reaktionen, die an den positiv geladenen Anionenaustauschern auftreten. Es kommt zum Ersatz einer Anionenart durch eine andere.

Beim Ionenaustausch kann eine Ionenart teils oder völlig durch eine andere vom Harz verdrängt werden. Es handelt sich dabei gewöhnlich um stöchiometrische und reversible Reaktionen. Das Netzwerk des Ionenaustauschers wird dabei höchstens aufquellen oder schrumpfen.

Das Wesentliche für Ionenaustauschreaktionen ist, dass die Neuverteilung der Ionen zwischen der Lösung und dem unlöslichen Harz nicht nur leicht erkannt, sondern auch praktisch leicht für Trennungen ausgenutzt werden kann.

Die Anwendung der Ionenaustauscher in körniger Form erfolgt entweder durch Schütteln derselben mit der Lösung (batch method) oder durch Perkolation der Lösung durch eine Schicht des Harzes (column method) (Abb. 3). Es sei nur erwähnt, dass Reaktionen mit körnigen Ionenaustauschern auch noch in anderer Art und Weise vorgenommen werden können, z.B. in zahlreichen kleinen Schritten (*Wiklander*¹⁵²), *Wiklander* und *Nilsson*¹⁵³) oder kontinuierlich (*Barnebl* und *Riker*⁴), *McCormack* und *Howard*⁹⁸), *Spiegler*¹³⁵), *Hiester et al.*⁶³)).

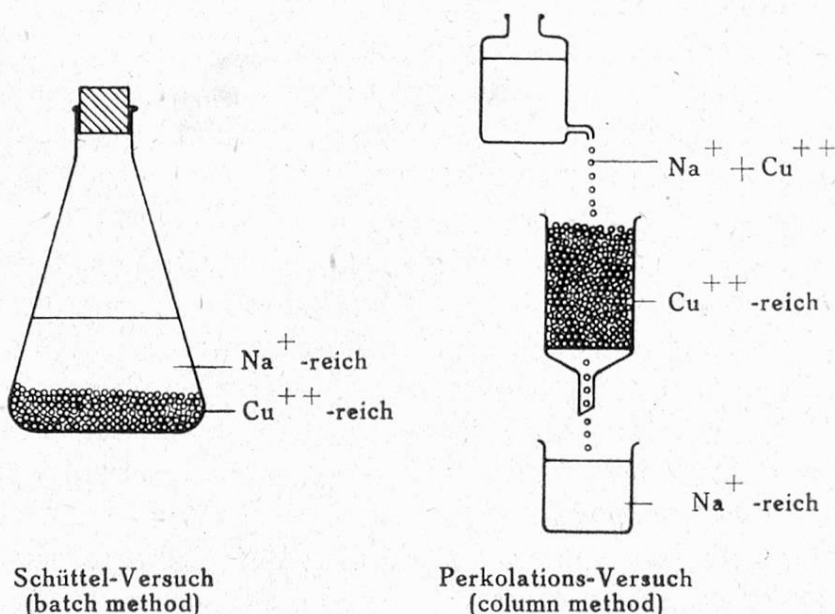


Abb. 3

Verteilung von Na^{+} und Cu^{++} zwischen Kationenaustauscher und Lösung

3. Aufbau und Synthese von Ionenaustauschharzen

Die Ionenaustauschharze werden durch verschiedene Polykondensations- oder Polymerisationsreaktionen synthetisiert. Zur Gewinnung unregelmässig geformter Körnchen und von Membranen eignet sich die Blockpolymerisation. Wenn man kugelförmige Teilchen bestimmter Grösse erhalten will, ist die Emulsionspolymerisation am Platz.

Wenn bei der Synthese die monomeren Bausteine je nur zwei funktionelle Gruppen enthalten, so entstehen fadenförmige Makromolekeln, die noch löslich sind. Zur Gewinnung unlöslicher, quellbarer dreidimensionaler Netzwerke müssen die Bausteine im Durchschnitt mehr als zwei funktionelle Gruppen besitzen. Meist wird zur Synthese eines Harzes mehr als eine Art von Bausteinen verwendet (Kopolymerisation). Je höher die mittlere Zahl an funktionellen Gruppen pro Baustein ist, desto stärker ist das Reaktionsprodukt vernetzt. Man hat es also weitgehend in der Hand, den Vernetzungsgrad nach Belieben einzustellen.

Damit Ionenaustauscher entstehen, müssen die gebildeten Netzwerke saure oder basische Gruppen tragen. Dazu verwendet man entweder monomere Bausteine mit derartigen Gruppen, oder man führt erst sekundär in die bereits vorgebildeten Kunstharze dissoziationsfähige Gruppen ein. So lässt sich auch die Austauschkapazität der Ionenaustauscher nach Wunsch regulieren.

Durch Wahl der Ausgangsmaterialien bei der Synthese lässt sich zudem der spezielle Aufbau der Harze sehr stark variieren.

In der Literatur, besonders der Patentliteratur, sind Hunderte von Vorschriften zur Synthese von Ionenaustauschharzen beschrieben. Im Handel sind wohl ein halbes Hundert verschiedene Harztypen erhältlich.

Durch Polykondensation (*Adams und Holmes*¹⁾, *Griessbach*⁵⁴⁾) von Phenol mit Formaldehyd erhält man sehr schwache Kationenaustauscher und von m-Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd stark saure Kationenaustauscher. Analog erhält man aus m-Phenylendiamin mit Formaldehyd schwach basische Anionenaustauscher.

Stabilere Harze werden durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen hergestellt: schwach saure Kationenaustauscher durch Kopolymerisation von Methakrylsäure und Divinylbenzol und stark saure durch Kopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol (*Staudinger und Heuer*¹³⁶⁾) mit anschliessender Sulfonierung (*D'Alelio*²⁹⁾). Aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol lassen sich durch Chlormethylierung und anschliessende Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen Anionenaustauscher gewinnen.

Sehr gross sind in den letzten Jahren die Bemühungen zur Synthese von Harzen mit spezifischen Wirkgruppen («tailor made resins»). An Polystyrol hat man PO_3H_2 - (*Bregman und Murata*¹⁹⁾) und zahlreiche andere Sondergruppen (*Skogseid*¹³¹⁾) fixiert. Auch verschiedene komplexbildende Gruppen hat man am Netzwerk der Harze kovalent verankert (*Gregor, Taifer, Citarel* und

*Becker*⁵³), *Pepper* und *Hale*¹¹²), *Thomas*¹³⁸), *Cornaz* und *Deuel*²⁸). Man kennt auch Ampholytharze mit sauren und basischen Gruppen am gleichen Netzwerk und Farbadsorber mit polaren, nur schwach dissoziierten Wirkgruppen am weitmaschigen Netzwerk. Durch Fixierung von Antigenen am Harz erzielte man Adsorptionsmittel, die für Antikörper hochspezifisch sind (*Isliker*⁶⁹). Erwähnenswert sind auch Polymerisate, die, wie das Polyvinylhydrochinon, als Ionenaustauscher betrachtet werden können (*Cassidy*²²), *Manecke*¹⁰⁰)).

Dank ihrer speziellen chemischen Konstitution sind auch zahlreiche hochmolekulare Naturstoffe oder ihre Derivate als selektiv wirkende Ionenaustauscher sehr wertvoll: Illite, Hydroxylapatit, Alginsäure (*Specker* und *Hartkamp*¹³⁴)), Pektine (*Deuel*, *Hutschneker* und *Solms*³³)), Proteine usw.

4. Eigenschaften von Ionenaustauschern, besonders ihr selektives Ionenbindungsvermögen

Die Ionenaustauscher besitzen meist riesige innere Oberflächen, z.B. 500 m² pro g. Ihre Austauschkapazitäten variieren vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Milliäquivalenten pro g. Im Innern der Austauscherpartikeln herrschen daher oft recht hohe Ionenkonzentrationen, z.B. 0,5 bis 10 normal.

Die ausgedehnten, aufgeladenen, inneren Oberflächen bewirken die Hydrophilie der Ionenaustauscher und ihre Quellbarkeit in Wasser (*Pallmann*¹⁰⁹)). Wegen der Vernetzungsstellen bei den Harzen kann keine völlige Auflösung in Wasser eintreten. Die Quellung ist umso grösser, je geringer der Vernetzungsgrad des Harzes ist. Auch die Art der Gegenionen beeinflusst die Quellung; je fester im allgemeinen die Gegenionen haften, desto weniger ist das Harz gequollen. So ist z.B. ein Karboxylgruppenharz in der Na-Form stark dissoziiert und daher stark gequollen; das gleiche Harz in der H-Form ist schwach dissoziiert und viel weniger gequollen. Abgesehen vom Wasser können auch andere Molekeln, wie polare organische Verbindungen, von den Harzen adsorbiert werden.

Zahlreiche weitere Eigenschaften der Ionenaustauscher sind eingehend studiert worden. Hier soll nur eine der charakteristischsten Eigenschaften der Ionenaustauscher erörtert werden: nämlich ihre Fähigkeit, verschiedene Ionen mit verschiedener Selektivität und Haftfestigkeit festzuhalten. Es ist theoretisch noch weitgehend unabgeklärt, weshalb in einem bestimmten Fall das Harz eine Ionenart gegenüber einer anderen bevorzugt. Neben den vorherrschend elektrostatischen Wechselbeziehungen zwischen Harz und Gegenion können für die Fixierung auch noch sekundäre, koordinative und kovalente Bindungen verantwortlich sein. Übrigens werden sogar die gleichen Ionen von einem Austauscher mit verschiedenen Bindungsenergien festgehalten.

Wir wollen hier aber die Ionenselektivität rein vom phänomenologischen Standpunkt und ihrer praktischen Bedeutung aus betrachten. Ionenaustauschreaktionen sind ja eigentlich nur deshalb von Interesse, weil sie zu einer un-

gleichmässigen Verteilung der Ionen zwischen Ionenaustauscher und Lösung führen können. Dadurch wird eine Ionentrennung ermöglicht. Die Selektivität oder Trennwirkung hängt nun von zahlreichen Faktoren ab, und es liegt ein umfangreiches Material darüber vor. Für die Ermittlung der Selektivitätsverhältnisse eignen sich einfache Schüttelversuche. Für die Abhängigkeit der Ionenselektivität von den zahlreichen, wirksamen Faktoren lassen sich einige Regeln, die für praktische Zwecke brauchbar sein können, angeben. Die folgende Übersicht 1 gibt darüber kurz Auskunft.

Übersicht 1
Einfluss verschiedener Faktoren auf die Selektivität
von Ionenaustauschreaktionen

S = Selektivität

Die Untersuchungen über S beziehen sich meist nur auf zwei miteinander konkurrierende, austauschbare Ionen I₁ und I₂.

Höhere S für I₁ bei Änderung des Faktors in einem bestimmten Sinne bedeutet, dass der Selektivitätskoeffizient oder Trennfaktor K₁ für I₁ grösser wird. () = Konzentration.

$$K_1 = \frac{(I_1)}{(I_2)}_{\text{Harz}} \cdot \frac{(I_2)}{(I_1)}_{\text{Lösung}}$$

Höhere S für I₁ (bzw. Zunahme von K₁) bedeutet zugleich niedrigere S für I₂ (bzw. Abnahme von K₂). K₁ und K₂ sind reziproke Zahlen; je stärker diese von 1 abweichen, desto bessere Trennwirkung. — In den Abschnitten I, II und III wird S nur für die Ionenverteilung im Gleichgewicht besprochen. — Die Regeln für die Variation von S in Abhängigkeit von den Faktoren weisen zahlreiche Ausnahmen auf.

Faktor	Regel	Literatur
I. Art der austauschbaren Ionen		
Grösse	Je grösser das Ion, desto höhere S. Regel nach Traube. Wenn sehr grosse Ionen (Makroionen, grösser als Poren des Ionenaustauschers), S sehr gering. Oft werden Makroionen praktisch vom Ionenaustauscher nicht aufgenommen. Siebeffekt.	85 24 35 120 150
Form	Einfluss auf S wenig untersucht. Für verzweigte Peptide höhere S als für unverzweigte.	20

Faktor	Regel	Literatur
Aufladung	<p>Mit zunehmender Aufladung höhere S. Wertigkeitsregel nach <i>Schulze und Hardy</i>:</p> $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{Al}^{+++}$ $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{---}$ <p>Mit zunehmendem Polymerisationsgrad oligomerer Ionen höhere S.</p>	85 150 31
Spezieller Aufbau (Polarisierbarkeit, Hydratation, Elektronenkonfiguration, Komplexbildungsvermögen)	<p>Mit zunehmender Polarisierbarkeit und abnehmender Hydratation höhere S. Lyotrope Ionenreihen nach <i>Hofmeister</i>:</p> $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ <p>Für Schwermetallionen, die keine Edelgaskonfiguration besitzen, hohe S. Koordinative Bindungen. Für H^+ und OH^- teils hohe S. Kovalente Bindungen. Für organische Ionen teils hohe S. Nebenvalenzbindungen. Für komplexe Ionen kann S sehr gross sein.</p>	85 150 83
II. Art der Ionenaustauscher	Inhomogenität im Aufbau kann S beeinflussen.	
Partikelgrösse und -form	Geringer Einfluss auf S.	66
Vernetzungsgrad	<p>Je höher der Vernetzungsgrad, desto höhere S, besonders für Ionen höherer gegenüber solchen niedrigerer Wertigkeit.</p> <p>Selbst für Vernetzungsgrad = 0 sind S für die konkurrierenden Ionen voneinander verschieden.</p> <p>Bei sehr hohem Vernetzungsgrad geringe S für grosse Ionen und oft Umkehrung der S für die beiden konkurrierenden Ionen. Siebefeckt.</p>	11 18 24 68 70 118 122 150
Austauschkapazität	Je höher die Austauschkapazität, desto höhere S, besonders für Ionen höherer gegenüber solchen niedrigerer Wertigkeit.	16 33 42 68 76 102

Faktor	Regel	Literatur
Spezieller Aufbau	<p>Schwach saure Kationenaustauscher: hohe S für H^+. COOH-Harz: $Na^+ < Ca^{++}$; SO₃H-Harz: $Na^+ < Ca^{++}$. SO₃H-Harz: $Li^+ < K^+$; PO₃H₂-Harz: $K^+ < Li^+$. SO₃H-Harz: Stellung der SO₃H-Gruppen von Einfluss auf S für Peptide. Dipikrylaminharz: hohe S für K^+. Chelat-Harze: hohe S für Schwermetallionen. Schwach basische Anionenaustauscher: hohe S für OH^-. Art der basischen Gruppen kann S für Anionen stark beeinflussen. Optisch aktive Ionenaustauscher: höhere S für den einen Antipoden. Anwesenheit verschiedener aktiver Gruppen (Ampholytharze; Phenolgruppen oder chelatbildende Gruppen in SO₃H-Harz) kann S stark beeinflussen. Chemischer Aufbau des Netzwerkes kann S stark beeinflussen.</p>	<p>90 90 18 19 20 131 2 28 53 82 112 138 93 91 114 118 17 57 43 b 75 a</p>
III. Äussere Faktoren		
Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung	<p>Je kleiner die Gesamtkonzentration, desto höhere S, besonders für Ionen höherer gegenüber solchen niedrigerer Wertigkeit. Bei sehr hoher Gesamtkonzentration oft Umkehrung der S für die beiden konkurrierenden Ionen.</p>	<p>131 141 151</p>
Konzentrationsverhältnis der austauschbaren Ionen	<p>Kann S stark beeinflussen. Je weniger vom stärker haftenden Ion, desto höhere S für dieses Ion.</p>	<p>30 40 65 97 118 151 152</p>
Art der Ionen mit entgegengesetztem Ladungssinn zu den austauschbaren Ionen	<p>Geringer Einfluss auf S, sofern nicht Hydrolyse, Komplexbildung etc.</p>	<p>85 143</p>

Faktor	Regel	Literatur
Art und Menge der Zusätze	Kann S stark beeinflussen. Durch Chelatbildner, wie Zitronensäure und Äthylendiamintetraessigsäure, niedrigere S für Schwermetall- gegenüber Alkali- ionen.	162
Art des Lösungsmittels	Kann S stark beeinflussen. Durch Alkoholzusatz zu Wasser Annäherung der S für die beiden konkurrierenden Ionen.	9 77 85 123 a 150
Temperatur	Kann S stark beeinflussen.	38 52
IV. <i>Reaktionszeit etc.</i>	Oft im Ungleichgewicht höhere S für das Ion, das im Gleichgewicht geringere S besitzt. Wegen Ungleichgewichten zuweilen Hysterese der S. Oft ist die Vorgeschichte von Einfluss auf S. (Langsamere Einstellung des Gleichgewichtes bei: grösseren Ionen stärker aufgeladenen Ionen stärker haftenden Ionen grösseren Ionenaustauscherpartikeln Annäherung der Partikelform an Kugeln (Fehlen von Rissen) höherem Vernetzungsgrad geringerem Quellungsgrad geringerer Austauschkapazität geringerer Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung Ersatz von Wasser durch organische Lösungsmittel tieferer Temperatur geringerer Rührgeschwindigkeit.)	5 15 26 27 38 64 67 113 132 144 146 150 152

Bereits diese qualitativen Angaben zeigen, dass die Selektivität in mannigfaltiger Art und Weise von der Art der austauschbaren Ionen, der Art der Ionenaustauscher und äusseren Faktoren verändert werden kann. So haben z.B. bereits geringfügige Abänderungen in der chemischen Konstitution der Harze bedeutende Selektivitätsverschiebungen zur Folge. Selbstverständlich ist auch die Reaktionszeit von Einfluss auf die Trennwirkung. Zuweilen ist es für praktische Anwendungen angezeigt, im Ungleichgewicht zu arbeiten.

5. Physikalische Chemie der Ionenaustauschreaktionen

Die physikalischen Chemiker haben sich gründlich vom theoretischen Standpunkt aus mit den Reaktionen an Ionenaustauschern befasst.

Zunächst hat man sich bemüht, die Ionenverteilung zwischen Harz und Lösung im Gleichgewicht durch empirische Gleichungen zu beschreiben. Es fehlt auch nicht an Versuchen zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Ionenaustausch (*Gans* ⁴⁶), *Kerr* ⁷⁹), *Vanselow* ¹⁴⁴), *Boyd*, *Schubert* und *Adamson* ¹⁴), *Kressman* und *Kitchener* ⁸⁵), *Fronaeus* ^{43b})). Die erhöhte Selektivität bei verdünnterer Aussenlösung und vergrösserter Austauschkapazität für mehrwertige gegenüber einwertigen Ionen ergibt sich bereits aus dem Massenwirkungsgesetz (Abbildung 4).

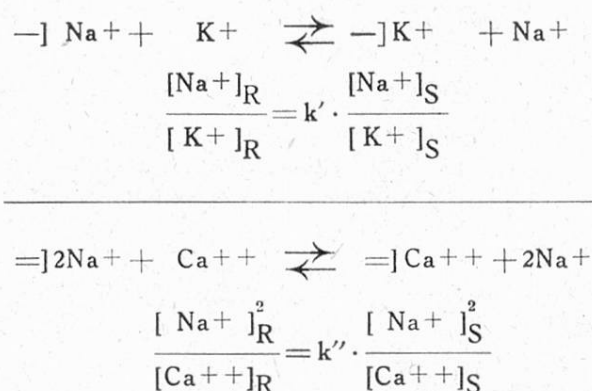


Abb. 4

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Ionenaustausch

Vorläufig bereitet jedoch die Angabe der Aktivitätskoeffizienten für die Gegenionen noch erhebliche Schwierigkeiten. Thermodynamische Betrachtungen wurden u.a. von *Boyd*, *Adamson* und *Myers* ¹³), *Krishnamoorthy*, *Davis* und *Overstreet* ⁸⁶), *Gregor* ⁵¹), *Glueckauf* ⁴⁹) und *Davies* und *Yeoman* ³⁰) angestellt. Dabei werden teils die Quellungserscheinungen der Harze mitberücksichtigt.

Bedeutend geringer ist die Anzahl der Untersuchungen, die sich mit der Kinetik des Ionenaustausches befassen. Aber auch hier liegt bereits ein interessantes Tatsachenmaterial vor. Einige Angaben darüber finden sich bereits in Übersicht 1.

Mit Hilfe radioaktiver Isotopen lässt sich selbst die Ionenbewegung im Gleichgewicht verfolgen. Es findet hier nicht nur ein ständiger Austausch zwischen Harz und Lösung, sondern auch innerhalb der Harzpartikeln und zwischen denselben (Kontaktaustausch nach *Jenny* und *Overstreet* ⁷²) statt.

Bei stark verdünnter Aussenlösung ist die Ionendiffusion durch den Flüssigkeitsfilm um die Harzpartikel geschwindigkeitsbestimmend (Film-Diffusion). Meist ist jedoch die Ionendiffusion innerhalb der Harzpartikel für die Kinetik massgebend (Partikel-Diffusion), besonders bei hoher Aussenkonzentration, stark vernetztem Harz und stark haftenden Ionen (*Boyd, Adamson* und *Myers* ¹³)).

Je fester die Ionen am Harz haften, desto langsamer erfolgt der Austausch. So wandern z.B. im schwach sauren Kationenaustauscher die H-Ionen bedeutend langsamer als im stark sauren Austauscher. Bei stärkerer Ionenfixierung herrscht ein geringerer Konzentrationsgradient, und daher ist die Diffusion verlangsamt.

Die häufig beobachteten Hystereseerscheinungen sind wohl meist darauf zurückzuführen, dass bei starker Ionenfixierung die Partikel-Diffusion so langsam erfolgt, dass sich innert nützlicher Frist kein Gleichgewicht einzustellen vermag.

In den letzten Jahren hat man nun auch das elektrochemische Verhalten der Ionenaustauscher, besonders in Membranform, studiert (*Günther-Schulze* ⁵⁸), *Juda* und *McRae* ⁷⁴), *Wyllie* und *Patnode* ¹⁵⁵), *Manecke* ⁹⁹), *Bonhoeffer et al.* ¹⁰) *Helffferich* ⁶⁰), *Schlögl* und *Helffferich* ¹²⁶), *Sollner* ¹³³), *Schindewolf* und *Bonhoeffer* ¹²⁴), *Schlögl* ¹²⁵), *Spiegler* ¹³⁵), *Wyllie* ¹⁵⁴)).

6. Anwendung von Ionenaustauschern im Laboratorium und in der Industrie

Immer mehr werden Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie angewendet. Zahlreiche Probleme der analytischen und präparativen Chemie lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern leicht lösen (*Discussions Faraday Soc.* ¹⁵⁹), *Kunin* ⁸⁷), *Samelson* ¹²³), *Stumm* ¹³⁷), *Tompkins* ¹⁴⁰), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* ¹⁵⁸), *Osborn* ¹⁰⁸), *Z.Elektrochem.* ¹⁶⁴), *Schütz* ¹²⁸), *Kunin* und *McGarvey* ⁹²)). Der Ionenaustausch scheint aber auch allmählich zu einer üblichen, technischen Operation wie etwa Destillation, Extraktion oder Fällung zu werden (*Kressman* ⁸⁴)).

Heute werden noch vorzugsweise Ionenaustauscher in gekörnter Form verwendet und zwar meist als Säulen, durch die die Lösungen hindurchfliessen (*Glueckauf et al.* ⁵⁰), *Sillén* ¹²⁹), *Hiester* und *Vermeulen* ⁶²), *Pfeiffer* ¹¹⁵), *Zeegers* ¹⁵⁶)). Auf Apparatives kann hier nicht eingegangen werden. In Übersicht 2 sind einige Anwendungen zusammengestellt. Die Einteilung derselben in sechs Gruppen (*Reichenberg* ¹¹⁷)) ist natürlich etwas willkürlich.

Übersicht 2

Einige Anwendungen von Ionenaustauschern in gekörnter Form

* Anwendungen auch außerhalb des Laboratoriums

Vorgang	Methode	Beispiele
I. Ersatz von Ionen	Ionenaustauscher mit bestimmten Gegenionen beladen, z.B. in H- oder OH-Form. Elektrolytlösung wird durch Ionenaustauscherkolonne perkoliert. Das Perkolat stellt die gewünschte Lösung dar. Der Ionenaustauscher muss regeneriert werden.	<p>Ersatz unerwünschter durch erwünschte Ionen: .</p> <p>CO_3^{--}-freie NaOH</p> <p>Fe^{+++}-freie H_3PO_4-Beize *</p> <p>Entfernung radioaktiver Ionen aus Abfallösungen *</p> <p>Entfernung störender Ionen für quantitative Analyse</p> <p>Gewinnung von freien Säuren, freien Basen oder Salzen:</p> <p>Präparativ</p> <p>Titrimetrische Bestimmung der Gesamtkonzentration von Elektrolyten</p> <p>pH-Einstellung</p> <p>Enthärtung und partielle und totale Entionisierung von Wasser *</p> <p>Entionisierung von Nicht-elektrolyt-Lösungen:</p> <p>Methanol</p> <p>Formaldehyd</p> <p>Glykol</p> <p>Glyzerin *</p> <p>Sorbit</p> <p>Glukose *</p> <p>Rohrzucker *</p> <p>Laktose *</p> <p>Befreiung von Lösungen makromolekularer Stoffe von niedermolekularen Elektrolyten:</p> <p>Tonminerale</p> <p>Pektine</p> <p>Gelatine *</p> <p>Globulin</p> <p>Enzyme</p>

Vorgang	Methode	Beispiele
II. <i>Konzentrierung von Ionen</i>	Die verdünnte Elektrolytlösung wird durch Ionenaustauscherkolonne perkoliert. Dabei werden die zu konzentrierenden Ionen am Ionenaustauscher adsorbiert und daher angereichert. Dann Elution mit konzentrierter Lösung eines Fremdelektrolyten, der die zu konzentrierenden Ionen leicht vom Ionenaustauscher verdrängen kann. Das Eluat stellt ein Konzentrat der gewünschten Ionen dar.	Entfernung bestimmter Ionen aus Milch, Fruchtsäften, Branntwein und anderen Getränken * Ca ⁺⁺ -Entfernung aus Blut * Orale Applikation von Anionenaustauscher zur H-Entfernung aus Magensaft * Orale Applikation von Kationenaustauscher zur Na-Entfernung aus Geweben * Rückgewinnung wertvoller Ionen, ev. unter Reinigung von unerwünschten Elektrolyten oder Nichtelektrolyten: Cu ⁺⁺ * Ag ⁺ * Au ⁺ Weinsäure Ascorbinsäure Glutaminsäure * Streptomycin * Alkaloide *
III. <i>Trennung von Ionen</i>	Ionenchromatographie. Adsorption des Ionen gemisches in oberster Schicht der Ionenaustauscherkolonne. Dann Elution mit Lösung eines Fremdelektrolyten, ev. eines Chelatbildners, wodurch die zu trennenden Ionen verschieden rasch ausgelaugt werden. Fraktioniertes Auffangen des Eluates.	Trennung verwandter Ionen, ev. sehr vieler, voneinander: Isotopen Alkalien Erdalkalien Seltene Erden * Transurane * Oligophosphate Organische Oxysäuren Oligouronsäuren Aminosäuren Peptide Eiweisse Abbauprodukte von Nukleinsäuren α -Oxysulfonsäuren (Aldehyde und Ketone) Zucker-Borat-Komplexe

Vorgang	Methode	Beispiele
IV. <i>Trennung der Elektrolyte von den Nichtelektrolyten</i> (Ion Exclusion)	Gegenion des Ionenaustauschers ist das gleiche wie das eine Ion des Elektrolyten. Auftragen des Gemisches in oberste Schicht der Ionenaustauscherkolonne. Dann Elution mit reinem Lösungsmittel, meist Wasser. Fraktioniertes Auffangen des Eluates. Elektrolyt erscheint vor Nichtelektrolyt und starker Elektrolyt vor schwachem Elektrolyt im Eluat.	Trennung: Kochsalz von Äthanol Salzsäure von Essigsäure
V. <i>Chemische Reaktion, vor allem Katalyse</i>	Schütteln der Lösung mit dem Ionenaustauscher, Kochen am Rückfluss oder kontinuierliche Perkolation durch die Ionenaustauscherkolonne.	Stöchiometrische Esterverseifung durch Anionenaustauscher in der OH-Form Hydrolyse löslicher anorganischer Salze zu kolloiden Säuren oder Hydroxyden * H ⁺ -und OH ⁻ -Katalyse: Hydrolyse: Ester * Glykoside * Peptide * Kondensation und Addition: Esterbildung * Azetalbildung * Aldolkondensation * Zyanhydrinsynthese Bevorzugte Reaktion kleiner Molekeln gegenüber Makromolekeln innerhalb der Ionenaustauscherpartikeln
VI. <i>Verschiedenes</i>		Bestimmung von: Ionenladung Ionenaktivität Dissoziationskonstante Komplexbildungskonstante Ionengröße

Ersatz von Ionen: Die grösste technische Bedeutung haben die Ionenaustauscher immer noch für die Wasserbehandlung. Durch hintereinander geschaltete Säulen von Kationen- und Anionenaustauscher lässt sich Wasser weitgehend entionisieren (Abbildung 5). Die Regenerierung des Kationenaustauschers erfolgt hier mit Säure und die des Anionenaustauschers mit Lauge.

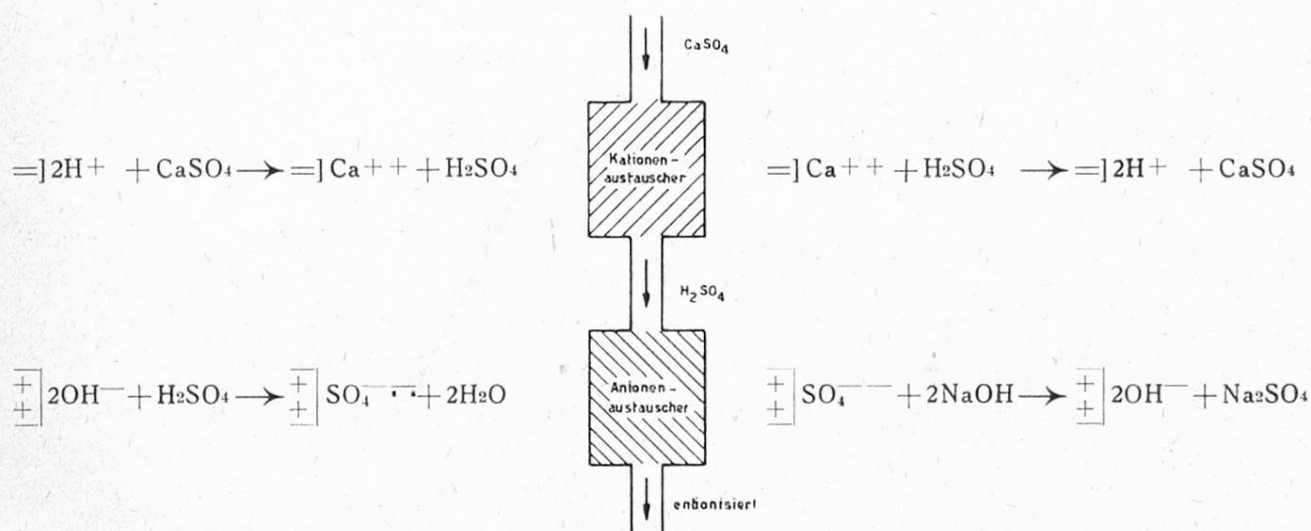


Abb. 5
Wasserentionisierung

Man arbeitet heute auch viel mit einem Gemischtbett beider Harztypen. Zur Regenerierung muss man entweder die Kationen- von den Anionenaustauschern trennen oder makromolekulare Elektrolyte verwenden. Mit stark basischen Anionenaustauschern kann man selbst Karbonat- und Silikationen aus dem Wasser entfernen.

Spezialaustauscher haben sich zum Trinkbarmachen von Meerwasser, besonders in Rettungsbooten, bewährt (Abbildung 6). Alle Reaktionsprodukte sind hier unlöslich.

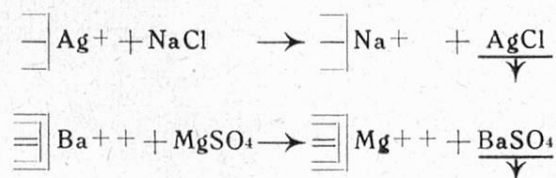


Abb. 6
Meerwasserentsalzung mit Spezialionenaustauschern

Grosse Anstrengung hat man zur Einführung von Ionenaustauschern in die Zuckerfabriken gemacht (*Griessbach*⁵⁵, *Felton*⁴³). In verschiedenen Lebensmittelindustrien, besonders Getränkeindustrien, scheinen Ionenaustauscher ev.

recht brauchbar zu sein (*Hadorn*⁵⁹), *Austerweil* und *Pêcheur*³), *Biedermann*⁸), *Rentschler* und *Tanner*¹¹⁹)). Es lassen sich z.B. K^+ , Ca^{++} , Schwermetallionen, organische Säuren, Aminosäuren und Aldehyde entfernen. Auch in die Medizin haben die Harze Eingang gefunden. Bei oraler Applikation derselben ist aber grösste Vorsicht angezeigt (*Ann.N.Y.Acad.Sci.*¹⁵⁸)).

Konzentrierung von Ionen: Zur Konzentrierung von Ionen aus verdünnten Lösungen sind Ionenaustauscher ausserordentlich brauchbar (*Nachod*¹⁰⁷)). Es sei nur die in grossem Masstab betriebene Kupferrückgewinnung bei der Fabrikation von Kupferseide erwähnt (*Gerstner*⁴⁷)).

Trennung von Ionen: Das Prinzip bei der chromatographischen Ionentrennung ist in der Abbildung 7 schematisch angegeben.

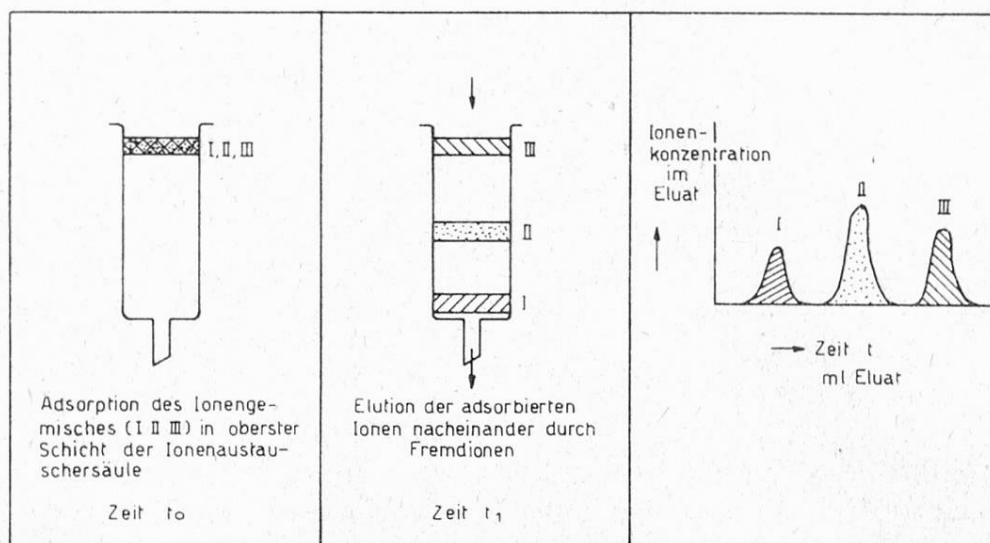


Abb. 7
Ionenchromatographie

Zur Erreichung scharfer Trennungen sind kleine, kugelförmige Austauscherpartikeln einheitlicher Grösse und eine langsame Elution wertvoll. Die Ionenchromatographie hat sich für zahlreiche Trennungen glänzend bewährt. Man denke nur an die Komplex-Elution der seltenen Erden (*J.Am.Chem.Soc.*¹⁶²)) oder die Aufarbeitung von Aminosäuregemischen (*Moore* und *Stein*¹⁰³), *Partridge*¹¹⁰), *Turba*¹⁴²)) und Nukleinsäureabbauprodukten (*Cohn*²⁵)).

Durch Überführung von Nichteletrolyten in Ionen ist diese Art der Chromatographie in ihrem Anwendungsbereich noch wesentlich erweitert worden. Elegant ist die Trennung von Aldehyden und Ketonen an Anionenaustauschern in der Bisulfitform (*Gabrielson* und *Samuelson*⁴⁴), *Sjöström*¹³⁰)). Die gebildeten α -Oxysulfonatanionen (Abbildung 8) unterscheiden sich stark in ihrer Stabilität und Haftfestigkeit am Austauscher. Die Karbonylverbindungen lassen sich nacheinander mit kaltem und warmem Wasser aus der Säule eluieren.

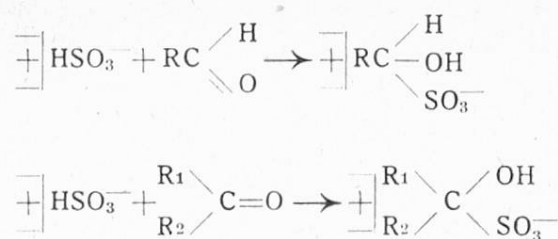


Abb. 8

Adsorption von Aldehyden und Ketonen an Anionenaustauschern in der Bisulfitform (als α -Oxy-sulfonat-anionen)

Karbonylverbindungen, u.a. Zucker, werden von Anionenaustauschern auch in der OH-Form fixiert und leicht angegriffen. Anionische Boratkomplexe der Zucker lassen sich an Anionenaustauschern sehr schön trennen (*Khym und Zill* ⁸⁰), *Jaenicke und von Dahl* ⁷¹). Es scheint, dass auch in der Pflanze die Wanderung der Zucker durch Membranen in Form ihrer Boratkomplexe erfolgt (*Gaugh und Dugger* ⁴⁵)).

An Ionenaustauschersäulen lassen sich, wenn auch selten in befriedigender Weise, cis-trans-Isomere (*Jones* ⁷³)), Razemate (*Bradley und Easty* ¹⁷), *Grubhofer und Schleith* ⁵⁷)) und isotope Ionen trennen (*Glueckauf et al.* ⁵⁰)).

Trennung der Elektrolyte von den Nichtelektrolyten: Die originelle Trennung der Elektrolyte von den Nichtelektrolyten (ion exclusion) mit Hilfe von Ionenaustauschern wurde 1952 von *Wheaton und Bauman* eingeführt (*Wheaton und Bauman* ^{148a}), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* ¹⁵⁸)). Eine solche Trennung ist wegen der ganz verschiedenen Verteilung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt zwischen Harz und Lösung möglich. Der Nichtelektrolyt findet sich etwa in gleicher Konzentration in der Lösung innerhalb und ausserhalb der Harzpartikeln. Der Elektrolyt ist jedoch wegen des *Donnan*-Effektes in der Aussenlösung angereichert. In Abbildung 9 ist das Vorgehen zur Trennung schematisch dargestellt.

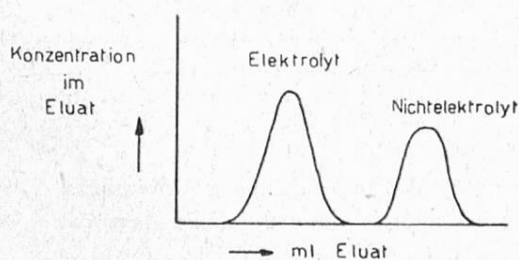


Abb. 9

Trennung: Elektrolyt von Nichtelektrolyt

Gemisch wird auf die Säule des Ionenaustauschers gegeben, dann wird mit Wasser eluiert

Die gleiche Versuchsanordnung gestattet zudem die Trennung von Elektrolyten verschiedener Dissoziationskonstante; durch Wasser wird der stärkere Elektrolyt vor dem schwächeren eluiert. Es lassen sich auch Nichtelektrolyte

verschiedenen Molekulargewichtes (und daher verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit im Harz) voneinander trennen; dazu können jedoch auch Kunstharze mit nicht aufgeladenen Netzwerken verwendet werden (*Deuel und Neukom*³⁴)).

Chemische Reaktion, vor allem Katalyse: Als Katalysatoren in der präparativen, organischen Chemie sind Ionenaustauscher vielseitig verwendbar (*Helfferrich*⁶¹)). Derartige Reaktionen erhalten dadurch eine gewisse Selektivität, dass kleine Molekeln bevorzugt vor Makromolekeln in das Harz hineindiffundieren können; so wird z.B. von einem Kationenaustauscher in der H-Form Maltose viel rascher als Glykogen hydrolysiert (*Deuel, Solms, Anyas-Weisz und Huber*³⁶)). Zur Gewinnung kolloider Kieselsäure lässt man Natriumsilikat an Kationenaustauscher und zur Gewinnung kolloiden Eisenhydroxydes Ferrichlorid an Anionenaustauscher hydrolysieren (*Ryznar*¹²¹)).

Verschiedenes: Es sei nur erwähnt, dass sich Ionenaustauscher für verschiedene physikalisch-chemische Studien als Hilfsmittel gut eignen (*Schubert*¹²⁷), *Calmon*²¹), *Fronaeus*^{43a}), *Reichenberg*¹¹⁷)).

In Zukunft werden sicher Membranen von Ionenaustauschern in steigendem Masse Verwendung finden. Man kann bereits heute recht stabile, selektive Membranen synthetisieren. Derartige Membranen können u.a. zur Entsalzung, Ionenkonzentrierung, Ionentrennung und Bestimmung von Ionenaktivitäten benutzt werden (*Spiegler*¹³⁵)). In der Abbildung 10 ist die Entsalzung von Brackwasser durch Elektrodialyse dargestellt.

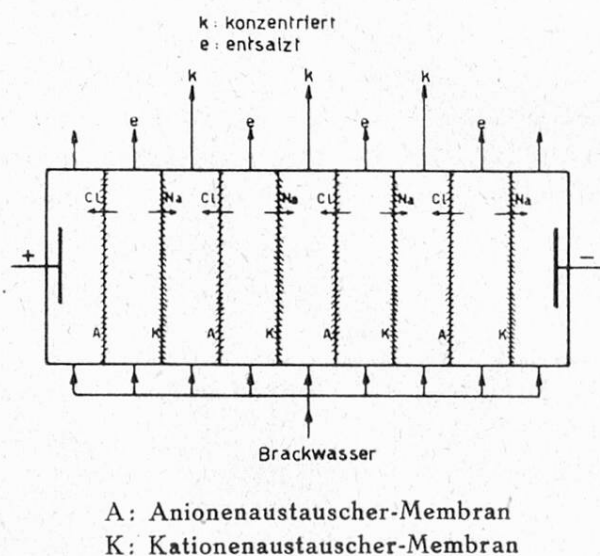


Abb. 10

Entsalzung von Brackwasser in Vielzellen-Elektrodialyse-Apparat

Dabei werden als Membranen abwechselnd Kationen- und Anionenaustauscher verwendet, die nur für Kationen bzw. Anionen permeabel sind. Die gleiche Anordnung kann im Prinzip auch als Batterie dienen, wenn die Zellen abwechselnd mit salzarmen und salzreichem Wasser, z.B. mit Fluss- und Meerwasser, durchspült werden.

7. Schlussbetrachtung

Über die weite Anwendbarkeit und die grosse Bedeutung des Ionenaustausches liesse sich noch manches sagen.

So verhalten sich z.B. Lebensmittel vielfach als Ionenaustauscher (*Kiermeier*⁸¹⁾): Beim Weichkochen von Erbsen wird Ca^{++} von den Pektin-Mittellamellen verdrängt (*Mattson*¹⁰¹⁾), und umgekehrt wird Ca^{++} beim Härten von Tomaten durch Eintauchen in CaCl_2 -Lösungen an die Zellmembranen angelagert (*Loconti* und *Kertesz*⁹⁶⁾).

In der unbelebten und belebten Natur sind Ionenaustauschreaktionen von grosser Bedeutung: z.B. bei der Bildung von Sedimentgesteinen und Böden, bei der Versorgung der Pflanzenwurzeln mit Nährstoffionen und bei der Muskel- und Nerventätigkeit.

Literatur

- 1) B. A. Adams und E. L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind. (London) **54**, 1 T (1935).
- 2) Anon., Nature **170**, 648 (1952).
- 3) G. Austerweil und P. Pêcheur, Compt. rend. **233**, 1190 (1951).
- 4) A. C. Barnebl und W. J. Riker, U. S. Pat. 2 595 627 (1952).
- 5) R. M. Barrer und L. Hinds, J. Chem. Soc. **1953**, 1879.
- 6) W. C. Baumann, R. E. Andersen und R. M. Wheaton, Ann. Rev. Phys. Chem. **3**, 109 (1952).
- 7) W. C. Bauman und J. Eichhorn, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947).
- 8) W. Biedermann, Schweiz. Z. Obst- und Weinbau **60**, 26, 44 (1951).
- 9) G. W. Bodamer und R. Kunin, Ind. Eng. Chem. **45**, 2577 (1953).
- 10) K. F. Bonhoeffer et al., Z. physik. Chem. **198**, 270, 281 (1951).
- 11) O. D. Bonner, J. Phys. Chem. **58**, 318 (1954).
- 12) G. E. Boyd, Ann. Rev. Phys. Chem. **2**, 309 (1951).
- 13) G. E. Boyd, A. W. Adamson und L. S. Myers Jr., J. Am. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).
- 14) G. E. Boyd, J. Schubert und A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
- 15) G. E. Boyd und B. A. Soldano, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6091, 6105 (1953).
- 16) G. E. Boyd, B. A. Soldano und O. D. Bonner, J. Phys. Chem. **58**, 456 (1954).
- 17) W. Bradley und G. C. Easty, J. Chem. Soc. **1951**, 499.
- 18) J. I. Bregman, Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 125 (1953).
- 19) J. I. Bregman und Y. Murata, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1867 (1952).
- 20) H. Brenner und Ch. Burckhardt, Helv. Chim. Acta **34**, 1070 (1951).
- 21) C. Calmon, Anal. Chem. **24**, 1456 (1952); **25**, 490 (1953).
- 22) H. G. Cassidy, J. Am. Chem. Soc. **71**, 402 (1949).
- 23) E. Cathcart, J. Roy. Agr. Soc. Engl. (2), **10**, 519 (1874).
- 24) N. C. Cernescu, Diss., ETH, Zürich, 1933.
- 25) W. E. Cohn, Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 204 (1953).
- 26) D. E. Conway, J. H. S. Green und D. Reichenberg, Trans. Faraday Soc. **50**, 511 (1954).
- 27) J.-P. Cornaz, 1954. Unveröffentlicht.

- 28) J.-P. Cornaz und H. Deuel, *Experientia* **10**, 137 (1954).
- 29) G. F. D'Alelio, U. S. Pat. 2 366 007 (1945).
- 30) C. W. Davies und G. D. Yeoman, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 968, 975 (1953).
- 31) R. Derungs und H. Deuel, *Helv. Chim. Acta* **37**, 657 (1954).
- 32) H. Deuel und F. Hostettler, *Experientia* **6**, 445 (1950).
- 33) H. Deuel, K. Hutschneker und J. Solms, *Z. Elektrochem.* **57**, 172 (1953).
- 34) H. Deuel und H. Neukom, *Adv. in Chem. Ser.* **11**, 51 (1954).
- 35) H. Deuel, J. Solms und L. Anyas-Weisz, *Helv. Chim. Acta* **33**, 2171 (1950).
- 36) H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz und G. Huber, *Helv. Chim. Acta* **34**, 1849 (1951).
- 37) H. Deuel, J. Solms und A. Denzler, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1671 (1953).
- 38) G. Dickel und A. Meyer, *Z. Elektrochem.* **57**, 901 (1953).
- 39) J. F. Duncan und B. A. J. Lister, *Quart. Rev. (London)* **2**, 307 (1948).
- 40) J. F. Duncan und B. A. J. Lister, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3285.
- 41) H. Eichhorn, *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **105**, 126 (1858); *Landw. Jb.* **4**, 1 (1875).
- 42) R. Feinland und H. P. Gregor, *Abstr. 122nd Meeting, Am. Chem. Soc.* **1952**, 8G.
- 43) G. E. Felton, *Advances Food Research* **2**, 1 (1949).
- 43a) S. Fronaeus, *Svensk Kem. Tidskr.* **65**, 19 (1953).
- 43b) S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.* **7**, 469 (1953).
- 44) G. Gabrielson und O. Samuelson, *Svensk Kem. Tidskr.* **62**, 214 (1954).
- 45) H. G. Gaugh und W. M. Dugger Jr., *Plant Physiol.* **28**, 457 (1953).
- 46) R. Gans, *Jb. Kgl. preuss. geol. Landesanstalt* **26**, 179 (1905).
- 47) F. Gerstner, *Z. Elektrochem.* **57**, 221 (1953); *Chemie-Ing.-Techn.* **26**, 264 (1954).
- 48) E. Glueckauf, *Endeavour* **10**, 40 (1951).
- 49) E. Glueckauf, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **214**, 207 (1952).
- 50) E. Glueckauf et al., *Discussions Faraday Soc.* **7**, 199 (1949).
- 51) H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1293 (1948); **73**, 642 (1951).
- 52) H. P. Gregor und J. I. Bregman, *J. Colloid Sci.* **6**, 323 (1951).
- 53) H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel und E. I. Becker, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2834 (1952).
- 54) R. Griessbach, *Z. Ver. deut. Chem., Beih.* **31**, 1 (1939).
- 55) R. Griessbach, *Austauschadsorbentien in der Lebensmittelindustrie*, Leipzig, 1948.
- 56) R. Griessbach, *Angew. Chem.* **66**, 17 (1954).
- 57) N. Grubhofer und L. Schleith, *Naturwiss.* **40**, 508 (1953).
- 58) R. Günther-Schulze, *Z. Elektrochem.* **25**, 330 (1919).
- 59) M. Hadorn, *diese Mitt.* **37**, 114 (1946).
- 60) F. Helfferich, *Z. Elektrochem.* **56**, 947 (1952).
- 61) F. Helfferich, *Angew. Chem.* **66**, 241 (1954).
- 62) N. K. Hiester und T. Vermeulen, *Chem. Eng. Progr.* **48**, 505 (1952).
- 63) N. K. Hiester et al., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2402 (1953); *Chem. Eng. Progr.* **50**, 139 (1954).
- 64) F. W. Hisschenmüller, *Rec. trav. chim.* **40**, 394 (1921).
- 65) E. Högfeldt, *Acta Chem. Scand.* **5**, 1400 (1951); *Arkiv Kemi* **5**, 147 (1950).
- 66) E. Högfeldt, E. Ekedahl und L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1471 (1950).
- 67) L. W. Holm und T. Westermarck, *Acta Chem. Scand.* **4**, 968 (1950).
- 68) K. Hutschneker, 1954. Unveröffentlicht.
- 69) H. C. Isliker, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **57**, 225 (1953).
- 70) F. M. Jaeger, *Trans. Faraday Soc.* **5**, 320 (1929).

- ⁷¹⁾ *L. Jaenicke und K. von Dahl*, Naturwiss. **39**, 87 (1952).
- ⁷²⁾ *H. Jenny und R. Overstreet*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **24**, 384 (1938).
- ⁷³⁾ *T. S. G. Jones*, Analyst **77**, 962 (1952). (Diskussionsbeitrag).
- ⁷⁴⁾ *W. Juda und W. A. McRae*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1044 (1950).
- ⁷⁵⁾ *W. Juda, A. Marinsky und N. W. Rosenberg*, Ann. Rev. Phys. Chem. **4**, 373 (1953).
- ^{75a)} *I. Kadomtzeff*, Compt. rend. **237**, 609 (1953).
- ⁷⁶⁾ *I. Kagawa und R. Kasashi*, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) **54**, 177 (1951).
- ⁷⁷⁾ *C. W. Keenan und W. J. McDowell*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6348 (1953).
- ⁷⁸⁾ *W. P. Kelley*, Cation Exchange in Soils. New York, 1948.
- ⁷⁹⁾ *H. W. Kerr*, Soil Sci. **26**, 385 (1928).
- ⁸⁰⁾ *J. X. Khym und L. P. Zill*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2399 (1951); **74**, 2090 (1952).
- ⁸¹⁾ *F. Kiermeier*, Z. Untersuch. Lebensm. **94**, 221 (1952); **95**, 85 (1952); **97**, 271 (1953).
- ⁸²⁾ *W. A. Kljatschko*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **81**, 235 (1951); ref. Chem. Zentr. **1952**, 5377.
- ⁸³⁾ *K. A. Kraus und F. Nelson*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 984 (1954).
- ⁸⁴⁾ *T. R. E. Kressman*, Mfg. Chemist **23**, 93, 98, 149, 160, 194, 241 (1952).
- ⁸⁵⁾ *T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener*, J. Chem. Soc. **1949**, 1190, 1201, 1208, 1211.
- ⁸⁶⁾ *C. Krishnamoorthy, L. E. Davies und R. Overstreet*, Science **108**, 439 (1948).
- ⁸⁷⁾ *R. Kunin*, Ind. Eng. Chem. **40**, 41 (1948); **41**, 55 (1949); **42**, 65 (1950); **43**, 102 (1951); **44**, 79 (1952); Anal. Chem. **21**, 87 (1949); **22**, 64 (1950); **23**, 45 (1951); **24**, 64 (1952).
- ⁸⁸⁾ *R. Kunin*, in Encyclopedia Chemical Technology (R. E. Kirk und D. F. Othmer), Vol. 8, p. 1, 1952.
- ⁸⁹⁾ *R. Kunin*, Chem. Eng. News **32**, 3046 (1954).
- ⁹⁰⁾ *R. Kunin und R. E. Barry*, Ind. Eng. Chem. **41**, 1269 (1949).
- ⁹¹⁾ *R. Kunin und F. X. McGarvey*, Ind. Eng. Chem. **41**, 1265 (1949).
- ⁹²⁾ *R. Kunin und F. X. McGarvey*, Ind. Eng. Chem. **45**, 89 (1953); **46**, 118 (1954); Anal. Chem. **26**, 104 (1954).
- ⁹³⁾ *R. Kunin und R. J. Myers*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2874 (1947).
- ⁹⁴⁾ *R. Kunin und R. J. Myers*, Ion Exchange Resins. New York, 1950.
- ⁹⁵⁾ *J. Lemberg*, Z. deut. geol. Ges. **22**, 335 (1870); **28**, 519 (1876).
- ⁹⁶⁾ *J. D. Loconti und Z. I. Kertesz*, Food Research **6**, 499 (1941).
- ⁹⁷⁾ *W. K. Lowen et al.*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2666 (1951).
- ⁹⁸⁾ *R. H. McCormack und J. F. Howard*, Chem. Eng. Progr. **49**, 404 (1953).
- ⁹⁹⁾ *G. Manecke*, Z. Elektrochem. **55**, 672 (1951).
- ¹⁰⁰⁾ *G. Manecke*, Z. Elektrochem. **57**, 189 (1953).
- ¹⁰¹⁾ *S. Mattson*, Acta Agr. Suecana **2**, 185 (1946).
- ¹⁰²⁾ *S. Mattson und K. G. Larsson*, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden **12**, 221 (1944/45).
- ¹⁰³⁾ *S. Moore und W. H. Stein*, J. Biol. Chem. **192**, 663 (1951).
- ¹⁰⁴⁾ *R. J. Myers*, in J. Alexander, Colloid Chem. **6**, 1107 (1946).
- ¹⁰⁵⁾ *R. J. Myers*, Advances in Colloid Sci. **1**, 317 (1942).
- ¹⁰⁶⁾ *R. J. Myers*, in Frontiers in Colloid Chemistry. New York, 1950.
- ¹⁰⁷⁾ *F. C. Nachod* (Editor), Ion Exchange, Theory and Application. New York 1949.
- ¹⁰⁸⁾ *G. H. Osborn*, Analyst **78**, 221 (1953).
- ¹⁰⁹⁾ *H. Pallmann*, Bodenkundl. Forsch. **6**, 21 (1938).
- ¹¹⁰⁾ *S. M. Partridge*, Biochem. J. **49**, 153 (1951).
- ¹¹¹⁾ *K. W. Pepper*, Trans. Plastics Inst. **20**, 68 (1952).
- ¹¹²⁾ *K. W. Pepper und D. K. Hale*, ref. Chem. Eng. News **32**, 1897 (1954).

- 113) *E. S. Peremyslova und R. P. Stashko*, J. Appl. Chem. UdSSR **24**, 995 (1951); ref. Chem. Abstr. **47**, 4167d (1953).
- 114) *S. Peterson*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 144 (1953).
- 115) *P. W. Pfeiffer*, Chem. Eng. Sci. **2**, 45 (1953).
- 116) *M. Randall und J. Y. Cann*, Chem. Revs. **7**, 369 (1930).
- 117) *D. Reichenberg*, Research **6**, 302 (1953).
- 118) *D. Reichenberg, K. W. Pepper und D. J. McCauley*, J. Chem. Soc. **1951**, 493.
- 119) *H. Rentschler und H. Tanner*, diese Mitt. **44**, 507 (1953).
- 120) *R. W. Richardson*, Nature **164**, 916 (1949).
- 121) *J. W. Ryznar*, in J. Alexander, Colloid Chem. **6**, 1113 (1946).
- 122) *O. Samuelson*, Diss., Stockholm, 1944.
- 123) *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Stockholm, New York, 1952.
- 123a) *B. Sansoni*, Angew. Chem. **66**, 330 (1954).
- 124) *U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer*, Z. Elektrochem. **57**, 216 (1953).
- 125) *R. Schlögl*, Z. Elektrochem. **57**, 195 (1953).
- 126) *R. Schlögl und F. Helfferich*, Z. Elektrochem. **56**, 644 (1952).
- 127) *J. Schubert*, Anal. Chem. **22**, 1359 (1950).
- 128) *E. Schütz*, diese Mitt. **44**, 213 (1953).
- 129) *L. G. Sillén*, Arkiv Kemi **2**, 499 (1950).
- 130) *E. Sjöström*, Trans. Chalmers Univ. Technol., Nr. 136, Gothenburg, 1953.
- 131) *A. Skogseid*, Diss., Oslo, 1948.
- 132) *B. A. Soldano und G. E. Boy*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6099, 6107 (1953).
- 133) *K. Sollner*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 177 (1953).
- 134) *H. Specker und H. Hartkamp*, Naturwiss. **40**, 410 (1953).
- 135) *K. S. Spiegler*, J. Elektrochem. Soc. **100**, 303 (1953).
- 136) *H. Staudinger und W. Heuer*, Ber. deut. chem. Ges. **67**, 1164 (1934).
- 137) *W. Stumm*, Diss., Univ., Zürich, 1952.
- 138) *S. L. S. Thomas*, ref. Chem. Eng. News **32**, 1897 (1954).
- 139) *H. S. Thompson*, J. Roy. Agr. Soc. Engl. **11**, 68 (1850).
- 140) *E. R. Tompkins*, Analyst **77**, 970 (1952).
- 141) *N. E. Topp*, Science Progr. **39**, 640 (1951).
- 142) *F. Turba*, Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie. Berlin, 1954.
- 143) *E. Ungerer*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk. **18**, 342 (1930); **23**, 353 (1932).
- 144) *A. P. Uanselov*, Soil Sci. **33**, 95 (1932).
- 145) *H. F. Walton*, J. Franklin Inst., **232**, 305 (1941).
- 146) *H. F. Walton*, J. Phys. Chem. **47**, 371 (1943).
- 147) *J. T. Way*, J. Roy. Agr. Soc. Engl. **11**, 313 (1850); **13**, 123 (1852); **15**, 499 (1855).
- 147a) *R. A. Wells*, Quart. Rev. (London) **7**, 307 (1953).
- 148) *R. M. Wheaton und W. C. Bauman*, Ind. Eng. Chem. **43**, 1088 (1951).
- 148a) *R. M. Wheaton und W. C. Bauman*, Ind. Eng. Chem. **45**, 228 (1953).
- 149) *G. Wiegner*, J. Landw. **60**, 111, 197 (1912).
- 150) *G. Wiegner*, Trans. 3rd Internat. Congr. Soil Sci. **3**, 5 (1936).
- 151) *L. Wiklander*, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden **14**, 1 (1946).
- 152) *L. Wiklander*, Acta Agr. Scand. **1**, 190 (1951).
- 153) *L. Wiklander und E. Nilsson*, J. Colloid Sci. **9**, 223 (1954).
- 154) *M. R. J. Wyllie*, J. Phys. Chem. **58**, 67, 73 (1954).
- 155) *M. R. J. Wyllie und H. W. Patnode*, J. Phys. Chem. **54**, 204 (1950).

- 156) J. A. Zeegers, Chem. Eng. Sci. **2**, 74 (1953).
- 157) Angew. Chem. **66**, 274 (1954).
- 158) Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 61 (1953).
- 159) Discussions Faraday Soc. **7** (1949).
- 160) Handb. Bodenkunde **8**, 183 (1931); 1. Erg. 288 (1939).
- 161) Ind. Eng. Chem. **41**, 447 (1949).
- 162) J. Am. Chem. Soc. **69**, 2769 (1947).
- 163) J. Phys. Chem. **56**, 92 (1952).
- 164) Z. Elektrochem. **57**, 145 (1953).

Diskussion zu dem Vortrag von H. Deuel über Ionenaustauscher

Frage Gisiger: Warum werden die Ionenaustauschharze meist in Form von Kügelchen verwendet? Hängt dies mit ihrer chemischen Wirksamkeit oder mit der Technik der Herstellung zusammen?

Antwort: Die Kugelform hat verschiedene Vorteile. Zunächst ermöglichen kugelförmige Partikeln einheitlicher Grösse bei wissenschaftlichen Untersuchungen (besonders bei kinetischen Studien) eine rechnerische Auswertung der Resultate. Ferner sind die Abreibung und damit die Substanzverluste an Harz bei Kugelform der Partikeln am geringsten. Dies ist für die technische Anwendung, bei der die Harze sehr oft gebraucht und regeneriert werden müssen, sehr wichtig. — Die kugelförmigen Ionenaustauscher-Partikeln werden heute direkt und grosstechnisch durch Emulsionspolymerisation gewonnen.

Frage Staub: Eignet sich der Ionenaustausch zur Entfernung von Phosphationen aus Wasser? Dies wäre zur Bekämpfung der Eutrophie eines Gewässers von Interesse.

Antwort: Im Prinzip ist es durchaus möglich, mit Hilfe von Anionenaustauschern Phosphationen zu entfernen. Es wäre jedoch die Rentabilität zu prüfen; sie erscheint mir zweifelhaft. — Phosphationen werden auch von den billigen Tonmineralien fixiert. Vielleicht wären sie ökonomisch eher brauchbar; Tonmineralien fixieren jedoch Nitrationen nicht. — In USA sind Tonmineralien zur Unschädlichmachung radioaktiver Ionen vorgeschlagen worden. Nach Adsorption der radioaktiven Ionen wird der Ton geblüht, und die schädlichen Ionen sind dann nicht mehr austauschbar.

Frage Staub: Wie steht es mit Erschöpfung und Regenerierung von Ionenaustauschern im technischen Masstab?

Antwort: Die Erfahrung zeigt, dass Ionenaustauscher bei sachgemässer Behandlung und Regenerierung viele hundert Male verwendet werden können. Sehr stabil sind die Harze auf Polystyrolbasis. Die Stabilität mancher Anionenaustauscher und Entfärbungsharze lässt noch zu erwünschen übrig.

Frage Escher: Weiss man etwas über die Wärmetönung beim Ionenaustausch?

Antwort: Wenn es sich wirklich um einen reinen Ionenaustausch (z.B. zwischen Alkaliionen) handelt, ist die Wärmetönung gering. Die Gleichgewichte erweisen sich dann meist auch als wenig temperaturabhängig. Höhere Wärmetönungen sind zu beobachten, wenn die Ionen teils auch durch koordinative und kovalente Bindungen fixiert sind. Dann sind auch beim Austausch starke Quellung oder Entquellung des Harzes festzustellen. Es war leider keine Zeit, auf die physikalische Chemie des Ionenaustausches einzugehen.

Bemerkung Urech: Die Herstellung von «destilliertem» Wasser mit Ionenaustauschern hat sich sehr gut bewährt. Der Ionenaustauscher hat sich trotz sehr häufiger Verwendung bisher nicht verändert. Mit der kleinen verwendeten Anlage können zwischen zwei Regenerierungen bis zu 600 Liter entionisiertes Wasser gewonnen werden.

Frage Schetty: Wäre es nicht zweckmässig, genau eingestellte NaOH mit Hilfe von Anionenaustauschern je nach Bedarf aus einer genau eingestellten NaCl-Lösung herzustellen?

Antwort: Das ist eine gute Idee. Ich glaube, diese Anwendung ist bereits irgendwo in der Literatur beschrieben. — Mit einem stark basischen Anionenaustauscher in der OH-Form lassen sich aus einer NaOH-Lösung die Karbonationen leicht entfernen.

Frage X.: Durch Ionenaustauscher können in die Lösung unerwünschte Verbindungen (Farb-, Geruchstoffe usw.) kommen.

Antwort: Es ist wichtig, neue Austauscher vor Gebrauch gründlich zu reinigen (einige Male beladen und regenerieren, gründlich mit Wasser und ev. organischen Lösungsmitteln waschen). Dies gilt besonders bei ihrer Anwendung zur Herstellung pharmazeutischer Präparate. Die Harze enthalten oft noch unpolymersiertes Material usw. Gegenüber Oxydationsmitteln sind viele Harze wenig resistent.

Frage Schmal: Die Frage der Verwendung von Ionenaustauschern zur Aufbereitung von Rohwässern für Kesselspeisezwecke ist nicht neu. Der Sprechende hat bereits im Jahre 1943 über dieses Kapitel einen Vortrag gehalten. Leider verliefen die auf Grund dieses Vortrags durchgeführten Praxisversuche nicht ganz störungsfrei. Durch die dabei frei werdende Kohlensäure sowie durch die für die Regenerierung der Austauscher benötigte Mineralsäure sind in den Anlagen starke Korrosionen aufgetreten, die zu kostspieligen Reparaturen Anlass gaben. Man hat natürlich in den letzten Jahren auf diesem Gebiete viele Erfahrungen gesammelt, doch ist der Entkohlensäuerung solcher aufbereiteter Wässer grösste Aufmerksamkeit zu schenken.

Antwort: Diese Probleme sind heute wohl dank der modernen Harze und Ionenaustausch-Anlagen weitgehend gelöst. — Herrn Dr. Schmal als Brauereifachmann interessiert vielleicht, dass man mit Hilfe von Ionenaustauschern Zürcher in Pilsner Wasser verwandeln kann. Eine Vorreinigung der Harze dürfte bei ihrer Verwendung in der Brauerei wohl unnötig sein!

Dr. J. Deshusses, Genève:

Dosage colorimétrique de l'acide para-oxybenzoïque et de ses esters

L'identification des substances chimiques autorisées par l'Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires pour conserver certains aliments n'offre aucune difficulté. Le Manuel suisse des denrées alimentaires indique en effet les méthodes propres à caractériser l'anhydride sulfureux, les acides formique et benzoïque, les esters de l'acide para-oxybenzoïque etc.

Mais il ne suffit pas d'identifier un agent conservateur, il faut aussi le doser car l'Ordonnance précitée fixe pour chacun des agents conservateurs la quantité maximum qui peut être incorporée à un aliment.

Le Manuel ne signalant aucune méthode pour le dosage des esters de l'acide para-oxybenzoïque, nous avons tenté de combler cette lacune en établissant une méthode de dosage colorimétrique de ces esters.

La littérature signale diverses méthodes de dosage mais aucune de ces méthodes n'est devenue d'un usage courant dans les laboratoires. La plus ancienne est celle de *Sabalitschka*¹⁾, elle est fondée sur la coloration rouge que le réactif de *Millon* développe en présence d'acide para-oxybenzoïque. Le principe de cette méthode a été repris par *Hostettler*²⁾ en 1933, par *Edwards, Nanji et Hassan*³⁾ en 1937, par *Diemair, Riffart et Schmelck*⁴⁾ en 1938, enfin par *Johnson*⁵⁾ en 1946.

D'autres techniques que la colorimétrie peuvent être utilisées pour le dosage de ces esters. *Guillaume et Mehl*⁶⁾ ont mis au point un dosage gravimétrique en transformant l'acide ou ses esters en un composé insoluble qui est pesé, le rouge de *Lauteman* et ont appliqué la bromométrie au dosage de ces esters, méthode qui avait déjà été proposée par *Reimer*⁷⁾.

Sur quelle méthode devait se porter notre choix ? Bien que *Guillaume et Mehl* accordent dans les conclusions de leur mémoire plus de confiance au dosage pondéral et au titrage volumétrique qu'au dosage colorimétrique, nous avons délibérément écarté la bromométrie car nous savions par expérience que si la bromométrie est une méthode précise et sensible, elle exige une purification minutieuse du produit à doser pour que le dosage ne soit pas perturbé par des impuretés. Il restait à faire un choix entre la méthode gravimétrique proposée par *Guillaume et Mehl* et une méthode colorimétrique. Cette dernière méthode, mieux que la gravimétrie nous a paru être la méthode de choix à condition d'abandonner le réactif de *Millon*. Nous avons donc utilisé la para-nitraniline diazotée, réactif dont se sont servis *Duncan et Dustman* pour le dosage de la coumarine.

Solutions

Solution de para-nitraniline: Dissoudre 3,5 g de p-nitraniline dans 5 ml d'eau distillée puis ajouter 45 ml d'acide chlorhydrique à 37 %. Porter le volume à 500 ml avec de l'eau distillée.

Solution de nitrite de sodium à 5 %

Solution de borax à 4 %

Solution d'acide p-oxybenzoïque: Dissoudre 100 mg d'acide p-oxybenzoïque puriss., séché sur acide sulfurique dans le vide, dans 2 ml de soude caustique N. Ajouter 50 ml d'eau et rendre la solution légèrement acide avec de l'acide sulfurique N. Neutraliser l'excès d'acide avec du bicarbonate de sodium. Porter le volume à 500 ml avec de l'eau distillée.

Diazotation de la para-nitraniline. Verser dans un ballon de 100 ml, 9 ml de la solution de para-nitraniline puis 9 ml de la solution de nitrite de sodium, agiter et refroidir la solution dans de la glace pendant 5 minutes. Ajouter alors 36 ml de la solution de nitrite de sodium. Porter le volume à 100 ml, refroidir la solution dans de la glace pendant 15 minutes.

Ce réactif est donc trois fois plus concentré que celui de *Duncan* et *Dustman*.

Etablissement de la courbe de référence. Dans une série de ballons jaugés de 500 ml, introduire successivement 5 - 10 - 15 - 20 ml de la solution d'acide p-oxybenzoïque. Ajouter 20 ml de la solution de borax et 400 ml d'eau. Introduire enfin 10 ml de la solution de diazo. Agiter laisser reposer 15 minutes et compléter à 500 ml. Nous avons utilisé pour nos lectures le photomètre Pulfrich, cuves de 5 ou de 2,5 mm selon les cas, filtre S 47.

Extraction des esters de l'acide p-oxybenzoïque. Verser dans un entonnoir à séparation 25, 50 ou 100 ml de jus de fruit selon la quantité présumée d'ester que le jus peut contenir, puis un volume d'éther égal à celui du jus de fruit. Agiter quelques minutes, laisser se séparer les deux couches et decanter l'éther dans un erlenmeyer. Répéter deux fois cette opération. Distiller prudemment l'éther sur un bain-marie. Arrêter la distillation lorsqu'il ne reste plus dans l'erlenmeyer que 2 ou 3 ml d'éther. Chasser l'éther par insufflation d'air.

Purification de l'extrait. L'extrait éthéré des jus de pomme et de raisin contient des impuretés, vraisemblablement des tannoïdes, qui donnent une faible coloration avec la p-nitraniline diazotée. Il faut donc soumettre l'extrait à une purification par passage de la solution alcoolique des esters à travers une colonne d'alumine (alumine pour chromatographie, standardisée selon *Brockmann*). Nous utilisons le dispositif usuel pour la chromatographie, le tube de verre a une hauteur de 17 cm et un diamètre interne de 1 cm, hauteur de la colonne d'alumine: 14 cm.

Dissoudre l'extrait étheré dans 10 ml d'alcool à 96° et faire passer la solution alcoolique à travers la colonne d'alumine selon la technique usuelle de la chromatographie. L'erlenmeyer et la colonne d'alumine sont lavés ensuite avec 40 ml d'alcool, par portions de 10 ml.

L'alcool est recueilli dans un ballon de 100 ml. Evaporer l'alcool sur un bain-marie en prenant la précaution d'arrêter l'évaporation lorsqu'il reste dans le ballon 1 à 2 ml d'alcool. Ajouter 10 ml de (NaOH N) et saponifier les esters pendant 2 heures à l'ébullition en munissant le ballon d'un réfrigérant ascendant. Laisser refroidir la solution, ajouter 11 ml d'acide sulfurique N puis saturer l'excès d'acide avec du bicarbonate de sodium. Diluer la solution à 100 ml ou 200 ml selon la quantité d'ester à doser. Prendre une partie aliquote de la solution (contenant 1 à 3 mg d'acide para-oxybenzoïque) qu'on introduit dans un ballon de 500 ml et procéder ensuite comme il est indiqué plus haut pour l'établissement de la courbe en référence. Calculer à partir de la quantité d'acide para-oxybenzoïque trouvé la quantité correspondante d'ester méthylique.

Résultats

Nous donnons ci-dessous quelques résultats que nous avons obtenus avec des jus de pomme et de raisin. Nous étendons actuellement nos recherches aux jus de pamplemousse, de citron et d'orange ainsi qu'aux vins, ce qui permettra de mieux fixer la précision de la méthode.

A. Jus de pomme

additionné de 0,400 g de para-oxybenzoate de méthyle par litre

Volume de jus ml	Ester dans la prise mg	Ester dosé mg	p-oxybenzoate de méthyle ‰
100	40	40,68	0,407
100	40	40,45	0,404
100	40	39,10	0,391
50	20	19,90	0,398
50	20	20,34	0,407
50	20	19,44	0,389
25	10	9,04	0,361
25	10	9,20	0,368
25	10	9,04	0,361

B. Jus de raisin

additionné de 0,400 g de para-oxybenzoate de méthyle par litre

Volume de jus ml	Ester dans la prise mg	Ester dosé mg	p-oxybenzoate de méthyle 0/00
100	40	37,06	0,370
100	40	38,42	0,384
100	40	38,19	0,382
50	20	18,98	0,379
50	20	18,76	0,375
50	20	18,76	0,375
50	20	18,89	0,378
50	20	18,98	0,379
50	20	18,18	0,363
50	20	18,53	0,371
50	20	19,40	0,388
50	20	19,09	0,382
25	10	9,20	0,368
25	10	9,04	0,361
25	10	9,04	0,361
25	10	9,72	0,389
25	10	8,93	0,357

Résumé

Les auteurs exposent brièvement la méthode colorimétrique qu'ils ont mis au point pour doser l'acide para-oxybenzoïque et ses esters.

Elle consiste à copuler l'acide para-oxybenzoïque avec la diazoparanitraniline. Le mode opératoire pour extraire les esters de l'acide para-oxybenzoïque des jus de fruits, pour purifier les esters par chromatographie et doser colorimétriquement ces esters est décrit.

Littérature

- ¹⁾ *Sabalitschka*, *Mikrochemica Acta* **2**, III (1937).
- ²⁾ *Hostettler*, *ces Travaux* **24**, 247 (1933).
- ³⁾ *Edwards, Nanji et Hassan*, *Analyst* **62**, 178 (1937).
- ⁴⁾ *Diemair, Riffart et Schmelck*, *Mikrochemie* **25**, 247 (1938).
- ⁵⁾ *Johnson*, *Analyst* **71**, 77 (1946).
- ⁶⁾ *Guillaume et Mehl*, *Ann. Fals.* **44**, 372 (1951); id. **45**, 272 (1952).
- ⁷⁾ *Reimer*, *Zeit. Anal. Chem.* **122**, 404 (1941).
- ⁸⁾ *Duncan et Dustman*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 416 (1938).

Reinigung acroleinhaltiger Branntweine durch Destillation und Rektifikation

A. Darlegung des Problems

1.

Das Problem des Acroleinvorkommens in Kernobstbranntweinen ist im Grunde genommen kein neues, denn der stechende Geruch des Acroleins ist in gewissen Kernobstbranntweinen seit der Übernahme von Kernobstbranntwein durch die Alkoholverwaltung (d.h. ab 1932) bekannt. Es handelte sich aber nicht um eine allgemeine Erscheinung, sondern stets nur um vereinzelte Fälle. Aus der Literatur ist bekannt, dass gewisse Weine und Obstsäfte Acrolein aufweisen. In seiner ganzen Schärfe zeigte sich das Problem des Acroleins in Kernobstbranntweinen erst in den letzten 3 Brennkampagnen. Das Problem des Acroleins ist hygienischer, technischer und wirtschaftlicher Natur.

Acrolein darf des Geruchs und der Wirkung auf den Organismus wegen in Branntweinen nicht (oder höchstens nur in Spuren) vorhanden sein. Der Bundesratsbeschluss vom 14. 4. 44 über die Anforderungen, denen der von den ablieferungspflichtigen Kernobstbrennereien an die Alkoholverwaltung abzuliefernde Kernobstbranntwein genügen muss, lässt mit Recht keine fremdartigen Verunreinigungen zu.

In wirtschaftlicher Hinsicht genügt erwähnt zu werden, dass von 1,2 Millionen Liter Kernobstbranntwein 100 %, die im Frühjahr 1954 in der Rektifikationsanstalt in Delsberg rektifiziert wurden, rund 600 000 Liter acroleinhaltig und daher nicht zu Trinkzwecken verwendbar waren.

Vom technischen Standpunkt aus drängten sich die zwei Fragen auf

- wie der acroleinhaltige Branntwein unmittelbar zu verwerten sei und
- welche Massnahmen grundsätzlich zu treffen sind:
 - = um bei der Gärung die Bildung von Acrolein zu vermeiden oder mindestens stark herabzusetzen,
 - = und wenn die Bildung des Acroleins nicht unter allen Umständen und in jedem Betrieb verhindert werden könnte, welche technischen Mittel zu empfehlen sind, um einen Branntwein herzustellen, der den Anforderungen des Bundesratsbeschlusses entspricht.

2.

Das Gesamtproblem wurde in seiner Vielseitigkeit von der Eidg. Versuchsanstalt in Wädenswil (biologisch), vom Obstverband Zug und von der Alkoholverwaltung (in destillier-technischer Hinsicht) behandelt. Um Branntweine her-

zustellen, welche mit Bezug auf Acrolein den Anforderungen entsprechen, stehen uns verschiedene Wege offen.

Ein Weg ist die Entfernung des Acroleins durch *die Destillation mittels der Schlusskolonne* an Mostdestillierapparaten.

Ein anderer Weg ist, zu versuchen, die Bildung von Acrolein bei der Gärung zu verhindern, und zwar durch reine Gärung mit Hefe und eventuell schwefliger Säure. Dies ist zweifelsohne das radikalste Mittel. Bei diesem Verfahren ist immerhin zu beachten, dass der vergorene Most neutralisiert werden muss, da im Branntwein weder SO_2 noch dessen oxydiertes Produkt (H_2SO_4) vorhanden sein darf. Eine Behandlung nach dem Ionenaustauschverfahren ³⁾ bedarf noch der Versuche, da nicht nur SO_2 , sondern auch dem Branntwein unentbehrliche Stoffe abgesondert werden können. Man könnte damit ein Produkt erzeugen, das weder Spirit noch Branntwein ist, das also im Grunde genommen den Anforderungen nicht entspricht.

Es ist Sache der Mostereien und Brennereien, das Verfahren auszuwählen. Massgebend werden die technischen Einrichtungen und die Wirtschaftlichkeit der Verfahren sein. Wir werden hier über die Herstellung eines acroleinfreien (oder nahezu freien) Kernobstbranntweins aus stark acroleinhaltigen Brennobst-säften und über die Reinigung acroleinhaltigen Kernobstbranntweins berichten.

3.

Vorbedingung für die Lösung des Problems war, dass man über eine spezifische und empfindliche analytische Nachweismethode verfügt. Die aus der Literatur bekannten Reaktionen sind entweder nicht spezifisch oder für unsere Zwecke nicht genügend empfindlich. Eine neue Methode, die von Herrn Professor Dr. L. Rosenthaler und G. Vegezzi eingeführt wurde, gestattet Nachweis und Bestimmung des Acroleins noch in der Grössenordnung von 10^{-7} ($= 0,1 \gamma$) in $2,5 \text{ cm}^3$ Flüssigkeit (mikrochemische Reaktion) ¹⁾.

B. Gehalt an Acrolein in Kernobstbranntweinen, Veränderungen des Acroleingehaltes bei der Lagerung

1.

Es ist bekannt, dass Acrolein in Branntweinen durch Einwirkung von spezifischen Bakterien ²⁾ und durch deformierte Hefe gebildet wird. Acrolein kann auch ohne alkoholische Gärung durch Bakterien entstehen ⁴⁾. Es ist auch nur in Branntweinen enthalten, in deren Gärgut die Erzeuger günstige Lebensbedingungen finden. Aus diesem Grunde gehört Acrolein nicht zu den «alkoholischen», sondern zu den «fremdartigen» Verunreinigungen. Anlässlich der Übernahme von Kernobstbranntweinen aus Mostbrennereien sind zahlreiche Muster erhoben und auf Acrolein analytisch untersucht worden. Es wurden ferner sämtliche Behälter der Alkoholverwaltung (etwa 50 Behälter à je rund 500 hl) untersucht.

Nachstehend werden einige Zahlen erwähnt über Maximal- und Minimalgehalt an Acrolein, Aldehyden und Methylalkohol in an die Alkoholverwaltung in der Brennkampagne 1953—1954 abgelieferten acroleinhaltigen Kernobstbranntweinen (abnormale Fälle sind weggelassen worden).

*Tabelle 1 *)*

Nr.	Gradstärke		Aldehyde	Ester	CH ₃ OH	Acrolein	
	Gew. ‰	Vol. ‰					
1	50,0	57,8	0,3	0,8	1	0,001	Minimalzahlen
2	84,0	88,7	2,75	9,7	5	0,025 (0,1)	Maximalzahlen

Es geht daraus hervor, dass die Qualitäten der abgelieferten Mostbranntweine *stark* voneinander abweichen.

2.

Da Acrolein ein ungesättigter, unbeständiger Aldehyd ist und Tendenz zur Polymerisierung zeigt, so wäre anzunehmen, dass bei längerer Lagerung eine Änderung im Acroleingehalt der Branntweine eintritt. Aus diesem Grunde ist der Acroleingehalt der Behälter der Alkoholverwaltung periodisch bestimmt worden. Die Ergebnisse sind kurz zusammengefasst folgende:

- a) Bei den Kernobstbranntweinen aus der Brennkampagne 1952/53 ist in einer Anzahl Behälter eine Verminderung im Acroleingehalt nachgewiesen worden. In einzelnen Behältern war sogar der stechende Geruch nahezu vollständig verschwunden.
- b) Bei den Kernobstbranntweinen der Brennkampagne 1953/54 (hier konnte der Acroleingehalt mittels der neuen Bestimmungsmethode bestimmt werden) ist der Gehalt im allgemeinen bei einer Lagerzeit bis 6 Monate nicht zurückgegangen. Diese Haltbarkeit des Acroleins ist auf die Gegenwart von Stabilisatoren in den Branntweinen (z.B. Acetaldehyd) und, wie wir später nachweisen konnten, auf den Umstand zurückzuführen, dass Acrolein in Branntweinen in freiem und in gebundenem oder polymerisiertem Zustand enthalten ist.

*) Der Gehalt an alkoholischen Verunreinigungen und an Acrolein wird gemäss Lebensmittelbuch angegeben: für Aldehyde, Acrolein, Methylalkohol in Vol.‰, Säure und Ester in g/l, auf alcool absolutus berechnet.

C. Herstellung von acroleinfreien Kernobstbranntweinen aus acroleinhaltigen Obstsäften

1. *Wie verhält sich Acrolein bei der Destillation und Rektifikation?*

Obschon der Siedepunkt von Acrolein 52,5° C beträgt, so ist nicht ohne weiteres anzunehmen, dass Acrolein mit dem Vorlauf abzutrennen ist, denn bei der Rektifikation spielen andere Momente, u.a. auch der Rektifikationsquotient mit. Da uns über diesen Rektifikationsquotienten keine Angaben zur Verfügung standen und der Dringlichkeit wegen (man musste die 600 000 Liter acroleinhaltigen Branntwein verwerten) keine Möglichkeit vorhanden war, über diese interessante Frage die nötigen Versuche anzustellen, so entschlossen wir uns zur Herstellung von acroleinfreien Kernobstbranntweinen für die Destillations- und Rektifikationsmethoden, die wir für die Absonderung von Methylalkohol aus Weintresterbranntwein angewendet hatten⁴⁾. Vorversuche hatten gezeigt, dass es nicht immer möglich ist, durch Rektifikation Acrolein vollständig abzusondern. Auch durch richtig konstruierte Mostdestillierapparate (mit Aldehydabscheidern) ist es nicht möglich gewesen, Acrolein in genügender Menge abzutrennen. Bei diesen Vorversuchen hat es sich ferner herausgestellt, dass sich wohl Acrolein ähnlich dem Methylalkohol verhält; es tauchen aber Fragen auf, die nicht mit der Destillation mittels einer einfachen Mostdestillierkolonne, sondern erst durch die komplizierteren Rektifikationskolonnen gelöst werden konnten. Die Probleme, die sich nun stellten, waren folgende:

- Absonderung genügender Mengen Acrolein (und damit anderer Verunreinigungen, die sich bei der Destillation-Rektifikation ähnlich dem Acrolein verhalten), unter Wahrung in qualitativer und grösstenteils in quantitativer Hinsicht der feinen, aber schwachen Bouquetstoffe des Mostbranntweins. Dabei ist nicht zu übersehen, dass das Verfahren für die Praxis technisch einfach und wirtschaftlich tragbar sein muss.
- Es wurden Versuche mit der vervollkommenen 3-Kesselbrennerei und mit einem abgeänderten Mostdestillierapparat durchgeführt.

2. *Ergebnis der Versuche mit einer vervollkommenen 3-Kesselbrennerei*⁵⁾⁷⁾

Es sind zwei Versuchsreihen angestellt worden.

Die erste Reihe bezieht sich auf die Herstellung von acroleinfreien Kernobstbranntweinen aus acroleinhaltigen Obstsäften und die andere Reihe auf die Reinigung von acroleinhaltigen Kernobstbranntweinen.

Die Destillationen erfolgten — zu Vergleichszwecken — einerseits mit einer vervollkommenen 3-Kesselbrennerei und andererseits mit einer gewöhnlichen 3-Kesselbrennerei. Abgetrennt wurden 5—6 % Vorlauf (auf die Gesamtmenge

Branntwein berechnet). Die Bedingungen wurden gleich gehalten. Der Mostbranntwein aus der Mostkolonne wurde pasteurisiert, also im flüssigen Zustande aus einem der obersten Böden der Kolonne abgenommen.

- a) *Destillation von acroleinhaltigem Most.* Qualität des Mostes: Der Most war ziemlich sauer, stark acroleinhaltig und zu Trinkzwecken ungeeignet. Alkoholgehalt des Mostes 6,5 VVol.%. Der Gehalt an Acrolein und an Aldehyden (Acetaldehyd) in den erhaltenen Branntweinen geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Tabelle 2

Nr.	Bezeichnung	Gradstärke		Aldehyde	Acrolein
		Gew. %	Vol. %		
3	Gewöhnliche 3-Kesselbrennerei	65,3 und darüber	72,7	0,4 bis 1,0	0,01 bis 0,025
4	Abgetrennter Vorlauf	70 bis 85	76,9 bis 89,5	0,3 bis 1,0	0,01 bis 0,05
5	Vervollkommnete 3-Kesselbrennerei	63,3 bis 74,0	70,8 bis 80,4	0,08	10^{-7} bis 0,001
6	Abgetrennter Vorlauf	89,7 bis 92,1	93,0 bis 94,8	3,5	0,01 bis 0,05

Schlussfolgerungen

- Der mit einer gewöhnlichen 3-Kesselbrennerei aus acroleinhaltigen Säften erzeugte Mostbranntwein *weist grössere Mengen von Acrolein auf*;
 - die vervollkommnete 3-Kesselbrennerei erlaubt einen Kernobstbranntwein herzustellen, in welchem die organoleptischen Eigenschaften erhalten, die alkoholischen Verunreinigungen stark herabgesetzt sind und *Acrolein praktisch nicht mehr vorhanden ist*.
- b) *Reinigung von acroleinhaltigem Kernobstbranntwein.* Nachstehend die Analysenresultate der erhaltenen Branntweine.

Tabelle 3

Nr.	Bezeichnung	Gradstärke		Acet- aldehyde	Acrolein
		Gew. ‰	Vol. ‰		
7	Mostbranntwein	72,2	78,8	0,6	0,01
8	Vervollkommnete 3-Kesselbrennerei	62,0 bis 66,0	69,6 bis 73,3	0,06 bis 0,1	0,001 bis <0,002
9	Vorlauf	91,2 bis 91,8	94,1 bis 94,6	5,0 bis 8,0	>0,1
10	Gewöhnliche 3-Kesselbrennerei	62,0 bis 69,0	69,6 bis 76,0	0,4	0,005 bis 0,01

Schlussfolgerungen

- Mit einer gewöhnlichen 3-Kesselbrennerei konnte Acrolein *nicht* genügend abgesondert werden;
- mit der vervollkommenen 3-Kesselbrennerei konnte *der acroleinhaltige Branntwein gereinigt werden*. Bei diesen Versuchen ist festgestellt worden, dass (entsprechend Beobachtungen, die wir bei der Herstellung von Feinsprit aus Kernobstbranntwein und aus Kernobstspiritus machten) es leichter ist, acroleinfreien Kernobstbranntwein direkt aus acroleinhaltigem Most herzustellen, als acroleinhaltigen Branntwein zu reinigen. Es ist anzunehmen, dass bei der Herstellung von Kernobstbranntwein Verbindungen entstehen, die dann schwerer abzutrennen sind.

3. Herstellung von Mostbranntwein mittels einer vervollkommenen Mostbrennerei

Die Herstellung von Mostbranntwein aus vergorenen Obstsäften erfolgt fast ausschliesslich im kontinuierlichen Verfahren mittels sogenannter Mostdestillierapparate. Aus diesem Grunde und um uns an die bestehende praktische Destillationsmethode zu halten, führten wir Versuche im Dauerbetrieb in einer Mostbrennerei der Zentralschweiz durch.

Der Aufbau des verwendeten Mostdestillierapparates geht aus der Abbildung auf Seite 48 hervor, wozu zu bemerken ist, dass die Schlusskolonne S nicht zum «normalen» Mostdestillierapparat gehört. Ein normaler Mostdestillierapparat besteht aus einer Maischekolonne und einer Verstärkungs-
kolonne (welche übereinander- oder untereinandergestellt werden können; wir ziehen die übereinanderstehende Kolonne vor), ausserdem aus einem Dephlegmator, einem Aldehydabscheider und einem Kühler, neben dem Zubehör (Vor-

wärmer, Messinstrumenten usw.). Apparate, welche diese Hauptbestandteile nicht einschliessen, sind zur Mostdestillation weder technisch noch wirtschaftlich geeignet.

Vorversuche mit einer Mostdestillierkolonne haben (in Übereinstimmung mit den Versuchen, welche mittels der vervollkommeneten 3-Kesselbrennerei durchgeführt wurden) gezeigt, dass mit einem normalen kontinuierlichen Destillierapparat aus *normalen* Säften Branntweine hergestellt werden können, welche den Anforderungen entsprechen. Da wo aber der Acroleingehalt und andere Verunreinigungen ein gewisses Minimum überschreitet, ist der Aldehydabscheider technisch nicht mehr in der Lage, das Acrolein zu konzentrieren und auszuscheiden. In diesem Falle ist eine Vervollkommnung der Apparatur nötig. Gestützt auf die Erfahrungen mit der vervollkommeneten 3-Kesselbrennerei entschlossen wir uns, *die normale Mostdestillierapparatur mit einer Schlusskolonne zu vervollständigen.*

Prinzip: Es werden die Prinzipien der Arbeitsteilung und der Differenzialreinigung bei der fraktionierten Destillation und Rektifikation angewendet.

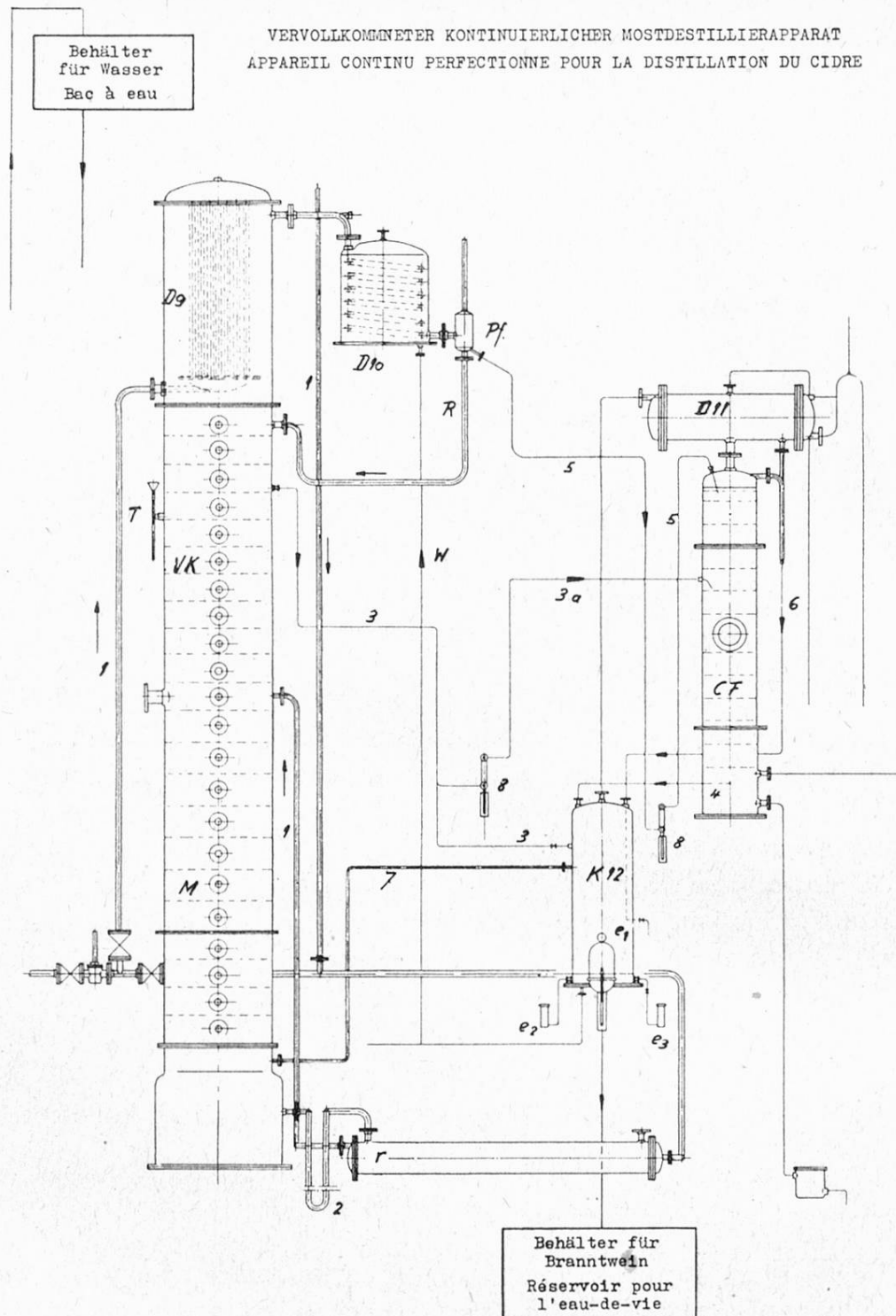
Konstruktion des Apparates: Ein «normaler» kontinuierlicher Destillierapparat mit Aldehydabscheider wird mit einer Schlusskolonne mit Dephlegmator und Kühler vervollständigt. Die Kolonne ist spezieller Konstruktion (Einbauten, Oberfläche, Anzahl Böden, Abstand zwischen Böden, Kondensatoren und Regulierapparate usw.) und der Arbeit, die sie leisten muss, angepasst. Sie wird mit indirektem Dampf geheizt. Spezialleitungen und ein Hahnspiel, sowie Kontrollapparate gestatten die Überwachung der Apparatur. Heizung und Destillation werden in der Weise geregelt, dass Vor- und Mittellauf in gewünschten Mengen erhalten werden.

Das Verhältnis zwischen den Kolonnen kann auch anders sein, als im Plan angegeben; es muss aber genau berechnet werden, ansonst man mit Schwierigkeiten im Betrieb und Misserfolgen wirtschaftlicher und qualitativer Natur rechnen muss.

Der Aufbau des vervollkommeneten Mostdestillierapparates geht aus der nachstehenden Abbildung hervor.

Arbeitsmethode: Der Branntwein wird aus einem Boden der Verstärkungskolonne *flüssig* abgenommen und durch Rohr 3 und 3a zu einem geeigneten Boden im oberen Teil der Schlusskolonne geleitet. Hier findet eine teilweise Abtrennung und Konzentrierung statt: die Verunreinigungen (leichter flüchtige Bestandteile, dazu Acrolein) steigen in dampfförmigem Zustande (zum grössten Teil) von Boden zu Boden; der gereinigte Branntwein läuft gegensinnig in den untersten Teil der Kolonne, wo er durch Röhre 4 in einem besondern Kühler und zuletzt in die Vorlage fliesst. Der aus dem Aldehydabscheider der Verstärkungskolonne stammende Vorlauf 1 wird durch Röhre 5 in den obersten Teil der Schlusskolonne geleitet. Durch Kolonne und

VERVOLLKOMMNETER KONTINUIERLICHER MOSTDESTILLIERAPPARAT
APPAREIL CONTINU PERFECTIONNE POUR LA DISTILLATION DU CIDRE



Kondensatoren werden diese Vorlaufprodukte weiterkonzentriert und teilweise in sehr konzentriertem Zustande besonders abgesondert (Röhre 6 und Kühler K 12, welcher den Kühler für den Vorlauf enthält). Der Apparat ist so konstruiert, dass es möglich ist, Branntweine und Vorläufe gleichzeitig, wenn es angezeigt ist, sowohl aus der Verstärkungs- wie aus der Schlusskolonne zu entnehmen.

Arbeitsbedingungen. Die Dauerversuche sind unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

- Leistung des Apparates 20—25 Liter Mostbranntwein 100 % per Stunde;
- Vorlauf: es wurden je nach Qualität des Mostes 2—3 % (auf die gesamt erzeugte Menge Branntwein 100 % berechnet) abgetrennt;
- es wurden ausschliesslich acroleinhaltige Obstsäfte im Dauerbetrieb während über 2 Monaten destilliert;
- der Apparat ist von Apparateführern der Mostbrennerei betrieben worden, nachdem sie eingearbeitet worden sind. Auch den Störungen, die allerdings selten vorgekommen sind, ist Rechnung getragen worden;
- es sind mehrere hundert Mostbranntweinproben untersucht worden. Diese Muster sind durch einen Beamten der Alkoholverwaltung, und zwar von Zeit zu Zeit stundenweise während 24 bzw. 48 Stunden, oder von der Leitung der Brennerei aus Sammelgefässen erhoben worden.

Wir geben nachstehend eine Zusammenfassung der Resultate, die mit der vervollkommenen Mostdestillierapparatur erzielt wurden.

Tabelle 4

Nr.	Bezeichnung	Gradstärke		Aldehyde	Acrolein	Geruch und Geschmack
		Gew. %	Vol. %			
	Probe aus der <i>Mostkolonne</i>					
11	Maximum	84,4	89,0	0,15	0,01	stechend nach Acrolein und nach Mostbranntwein (unrein)
12	Minimum	67,4	74,6	0,05	0,0025	
13	Mittelwerte	77,4	83,3	0,08	0,01	
	Probe aus der <i>Schlusskolonne</i>					
						nach Mostbranntwein
14	Maximum	84,5	89,1	0,1	0,002	
15	Minimum	69,0	76,0	0,04	0	
16	Mittelwerte	77,0	83,0	0,05	< 0,001	
	Probe aus dem <i>Vorlauf</i> (der <i>Schlusskolonne</i>)					
						stark unangenehm nach Acrolein, Acetaldehyd und Ester
17	Maximum	93,0	95,4	6,0	0,5 (1,0)	
18	Minimum	88,5	92,1	1,0	0,1	
19	Mittelwerte	91,0	94,0	2,0	0,15	

Tabelle 5

Nr.	Bezeichnung	Gradstärke		Alde- hyde	Säure	Ester	Acro- lein	Bemerkungen
		Gew. %	Vol. %					
20	Proben aus der Mostkolonne	80,0	85,5	0,15	0,11	1,14	0,01	Mostkolonne. Branntweine pasteurisiert abgenommen aus einem normalen kont. Mostdestillierapparat mit Aldehydabscheider. Vorlaufabtrennung rund 5% von der Gesamtleistung. <i>Resultat:</i> der Branntwein entspricht den Anforderungen <i>nicht</i> . Er ist zu stark acroleinhaltig. Geruch stark stechend.
21	Mostkolonne	79,4	85,0	0,1	0,11	0,81	0,01	
22	Mostkolonne	79,4	85,0	0,08	0,11	0,95	0,0075	
23	Schlusskolonne	79,2	84,8	0,05	0,11	0,52	0	Derselbe Apparat, aber mit einer Schlusskolonne. <i>Resultat:</i> das Destillat ist entweder frei von Acrolein oder enthält davon nur erträgliche Konzentration. Geruch von Acrolein <i>nicht</i> wahrnehmbar. Der Branntwein entspricht den Anforderungen.
24	Schlusskolonne	82,0	87,1	0,08	0,08	0,49	10^{-7}	
25	Schlusskolonne	81,5	86,7	0,08	0,09	0,85	0,001	

Schlussfolgerungen

- Es geht aus den Tabellen hervor, dass die vervollkommnete Mostdestillierapparatur gestattet, aus acroleinhaltigen Obstsäften Branntweine herzustellen, welche den Anforderungen entsprechen. Die Minimalmengen von Acrolein, durchschnittlich unter 0,001 ‰, können zweifelsohne als Spuren betrachtet und vernachlässigt werden. Diese Spuren können übrigens chemisch nur dank der neuen Methode bestimmt werden;
- durch die Schlusskolonne ist es möglich, im Vorlauf bedeutende Mengen von Acrolein und anderen stechend riechenden Verunreinigungen in konzentriertem Zustande (in unserem Falle: Aldehyde bis 6 Vol.‰ und Acrolein bis 0,5 und 1,0 Vol.‰) abzuscheiden;
- wirtschaftlich ist der vervollkommnete Apparat tragbar, denn er gestattet einen geordneteren Betrieb (und damit Vermeidung von Verlustquellen) und gibt dem Brenner die Sicherheit, dass sein Erzeugnis den Anforderungen entspricht (Vermeidung von Nachreinigungen, Abzügen, Verlusten usw.). Dadurch kann der schwache Mehrverbrauch an Dampf leicht kompensiert werden;

- die abgeänderte Apparatur gestattet nicht nur Acrolein abzusondern, sondern im allgemeinen Branntweine herzustellen, welche den Anforderungen entsprechen.

D. Herstellung von Extrafeinsprit und Feinsprit aus acroleinhaltigen Mostbranntweinen

1. *Technisch-wirtschaftliche Aufgaben*

Für die unmittelbare Verwertung der 600 000 Liter acroleinhaltigen Mostbranntwein, die anfangs 1954 in den Behältern der Alkoholverwaltung lagerten, wurde die technisch-wirtschaftliche Aufgabe gestellt, aus dem Mostbranntwein die bestmögliche Spritqualität Extrafeinsprit oder mindestens Feinsprit herzustellen. In technischer Hinsicht verfügten wir nicht über genügende Erfahrungen für die *Rektifikation* von acroleinhaltigen Branntweinen. Nur in einzelnen Fällen früherer Rektifikationsperioden traten Schwierigkeiten wegen Acrolein auf. Auch standen uns, wie bemerkt, die nötigen Unterlagen über den Rektifikationsquotient und andere technische Daten des Acroleins nicht zur Verfügung.

Gleichzeitig mit der Herstellung von Extrafeinsprit und Feinsprit mussten demnach grossangelegte Versuche durchgeführt werden, gestützt auf Erfahrungen über die Abscheidung von Methylalkohol und von Fuselöl. Die Konstruktion des Rektifizierapparates (in Delsberg) ist in einer anderen Publikation erklärt worden ⁶⁾.

2.

Rektifiziert wurde Mostbranntwein von sehr verschiedener Qualität und mit verschiedenem Acroleingehalt (von 0,001, also von Spuren, bis 0,05 und mehr Vol.‰ Gehalt, der als hoch zu betrachten ist).

Vorversuche mit einem periodischen Rektifizierapparat (Inhalt der Rektifizierblase 24 000 Liter) mit und ohne Oxydationsmitteln führten zu acroleinfreien Spriten. Ausbeuten, Leistungen und Qualität waren aber nicht vollbefriedigend.

Diese Qualitätsunterschiede, die oft bei allen alkoholischen Verunreinigungen in Kernobstbranntweinen vorkommen, sind für die Führung des Apparates und demnach für die Qualität des zu erzeugenden Sprites sehr erschwerend, denn der Apparat erfordert dann nicht nur eine erhöhte Aufsicht, sondern er muss durch ständiges Eingreifen des Apparateführers ins Gleichgewicht erhalten werden.

Aus der Tabelle 6 geht das Verhalten des Acroleins in den verschiedenen Kolonnen und Kolonnenteilen hervor.

Tabelle 6

Qualität des Sprites in den verschiedenen Kolonnen und Kolonnenteilen

Nr.	Kolonne	Gradstärke		1. Versuch		2. Versuch	
		Gew. %	Vol. %	Aldehyde	Acrolein	Aldehyde	Acrolein
	Mostbranntwein	76,5	82,55	0,6	0,05	0,6	0,05
	<i>Vorlaufkolonne</i>						
26	oben	94,2	96,5	4,0	>0,5	3,0	0,1
27	unten	32,6	39,13			0,03	0,025
	<i>Rektifizierkolonne</i>						
28	oben	95,2	96,92	0,08	0,005	0,05	0,0075
29	Pasteurisierteil	94,8	96,65			0	Spuren
30	unten	8,4	10,43			0,02	vorhanden
	<i>Nachlaufkolonne</i>						
31	oben	94,5	96,45	0,025	0,1	Spuren	0,005
32	unten	0	0			0	0
33	<i>Fuselölvorlage</i>					zl. stark	<0,1
	<i>Spezialkolonne</i>						
34	oben	95,5	97,13	0,25	0,01	0,03	0,001
35	unten	95,2	96,92			0	0
	<i>Schlusskolonne</i>						
36	oben	95,4	97,06	<0,02	Spuren	0,06	<0,001
37	unten	94,4	96,4	0	Spuren	0	0
38	<i>Vorlage</i>						
	Feinsprit und Extra-Feinsprit	94,4	96,4	0	Spuren	0	0
				Mit Bezug auf Acrolein entspricht der Sprit den Anforderungen an Feinsprit nicht.		Sowohl mit Bezug auf Acrolein wie auf Acetaldehyd entspricht der Sprit den Anforderungen an Extra-Feinsprit.	

Schlussfolgerungen

- Aus obigen Analysenbefunden geht hervor, dass wenn Acrolein im Mostbranntwein ein gewisses Minimum überschreitet, es nicht nur im Vorlauf, sondern in sämtlichen Kolonnen oben und unten (mit Ausnahme der Schlusskolonne unten) nachzuweisen ist.
- Auffallend war, dass der Acroleingehalt des Fuselöles in verschiedenen Fällen grösser war als derjenige des Vorlaufs. Dies ist u.a. dadurch zu erklären, dass Mostbranntwein nicht nur freies Acrolein, sondern auch Verbindungen davon, wie Acetale, Alkoholate und Polymerisationsprodukte aufweist. Acrolein (Sdp. 52,5°) verhält sich bei der Rektifikation nur teilweise ähnlich dem Methylalkohol (Spd. 64°).
- Wenn der Apparat technisch, physikalisch und chemisch im Gleichgewicht ist, so ist es möglich, im Dauerbetrieb Feinsprit und Extrafeinsprit herzustellen, was zweifelsohne für eine gute Leistung des Apparates spricht.

3.

Die Feststellung, dass Acrolein – wenn der Rohstoff stark acroleinhaltig ist – in allen Kolonnen (mit Ausnahme der Schlusskolonne) nachzuweisen war, führte zur Einschaltung (wie es für die Rektifikation abnormer Rohstoffe der Fall ist) einer speziellen Kolonne und zu einem besonderen Verfahren. Dieses Verfahren bewährte sich technisch und wirtschaftlich. Die erzielten Resultate haben nämlich gezeigt, dass der Betrieb der Apparatur einfacher ist als die unter D 1 erwähnten Verfahren und dass die Erhöhung der Leistung den Mehrdampfverbrauch kompensiert.

Nachstehend einige Angaben über die mit dem angewendeten Verfahren erzielten Resultate.

Tabelle 7
Qualität des Sprites in den verschiedenen Kolonnen und Kolonnenteilen

Nr.	Kolonne	Gradstärke		Aldehyde	Acrolein
		Gew. ‰	Vol. ‰		
	Mostbranntwein	76,5	82,55	0,6	0,05
	<i>Vorlaufkolonne I</i>				
39	oben	95,5	97,1	4,0	>0,1
40	unten	93,8	96,0	0,15	0,0025
	<i>Vorlaufkolonne II</i>				
41	oben	94,2	96,3	1,2	0,01
	<i>Rektifizierkolonne</i>				
42	oben	95,3	97,0	0,08	0
43	Pasteurisierteil	94,5	96,5	0	0
	<i>Nachlaufkolonne</i>				
44	oben	93,1	95,5	0,06	<0,001
45	<i>Fuselölvorlage</i>	—	—	0,3	stark (<0,1)
	<i>Spezialkolonne</i>				
46	oben	95,6	97,2	0,3	0
47	unten	95,2	96,9	0-Spuren	0
	<i>Schlusskolonne</i>				
48	oben	95,4	97,1	0,02	0
49	unten	94,4	96,4	0-Spuren	0
50	<i>Vorlage</i>				
	Feinsprit und Extra-Feinsprit	94,4	96,4	0	0

Tabelle 8
Qualität des erhaltenen Extrafeinsprits (Nr. 51) und Feinsprits (Nr. 52)

Nr.	Gradstärke		Aldehyde	Säure	Ester	Methyl- alkohol	Fusel- reaktion	Ent- färbung	Acrolein	Geruch und Geschmack	Klassifi- kation
	Gew. ‰	Vol. ‰									
51	94,4 bis 95,0	96,4 bis 96,8	0	0,012	0,03	0	<i>hell- gelb</i>	30' bis 40' (und höher)	0	<i>rein neutral</i>	<i>Extra- fein- sprit</i>
Anforde- rungen *	94,2	96,25	höchstens 0,02	höchstens 0,018	höchstens 0,1	nicht nachweis- bar	hellgelb bis gelb	minde- stens 20'	0	rein neutral	
52	94,4 bis 95,0	96,4 bis 96,8	0 bis <0,02	0,012	0,03	0	<i>hell- gelb bis gelb</i>	30' bis 40'	0	<i>sehr schw. Nebengeruch und Bei- geschmack</i>	<i>Fein- sprit</i>
Anforde- rungen *	94,2	96,25	höchstens 0,04	höchstens 0,018	höchstens 0,1	nicht nachweis- bar	gelb br. gelb	minde- stens 15'	0	<i>sehr schw. Nebengeruch und Bei- geschmack</i>	

* gemäss Lebensmittelbuch

Schlussfolgerungen

- Acrolein ist in den Kolonnen der Vor- und Nachläufe und im Fuselöl nachzuweisen.
- In den Kolonnen, welche die Feinware enthalten, ist Acrolein *nicht* nachzuweisen.
- *Das Verfahren eignet sich technisch und wirtschaftlich für die Herstellung von Extrafeinsprit aus acroleinhaltigem Mostbranntwein.*
- Die Qualität des Extrafeinsprits ist eine höchste; der Extrafeinsprit enthält praktisch keine alkoholischen Verunreinigungen.

E. Allgemeine Schlussbetrachtungen

1. Es sind Verfahren ausgearbeitet worden, nach welchen aus acroleinhaltigem vergorenem Most und aus acroleinhaltigem Mostbranntwein acroleinfreier Mostbranntwein und Extrafein- und Feinsprit hergestellt werden können. Diese Verfahren sind technisch durchführbar und wirtschaftlich tragbar.
2. Acroleinfreier Mostbranntwein kann hergestellt werden:
mittels der vervollkommenen 3-Kesselbrennerei und
mittels der veränderten Mostbrennerei.
3. Die abgeänderte Apparatur gestattet nicht nur Acrolein abzusondern, sondern auch aus jedem Gärgut, das nicht grundsätzlich als verdorben abzuweisen ist, noch einen Branntwein herzustellen, der den Anforderungen entspricht.
4. Extrafeinsprit und Feinsprit können mittels einer Rektifikationsapparatur, wie derjenigen in der Rektifikationsanlage der Eidg. Alkoholverwaltung in Delsberg, hergestellt werden.
5. Acrolein gehört zu den «corps rebelles». Zu diesen «Rebellen» gehört auch der CH_3OH , der ebenfalls durch die 3 oben beschriebenen Verfahren zum Teil oder ganz abgesondert werden kann.
6. Da je nach Gärungsverfahren die Möglichkeit besteht, dass Branntweine Acrolein enthalten, so ist für den Gehalt der Branntweine an Acrolein eine Höchstzahl in der Grössenordnung von 0,0025 Vol.‰ aufzustellen.
7. Was die Qualität des Kernobstbranntweines, der von der Alkoholverwaltung in den Verkehr gebracht wird, anbelangt, so ist folgendes zu sagen:
Vor dem Inkrafttreten des neuen Alkoholgesetzes von 1932 war die Qualität des Kernobstbranntweines eine bedenkliche. Der Methylalkoholgehalt betrug 30—40 Vol.‰. Die Branntweine waren z.T. stark aldehyd- (bis 10 Vol.‰), ester- (bis 10 Vol.‰) und fuselölhaltig (bis 14 Vol.‰). Der Methylalkoholgehalt des von der Alkoholverwaltung *seit Jahren* in den Verkehr gebrachten

Kernobstbranntweines beträgt durchschnittlich 4 ‰ (Maximalzahl gemäss Lebensmittelbuch 15 ‰). Der Gehalt an Aldehyden, Estern und Fuselöl ist beträchtlich niedriger als die zulässigen Maximalzahlen des Bundesratsbeschlusses vom 14. 4. 44. *Es ist damit ein in hygienischer Hinsicht bedeutender Fortschritt erzielt worden.* Die Alkoholverwaltung bringt auch prinzipiell keine acroleinhaltige Ware in den Verkehr.

Literatur

- ¹⁾ L. Rosenthaler und G. Uegezzi, Nachweis und Bestimmung des Acroleins in alkoholischen Flüssigkeiten. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, München. **99**, 352 (1954).
- ²⁾ J. Tavernier et P. Jacquin, Les eaux-de-vie dites «piquantes» en cidrerie-distillerie. Industries agricoles et alimentaires 7 et 8 (1949).
- ³⁾ H. Rentschler und H. Tanner, Die Verwendung von Ionenaustauschern zur Behandlung fehlerhafter Branntweine. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **44**, 6 (1953).
- ⁴⁾ G. Wilharm und G. Holz, Beitrag zur Kenntnis des Acroleins in Obstbränden, Maischen und Mosten. Archiv für Mikrobiologie **15**, 403—413 (1951).
- ⁵⁾ G. Uegezzi, P. Haller, O. Wanger, Le problème de l'eau-de-vie de marc de raisin. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **42**, 4 (1951).
- ⁶⁾ G. Uegezzi, P. Haller, O. Wanger, Trois-six extrafin et fin produits à partir des déchets et des dérivés de fruits à pépins et d'autres matières premières cellulosiques. Exposé au «X Congreso internacional de industrias agricolas» Madrid 1954.
- ⁷⁾ G. Uegezzi, P. Haller, O. Wanger, Weintresterbranntwein-Problem. Schweizerische Zeitschrift für Obst- und Weinbau **60** (1951).

L'analyse du glucose industriel

Dans le fascicule 4 - Vol. 43 (1952) page 315 de «Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène», Monsieur J. Terrier a publié une étude fort intéressante sur «Le Glucose industriel et le dosage de ses constituants» ¹⁾.

J'ai étudié comparativement cette méthode d'analyse avec celle que j'emploie au Laboratoire Syndical des Chocolatiers et Confiseurs de France et je suis arrivé à la conclusion que la méthode faisant l'objet de cet exposé donne des résultats aussi exacts, tout en présentant l'avantage d'être plus rapide et plus constante.

Il est à remarquer que je ne sépare pas ce que Monsieur Terrier dénomme Dextrine I (soluble dans l'alcool méthylique à 95 %) et Dextrine II (insoluble dans l'alcool méthylique à 95 %), mais je pense que dans l'industrie le chiffre représentant le pourcentage des Dextrines totales est largement suffisant.

Principe

1. Le mélange des sucres réducteurs: glucose + maltose est dosé par le réactif de Luff-Schoorl, le résultat étant exprimé en glucose.
2. Les dextrines totales sont dosées après saccharification de 3 heures en opérant à l'ébullition en présence d'une concentration suffisante en HCl dté: 1,19. Le résultat exprimé en glucose et dont on retranche le résultat du mélange glucose + maltose, donne en le multipliant par le coefficient 0,9 la teneur en dextrines totales.
3. Les proportions respectives de glucose et de maltose peuvent être calculées à l'aide de la déviation polarimétrique du mélange glucose + maltose.

Cette déviation peut être obtenue en mesurant au polarimètre la déviation de la solution glucose + maltose + dextrine dont on retranche la déviation due aux dextrines et qui est calculée à partir de la teneur trouvée par voie chimique.

Soit: α_t la déviation lue au polarimètre sur la solution à 10 % avec un tube de 2 décimètres

p le poids en g de dextrines renfermé dans 100 ml de solution à 10 %
en prenant comme pouvoir rotatoire des dextrines le chiffre donné par Lindet, soit: + 195°, la déviation α_d due aux dextrines sera:

$$\alpha_d = \frac{p \cdot 195 \cdot 2}{100} = p \cdot 3,9$$

et la déviation α du mélange glucose + maltose sera:

$$\alpha = \alpha_t - \alpha_d, \text{ ou bien } = \alpha_t - p \cdot 3,9$$

D'autre part soit:

ρ g le pouvoir rotatoire du glucose

ρ m le pouvoir rotatoire du maltose

x la concentration du glucose en g pour 100 ml

y la concentration du maltose en g pour 100 ml

je peux écrire la première équation:

$$(a) \quad \alpha = \frac{\rho \text{ g l } x}{100} + \frac{\rho \text{ m l } y}{100}$$

Si un même volume de réactif de *Luff-Schoorl* est réduit, par a de glucose et par b de maltose, on peut évaluer le maltose en glucose en multipliant son poids par $\frac{a}{b}$. Le dosage du mélange glucose + maltose par le réactif de *Luff-Schoorl* donnera un poids total R de glucose tel que:

$$(b) \quad R = x + y \frac{a}{b}$$

Le système d'équations (a) et (b) me permet de tirer les valeurs de y et x:

$$(c) \quad y = \frac{100 \alpha - R \rho \text{ g l}}{1 (\rho \text{ m} - \frac{a}{b} \rho \text{ g})}$$

$$(d) \quad x = R - y \frac{a}{b} \quad (2)$$

Aux concentrations où l'on opère c'est-à-dire avec une solution à 10 0/0, le pouvoir rotatoire du glucose est constant à la température du laboratoire et sa valeur est:

$$\rho \text{ g} = +53^{\circ} \text{ exprimée en degrés d'arc}$$

Le pouvoir rotatoire du maltose varie peu avec la température et ses valeurs en degrés d'arc et fractions centésimales sont d'après *Muttele* pour les températures comprises entre +15° C et +20° C:

15° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 8$	(3)
16° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 7$	
17° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 6$	
18° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 5$	
19° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 4$	
20° c	$\rho \text{ m} = +138^{\circ} 3$	

Le rapport $\frac{a}{b}$ est calculé d'après les valeurs en glucose et maltose données par la table de *Luff* pour le volume de solution de thiosulfate 0,1 N employé pour le dosage.

Dans les conditions de concentration où j'opère pour ce dosage et étant donné la composition des glucoses analysés, cette valeur du rapport $\frac{a}{b}$ est en général très voisine de 0,64.

Mode opératoire

La manipulation du glucose cristal étant toujours assez compliquée et fastidieuse, il est préférable de préparer une solution à 50 % en poids du produit à analyser.

Tarer sur une balance de laboratoire sensible à 0,01 g près un bécher de 250 ml avec une baguette de verre.

Peser une quantité de glucose voisine de 50 g et ajouter un poids égal d'eau distillée. Noter le poids total du bécher avec son contenu, baguette comprise - chauffer dans un bain-marie à 70° C jusqu'à dissolution complète du glucose, refroidir à 20° C sous courant d'eau et recompléter au poids initial avec de l'eau distillée.

On préparera la solution à 10 % en volume, en pesant analytiquement dans un bécher de 50 ml, 20 g de la solution à 50 % que l'on transvide dans un ballon jaugé de 100 ml, on défèque avec 0,5 ml de chacune des liqueurs de *Carrez* et l'on complète au trait de jauge avec les eaux de rinçage du récipient ayant servi à la pesée.

Déviation polarimétrique

Faire la lecture sur la solution à 10 % (dont on aura noté la température) dans un tube de 2 décimètres et à l'aide d'un polarimètre éclairé par la lumière jaune du sodium.

La lecture sera exprimée en degrés d'arc et fraction centésimale.

Saccharification des dextrines

Prélever à la pipette 25 ml de solution à 10 % et verser dans une fiole d'ermeneyer de 200 ml. Ajouter 0,5 ml d'acide chlorhydrique dté: 1,19 et relier à un réfrigérant à reflux. Maintenir l'ébullition pendant 3 heures. Refroidir, neutraliser par NaOHN en présence de méthylorange et transvider dans un ballon jaugé de 500 ml rincer l'ermeneyer en recueillant les eaux de lavage et compléter au trait de jauge.

Prélever 10 ml de cette solution à 0,5 % qui seront ajoutés à 25 ml de réactif *Luff-Schoorl* additionnés de 15 ml d'eau distillée procéder au dosage selon la méthode décrite.

Sucres réducteurs

Diluer au $1/10$ la solution à 10 % pour obtenir une solution à 1 %, concentration convenable pour le dosage.

Opérer avec 10 ml de cette solution en présence de 25 ml de réactif de *Luff-Schoorl* additionnés de 15 ml d'eau distillée.

Procéder au dosage selon la méthode décrite. Effectuer un titrage en blanc du réactif de *Luff-Schoorl* en opérant sur 25 ml additionnés de 25 ml d'eau distillée.

Dosage de l'eau

La méthode décrite par Monsieur *J. Terrier* dans «Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène» ⁴⁾ vient confirmer le procédé sensiblement analogue de dosage de l'eau que j'emploie depuis plus de 2 ans et dont voici la description.

Tarer une capsule en nickel à fond plat de 60 mm de diamètre, 25 mm de hauteur munie d'un couvercle et renfermant 20 g de sable de Fontainebleau, lavé aux acides et calciné à 800°, ainsi qu'une petite baguette en verre, cet ensemble aura été préalablement séché à l'étuve à 100—101° C pendant 4 heures et refroidi sous dessiccateur à gel de silice.

Peser analytiquement environ 2 g de substance et ajouter 1 cm³ d'eau chaude, malaxer avec la baguette jusqu'à dissolution des sucres et ajouter ensuite 30 cm³ d'alcool absolu; mélanger de manière à avoir une masse homogène.

La capsule découverte dans laquelle sera restée la baguette est laissée toute la nuit sur le dessus de l'étuve à 100—101° C et il est prudent de la recouvrir d'une feuille de papier, qui ne gêne pas l'évaporation et qui évite que des poussières viennent tomber dedans.

Le lendemain matin la dessiccation est complétée par un séjour de 4 heures dans une étuve multi cellulaire système *Chopin* réglée à la température de 70° C et dans laquelle on fait un vide de 600 mm de mercure. Une légère entrée d'air séché par barbotage sur acide sulfurique est recommandée. On refroidit sous dessiccateur à gel de silice et on pèse. Ce séchage à l'aide de l'étuve sous vide a été étudié et préconisé par *Cheftel* et ses collaborateurs ⁵⁾.

Exemple d'analyse d'un glucose commercial

a) Mélange glucose + maltose

Essai à blanc du réactif de <i>Luff</i> (25 ml)	=	25 ml thiosulfate 0,1 N
10 cm ³ solution à 1 %	=	10,9 ml thiosulfate 0,1 N
		<hr/> 14,1 ml

ce qui correspond d'après la table de *Luff* à:

35,98 mg de glucose
et 56,11 mg de maltose

Le rapport $\frac{a}{b}$ est dans ce cas de 0,641.

b) *Dextrines après saccharification*

$$\begin{array}{rcl} \text{Essai à blanc du réactif de Luff (25 ml)} & = & 25 \text{ ml thiosulfate 0,1 N} \\ 10 \text{ ml solution à 0,5 \%} & = & 9,1 \text{ ml thiosulfate 0,1 N} \\ & & \hline & & 15,9 \text{ ml} \end{array}$$

ce qui correspond à:

41,02 mg de glucose
soit 82,04 mg de glucose dans 10 ml à 1 %

c) *Déviati on polarimétr ique*

Lecture sur la solution à 10 % = +24° 85 à 17° C

d) *Calcul de la teneur en dextrines totales*

$$\begin{array}{l} 10 \text{ ml de solution à 1 \% renferment: } (82,04 - 35,98) \cdot 0,9 = 41,45 \text{ mg} \\ \text{et 100 g de glucose renferment: } \frac{41,45 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 1} = 41,45 \text{ g} \end{array}$$

e) *Calcul de la déviati on polarimétr ique du mélange glucose + maltose*

1. Déviati on α_d due aux dextrines:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ ml de solution à 10 \% renferment donc: } \frac{41,45 \text{ g}}{10} = 4,145 \text{ g} \\ \text{et } \alpha_d = 4,145 \cdot 3,9 = 16^\circ 15 \end{array}$$

2. Déviati on α du mélange glucose + maltose

α_t étant de +24° 85 et α_d de 16° 15 : la valeur d' α sera:

$$\alpha = 24^\circ 85 - 16^\circ 15 = 8^\circ 70$$

f) *Calcul du glucose et du maltose*

Si dans les équations (c) et (d) on remplace les lettres par leurs valeurs numériques trouvées à l'analyse, on trouve respectivement:

$$\text{maltose } y = \frac{100 \cdot 8,70 - 3,598 \cdot 53 \cdot 2}{2 (138,6 - 0,641 \cdot 53)} = \frac{487,6}{209,2} = 2,330$$

100 ml de solution renfermant 10 g du produit à analyser le pourcentage de maltose est de: $2,330 \cdot 10 = 23,30 \%$

$$\text{glucose } x = 3,598 - 0,641 \cdot 2,330 = 2,105$$

et 100 g de produit renferment donc: $2,105 \cdot 10 = 21,05 \%$ de glucose

Bilan de l'analyse

L'eau a été dosée par la méthode décrite ci-dessus et a donné comme résultat: 14,1 %.

D'autre part, le dosage des matières minérales donne une teneur de: 0,35 %.

La composition du glucose analysé est donc:

eau	14,1 %
glucose	21,05 %
maltose	23,30 %
dextrines	41,45 %
matières minérales	0,35 %
	<hr/> 100,25 %

Voici à titre d'exemple, d'autres résultats d'analyses effectuées récemment sur des glucoses:

	Glucose No 1	Glucose No 2	Glucose No 3	Glucose No 4
eau	13,65	13,5	13,5	12,5
glucose	18,9	18,9	19,9	27,3
maltose	26,3	25,8	23,9	17,0
dextrines	42,1	42,5	43,0	43,3
matières minérales	0,3	0,35	0,35	0,3
Total	101,25	101,05	100,65	100,4

Discussion et contrôle de la méthode

Il semble, à première vue, que l'on commet une erreur dans le calcul des dextrines puisque, *théoriquement*, au cours de la saccharification acide, le maltose a dû se transformer en glucose et que l'on retranche du résultat ainsi obtenu, un résultat dans lequel le glucose et le maltose figurent avec leur pouvoir réducteur propre vis-à-vis du réactif *Luff-Schoorl*.

L'expérience m'a montré qu'il n'en était rien, et que dans les conditions de concentration en acide chlorhydrique auxquelles j'opère la saccharification ($\frac{N}{4}$ environ) *et en présence de dextrines*, le maltose se comportait comme si son pouvoir réducteur demeurait inchangé.

A cet effet, j'ai préparé une solution que je dénommerai A et renfermant pour 100 ml:

- 2 g maltose pur
- et 4 g dextrine précipitée par l'alcool

rapport de concentration où ces deux produits se trouvent généralement dans les glucoses industriels.

Dans l'analyse de ce mélange j'ai obtenu les résultats suivants:

1. Sucres directement réducteurs

$$25 \text{ ml réactif de Luff} + 25 \text{ ml H}_2\text{O} = 25,0 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}$$

$$25 \text{ ml réactif de Luff} + 10 \text{ ml sol. } \frac{A}{10} + 15 \text{ ml H}_2\text{O} = \frac{18,8 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}}{6,2 \text{ ml}}$$

6,2 ml de réactif de *Luff* correspondent à:

$$24,3 \text{ mg de maltose dans } 10 \text{ ml de solution } \frac{A}{10}$$

$$\text{ou } 15,2 \text{ mg de glucose dans } 10 \text{ ml de solution } \frac{A}{10}$$

2. Sucres après saccharification

25 ml de solution A ont été chauffés à l'ébullition pendant 3 heures en présence de 0,5 ml de HCl dté 1,19. Après neutralisation par la soude ils ont été dilués à 250 ml pour obtenir une solution $\frac{A'}{10}$

$$25 \text{ ml réactif de Luff} + 25 \text{ ml H}_2\text{O} = 25,0 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}$$

$$25 \text{ ml réactif de Luff} + 5 \text{ ml sol. } \frac{A'}{10} + 20 \text{ ml H}_2\text{O} = \frac{13,9 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}}{11,1 \text{ ml}}$$

11,1 ml de réactif de *Luff* correspondent à:

$$27,9 \text{ mg de glucose dans } 5 \text{ ml solution } \frac{A'}{10}$$

$$\text{ou } 55,8 \text{ mg de glucose dans } 10 \text{ ml solution } \frac{A'}{10}$$

Les quantités de maltose et de dextrines trouvées dans 100 ml de solution A seront respectivement:

$$\text{maltose} = \frac{24 \text{ mmg } 3 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 2,43 \text{ g}$$

$$\text{dextrines} = \frac{(55,8 - 15,2) \cdot 0,9 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 3,65 \text{ g}$$

Ces résultats présentent, par rapport aux quantités théoriques mises en œuvre, un écart par excès pour le maltose et par défaut pour les dextrines.

Cette différence est due à la présence de dextrines réductrices que j'ai dosées en employant la méthode biochimique de *Van Voorst* ⁶⁾ selon la technique décrite par *Hadorn* ⁷⁾ et dont le principe est le suivant: on élimine les sucres réducteurs par fermentation avec *Saccharomyces Cerevisiae* pure, les dextrines réductrices

et non réductrices infermentes cibles restent en solution. On dose les premières par réduction directe du réactif *Luff-Schoorl* et après saccharification acide les dextrines totales sont dosées par le même réactif.

3. Dextrines réductrices après fermentation du maltose par *Saccharomyces Cerevisiae*

20 ml de solution A ont été ensemencés de manière stérile avec une suspension de levure de bière pure.

Après 48 heures d'étuve à 30° C ils ont été dilués à 100 ml ce qui correspond à une solution $\frac{A}{5}$

25 ml réactif de *Luff* + 25 ml H₂O = 25,0 ml thiosulfate 0,1 N

25 ml réactif de *Luff* + 20 ml sol. $\frac{A}{5}$ + 5 ml H₂O = $\frac{20,0 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}}{5,0 \text{ ml}}$

5 ml de réactif de *Luff* correspondent à:

19,6 mg de maltose pour 20 ml de solution $\frac{A}{5}$

soit 4,9 mg de maltose pour 10 ml de solution $\frac{A}{10}$

et exprimés en glucose, à: 3,05 mg de glucose pour 10 ml de solution $\frac{A}{10}$.

En retranchant ces résultats de ceux trouvés dans le dosage des sucres directement réducteurs, on trouve:

Maltose = 24,3 — 4,9 = 19,4 mg dans 10 ml de solution $\frac{A}{10}$.

soit dans 100 ml de solution A:

$\frac{19,4 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 1,94 \text{ g au lieu de } 2 \text{ g théoriques.}$

Dextrines = (55,8 — [15,2 — 3,05]) · 0,9 = 39,28 mg dans 10 ml de sol. $\frac{A}{10}$

soit dans 100 ml de solution A:

$\frac{39,28 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 3,93 \text{ g au lieu de } 4 \text{ g théoriques.}$

4. Dextrines totales après fermentation du maltose par *Saccharomyces Cerevisiae*

25 ml de solution $\frac{A}{5}$ ont été saccharifiés par ébullition de 3 heures en présence de 0 ml de HCl dté = 1,19 et après neutralisation, dilués à 50 ml ce qui correspond à une solution $\frac{A}{10}$.

$$\begin{array}{rcl}
 25 \text{ ml réactif de Luff} + 25 \text{ ml H}_2\text{O} & & = 25,0 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N} \\
 25 \text{ ml réactif de Luff} + 10 \text{ ml sol. } \frac{A}{10} + 15 \text{ ml H}_2\text{O} & = & \frac{8,3 \text{ ml thiosulfate } 0,1 \text{ N}}{16,7 \text{ ml}}
 \end{array}$$

16,7 ml de réactif de *Luff* correspondent à:

$$43,3 \text{ mg de glucose dans } 10 \text{ ml solution } \frac{A}{10}$$

soit à $43,3 \cdot 0,9 = 39,07 \text{ mg}$ de dextrines

et dans 100 ml de solution A:

$$\frac{39,07 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 3,91 \text{ g au lieu de } 4 \text{ g théoriques.}$$

Il y a donc concordance entre ces deux déterminations de la teneur en dextrines par des méthodes différentes et il est permis de conclure, que le mode de calcul proposé par le dosage des dextrines n'apporte aucune cause d'erreur, seule la présence éventuelle de dextrines réductrices peut fausser légèrement les résultats. Dans le cas d'analyses très précises on peut faire appel à la méthode biochimique de *Van Voorst* qui permet d'apporter les corrections nécessaires à la précision des résultats.

Bibliographie

- 1) *J. Terrier* - Le glucose industriel et le dosage de ses constituants - (Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène 1952 - Vol. 43 - Fasc. 3 page 315).
- 2) *A. Kling* - Méthodes Actuelles d'Expertise Tome IV page 304 Dunod, éd. 1923.
- 3) *E. Roux* et *C. F. Muttelet* - Aliments sucrés page 14-15 - Ch. Béranger, éd. 1914.
- 4) *J. Terrier* - Le dosage indirect de l'eau dans les produits sucrés tels que le miel, la confiture, le glucose industriel, les extraits concentrés de fruits et la purée de tomate (Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène 1953 - Vol. 44 - Fasc. 3 page 302).
- 5) *H. Cheftel*, *Mme P. Prichet* et *Mlle J. Estang* - La détermination du «résidu sec» dans les substances alimentaires (Ann. Fal. Fraud. 1951 - No 508-510 Avril-Juin page 122).
- 6) *F. Th. van Voorst* - A reductometric and biochemical system for analysis of sugar mixtures (Anal. Chimis. Acta r p. 813 1948).
- 7) *H. Hadorn* - «Zur Untersuchung und Beurteilung diätetischer Nahrungsmittel» 3. Mitteilung - Trennung der Zuckerarten mittels biochemischer Methoden (Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène 1951 - Vol. 42 - Fasc. 1 page 23).

Um 18 Uhr hielt Herr Prof. *Cadisch*, Bern, einen sehr interessanten Vortrag, betitelt:

Geographisch-geologischer Überblick über das Gebiet des prähistorischen Bergsturzes von Flims,

begleitet von sehr schönen und instruktiven Bildern. An dieser Stelle sei dem Redner unser herzlichster Dank ausgesprochen.

Von ca. 19 Uhr an trafen sich die Teilnehmer in der Halle des Casinos, um als Aperitif Bündner Weinspezialitäten zu degustieren, woraufhin ein gut serviertes Bankett folgte.

Unser Präsident begrüßte an der Ehrentafel in erster Linie den Präsidenten des Kleinen Rates von Graubünden und Vorsteher des Sanitätsrates, Herrn Regierungsrat *Teuss*. Dann unsere Gäste aus dem Auslande in alphabetischer Reihenfolge der Staaten, um jede diplomatische Komplikation zu vermeiden.

Einen speziellen Applaus erntete unser treuer Spanierfreund, welcher mit seiner sympathischen Frau Gemahlin schon zum neunten Male die Schweizerreise zu uns machte, sowie auch Herr Prof. *Bergner*, der auch schon zum fünften Male unsere Nordgrenze überschritten hat.

Begrüssung und Dank zugleich kam unseren Hauptreferenten zu: Prof. *Deuel*, zugleich Vertreter der Schweizerischen chemischen Gesellschaft, Dr. *Melcher* und Dr. *Minder*. Als Vertreter der Gesellschaft schweizerischer Lebensmittel-Inspektoren konnte Herr *Beer* aus Chur begrüßt werden.

Einen besonderen Dank richtete unser Präsident an die Bündner Regierung sowie an die Gemeinde Flims, welche durch eine reiche Beflaggung dem sympathischen Kurorte eine festliche Note verliehen hatten.

Den beiden Hauptorganisatoren der gut organisierten Tagung, *B. Melcher* und Kurdirektor *Giger* sei unser herzlichster Dank ausgesprochen. Auch unser lieber Präsident sei dabei nicht vergessen, ist es doch speziell ihm zu verdanken, dass wir zwei schöne und unvergessliche Tage in seinem geliebten Flims verbringen konnten. Gleichzeitig war es ihm vergönnt, ein 30jähriges Jubiläum zu feiern, nämlich dasjenige seiner Teilnahme an unseren Jahresversammlungen.

Herzlicher Dank gebührt den Bündner Spenderfirmen:

Passugger Mineralquellen AG
Chocolats Grison
Busch Waagen, Chur
Metzgerei Kunz, Chur
Weinhandlung Mascioni, Campascio
Weinhandlung Cottinelli, Chur
Weinhandlung Zanolari, Chur.

Au nom de nos amis étrangers, M. *Souverain* remercie le président en termes chaleureux et bien sentis.

Herr Regierungsrat *Teuss* gab uns in seiner Ansprache einen Überblick über die Lebensmittelkontrolle Graubündens seit 1877.

L'honneur échouait au secrétaire d'apporter le salut aux dames qui chaque année par leur nombreuse présence nous font toujours un grand plaisir.

Während des Bankettes hatten wir das grosse Vergnügen, Vorführungen des Damen-Trachtenchors aus Chur beizuwohnen. Reicher Applaus bezeugte den Damen, welche sich in den schönen Bündner Kostümen präsentierten, dass auch die Analytiker der Kunst nicht abhold sind. Speziell sei noch erwähnt das ausgezeichnete Solo der Laborantin des Kantonalen Laboratoriums von Chur.

Bis früh in die Morgenstunden hinein herrschte eine unbeschwerte, fröhliche Stimmung.

2. Sitzung

Samstag, den 4. September 1954

Um 08.15 Uhr wurden die Referate, wie folgt, wieder aufgenommen:

Dr. D. Melcher, Bern:

Probleme radioaktiver Verseuchung von Lebensmitteln

1. Die Ursachen und der Mechanismus der Verseuchung

a) Die Atomwaffen

Das Freiwerden der im Atomkern gebundenen Energie geschieht über eine Kernreaktion. Bei der sogenannten Atombombe unterliegen die schweren Kerne (U, Pu) einer Kernspaltung, wobei die Spaltprodukte, das sind Kerne mittleren Atomgewichtes (Zn bis seltene Erden), radioaktiv sind und als Verbrennungsprodukte in gasförmigen Zustand in die Atmosphäre gelangen. Dort kondensieren sie sich auf Staubteilchen oder direkt an der Erdoberfläche (auch an Wassertropfchen). Der gebildete radioaktive Staub oder Nebel ist dann der eigentliche Träger der Verseuchung.

Bei der thermonuklearen Bombe (H-Bombe) ist die Hauptursache der Verseuchung die durch einen grossen Fluss von Neutronen, Protonen, Deutonen und α -Teilchen in der Hülle der Bombe induzierte Radioaktivität. Daneben treten bei den bis heute verwendeten Zündmitteln auch die Spaltprodukte der gewöhnlichen Atombombe auf. Diese radioaktive Hülle verdampft, und der weitere Ablauf der Verseuchung ist gleich wie bei der gewöhnlichen Atombombe.

b) Die Atommaschinen

Atommaschinen (Piles) beruhen heute auf dem Prinzip der Kernspaltung, wobei aber der Prozess kontrolliert, d.h. langsam abläuft. Auch hier bilden sich dieselben Spaltprodukte wie bei der Atombombe. Diese werden aber von Zeit zu Zeit der Pile entnommen und aufgearbeitet oder aber vergraben, bis ihre Radioaktivität abgeklungen ist. Nur ein kleiner Teil entweicht als Gas in die Luft, wobei diese durch geeignete Filter so gereinigt wird, dass eine Verseuchung

nicht zustande kommt. Bei Pile-Überhitzungen («Durchbrennen der Pile») besteht jedoch die Gefahr einer Verseuchung, hauptsächlich für die daran direkt beteiligten Arbeiter. Bis heute ist aus der Literatur ein einziger Fall dieser Art bekannt geworden.

Mit zunehmender Ausnützung der Atomenergie können solche Ereignisse trotzdem eine praktische Bedeutung erlangen.

c) Die Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Technik und Medizin

Bei jeder Anwendung von radioaktiven Isotopen gibt es Abfälle, welche vernichtet werden müssen. Diese Vernichtung kann durch physikalische Methoden, d.h. durch Verdünnung oder Abwarten bis der natürliche Zerfall genügend fortgeschritten ist, erfolgen. Mit zunehmendem Totalverbrauch in der Industrie nimmt also auch die Wahrscheinlichkeit zu, dass diese Abfallprodukte nicht richtig gehandhabt werden, d.h. unverdünnt in die Abwasser kommen. Heute liegt zum mindesten in der Schweiz eine solche Gefahr nicht vor.

d) Die direkte Verseuchung

Von einer direkten Verseuchung kann man sprechen, wenn das Objekt (Luft, Lebensmittel) direkt von der Quelle her durch radioaktiven Staub verseucht wurde, oder wenn die Radioaktivität im Material selbst induziert wurde. Eine Verseuchung dieser Art liegt z.B. bei den Ereignissen anlässlich des thermodynamischen Versuches vom 1. 4. 54 im Pazifik vor. Auch bei uns wären solche Ereignisse denkbar, wenn in Europa Atomwaffenversuche gemacht würden, oder wenn die Verschmutzung durch industrielle Abfallprodukte sehr stark anwachsen würde.

e) Die indirekte Verseuchung

In diesem Falle ist die Verseuchung durch ein Zwischenglied übertragen worden. Zum Beispiel ist in den USA aus Stroh hergestelltes Verpackungsmaterial (Straw cardboard) verseucht gewesen und hat die Röntgenphotoplatten, welche darin verpackt waren, geschwärzt. Ähnliche Mechanismen sind bei der indirekten Verseuchung von Milch und Fleisch durch radioaktives Futter oder Wasser denkbar.

Die gefährlichste Art liegt wohl in der Selbstverseuchung vor, wobei die Radioaktivität durch verschmutzte Gegenstände in den Mund gelangt und dann im Innern des Menschen sehr gefährlich wird.

2. Die Masseinheiten der Radioaktivität

a) Die physikalischen Einheiten

Eine Quelle radioaktiver Strahlung ist definiert, wenn man ausser der Art der Strahlung noch angibt, wie viele Quanten N der Energie E pro Zeiteinheit

gebildet werden. Die Anzahl wird in Curie angegeben, das ist die Zahl der von 1 mg Ra gebildeten Strahlen, sofern das erste Glied der Zerfallsreihe gerechnet wird.

$$1 \text{ C} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Quanten/sec}$$

1 Rutherford ist festgelegt mit 10^6 Quanten/sec. Die Energie wird in MeV (1 MeV = $1,6 \cdot 10^{-6}$ erg) gemessen.

Treffen auf eine Flächeneinheit pro Sekunde N Quanten auf, so ist $N \cdot E$ die Intensität J am Orte dieser Flächeneinheit (siehe Fig. 1).

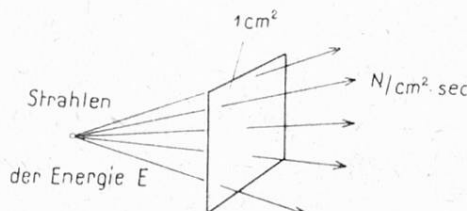


Fig. 1

Zur Definition der Intensität

Das Produkt Intensität · Zeit gibt eine Arbeit A pro $\text{cm}^2 [\text{MeV} \cdot \text{cm}^{-2}]$.

Für den biologischen Effekt einer auf den Körper einwirkenden Strahlung ist nur die im Körper dissipierte Energie, genannt die Dosis, massgebend. Die Dosis D ist gleich der Arbeit, welche N Quanten pro sec der Energie E an den Atomen der Volum- oder Masseinheit innert einer Zeitspanne t leisten (z. B. die Ionisationsarbeit) $D [\text{MeV}/\text{cm}^3]$ oder $[\text{erg}/\text{cm}^3]$ oder $[\text{erg}/\text{g}]$.

Diese Arbeit ist verknüpft mit dem Absorptionskoeffizienten der Strahlung in einem Absorber der Dicke x (z.B. Gewebe des menschlichen Körpers), wobei die Zahl absorbierter Quanten vielfach der Gleichung genügt.

$$N = N_1 \cdot e^{-\mu x}$$

Die im Volumenelement der Dicke Δx absorbierten Quanten sind also (siehe Fig. 2):

$$N_1 - N_2 = N_1 - N_1 \cdot e^{-\mu \Delta x} = \mu N_1 \cdot \Delta x$$

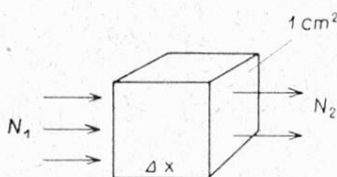


Fig. 2

Zur Definition der Dosis

Setzt man für $\Delta x = 1 \text{ cm}$, so wird die Dosis $D = \mu \cdot N_1 \cdot E \cdot t$. Für die Definition von D ist also der Absorptionskoeffizient massgebend. Dieser ist für jeden absorbierenden Stoff und jede Art und Energie der Strahlung verschieden. Für Luft beträgt z.B.:

$$\mu_{\gamma}(1 \text{ MeV}) = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; \mu_{\beta}(1 \text{ MeV}) = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Das heisst, die Dosis, welche $N \beta$ Quanten der Energie 1 MeV hervorrufen, ist ca. 50mal grösser als diejenige, welche $N \gamma$ Quanten der Energie 1 MeV hervorrufen.

b) Die biologischen Masseinheiten

In der Biologie wird die Dosis von X oder γ -Strahlen in Röntgeneinheiten (r) gemessen. 1 r ist gleich der Dosis, welche in 1 cm³ Luft unter Normalbedingungen (760 mm Hg; 18° C) durch Ionisationsarbeit die Ladung einer elektrostatischen Einheit erzeugt.

Bei Verseuchungen von Lebensmitteln wird immer die Anzahl Quanten N gemessen. Will man diese Messung auf eine biologische Wirkung zurückführen, so muss die Energie der Strahlung bekannt sein, damit mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten μ die Dosis D und die ihr entsprechende Anzahl r berechnet werden kann.

Durch diese Zusammenhänge ist es verständlich, dass jede Messung radioaktiver Strahlen einer sorgfältigen Interpretation bedarf und dass prinzipiell immer auch der Charakter der Strahlung (Art und Energie) quantitativ bekannt sein muss.

3. Die für eine Verseuchung in Frage kommenden Strahlungsarten und ihre Messung

a) Die γ -Strahlen

Die γ -Strahlen haben in Luft einen Absorptionskoeffizienten von ca. 10^{-4} bis 10^{-5} cm^{-1} , d.h. ihre Intensität ist nach Durchlaufen von 100—1000 m Luft auf $1/e$ abgefallen. In festen Körpern ist diese Zahl in der Grössenordnung von cm. Für die Feststellung von Verseuchungen an Lebensmitteln werden Zählrohre im Geiger-Müller-Bereich mit einer Wanddicke von einigen mm verwendet. Geiger-Müller-Zählrohre haben die Eigenschaft, für jedes Quant, auf das sie ansprechen, einen Impuls konstanter Grösse zu liefern, unabhängig von der Energie oder Art der Strahlung. Die Ausbeute für γ -Quanten beträgt ca. 1 %. Die Impulse werden verstärkt und meist untersetzt gezählt, d.h. es wird durch eine elektronische Apparatur nur jeder achte, sechzehnte, zweiunddreissigste oder vierundsechzigste Stoss am Zählwerk registriert.

b) Die β -Strahlen

Die Reichweite der β -Strahlen in Luft beträgt nur 1—10 m, im Metall nur $1/10$ bis einige mm. β -Zählrohre sind daher mit besonders dünnen Fenstern (z.B. aus Be) ausgerüstet, damit die Elektronen in das Zählrohr eindringen können. Die Ausbeute beträgt nahezu 100 %, d.h. es wird jedes Teilchen gezählt, das ins Zählrohr gelangt. Die Impulse selbst können nicht von denjenigen der γ -Strahlen

unterschieden werden. Wichtig ist die Aufarbeitung des Präparates. Es darf nämlich nur eine geringe Schichtdicke haben ($1/100$ — $1/10$ mm), damit nicht zu viele Quanten schon im Präparat absorbiert werden. Die Geometrie (der Winkel ω) der Anordnung ist peinlich einzuhalten, d.h. jede Positionsveränderung des Präparates in Bezug auf das Fenster geht in unübersichtlicher Weise in das Messergebnis ein (siehe Fig. 3).

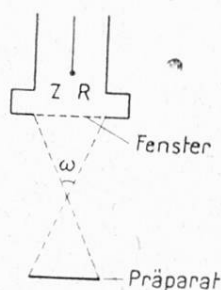


Fig. 3

Messung radioaktiver Strahlen mit dem Zählrohr (ZR)

Die Umgebung (z.B. Boden des Präparatehalters) liefert Streu-Elektronen. Es muss prinzipiell immer mit der gleichen Anordnung gemessen werden. Jede Veränderung gibt Anlass zu einer Neueichung. γ - und β -Strahlen können durch Absorption, z.B. in Al-Platten, voneinander unterschieden werden.

c) Die α -Strahlen

Die Reichweite der α -Strahlen beträgt in Luft einige cm, im festen Körper nur einige $1/100$ mm. Die Messtechnik ist gegenüber den β -Strahlen noch erheblich erschwert. Normalerweise wird im Proportionalbereich des Zählrohres gezählt, d.h. dort, wo die Impulsgrösse von der Ionisationsdichte abhängig ist; dadurch können die α -Strahlen von den übrigen Strahlungsarten unterschieden werden. Für die Untersuchung von Lebensmitteln kommen diese Art Messungen nicht in Frage, da sie in praxi zu schwierig sind.

4. Die Messtechnik angewandt auf verseuchte Objekte

a) Die Messung von Luftverseuchungen

Die Verseuchung von Luft kommt in 2 Aggregatzuständen, nämlich gasförmig (Edelgase oder Partikel mit weniger als $1/10$ μ Korndurchmesser) und fest (Staub) vor. Prinzipiell werden diese Zustände getrennt, indem man die Luft erst filtrierte (Schwebefilter) und dann den gasförmigen Anteil teilweise absorbiert. Dazu wird eine wohlbestimmte Luftmenge durch einen Papierfilter durchgesaugt, hinter welchen eine Probe mit Aktivkohle geschaltet wird (siehe Fig. 4).

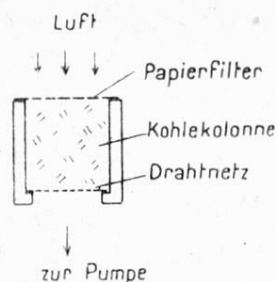


Fig. 4

Filterelement für Luftproben

Das Filterpapier wird unter das Zählrohr gelegt und mit einem geeichten Standard (staubförmiger Niederschlag auf einem Filterpapier, z.B. $\text{Pb } 210$ als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Bezug auf β -Aktivität verglichen. Die Aktivkohle wird in der Probeschale belassen und gegen einen geeichten γ -Standart (mit CO^{60} getränkte Aktivkohle) auf γ -Strahlen geprüft. Es ist wichtig, dass die geometrischen Dimensionen von Standard und Messpräparat genau übereinstimmen.

b) Die Messung von Flüssigkeitsverseuchungen

Die Verseuchung von H_2O liegt meist in zwei Phasen vor, nämlich flüssig (gelöste Stoffe) und fest (Staubpartikel). Die beiden Phasen werden durch eine in Bezug auf geometrische Dimension wohldefinierte Filtereinrichtung getrieben (siehe Fig. 5); der in der Figur gezeichnete Rohraufsatz wird durch eine Überwurfmutter auf den Trichter absolut dicht aufgeschraubt. Der Niederschlag wird gegen einen Standard derselben physikalischen und geometrischen Beschaffenheit mit dem Zählrohr gemessen.

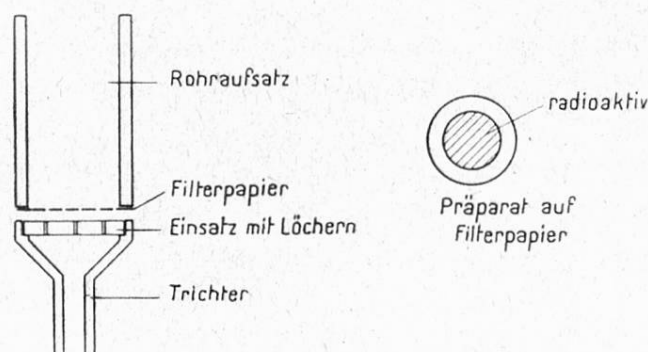


Fig. 5

Filteriervorrichtung aus Plexiglas

Das Filtrat oder ein Teil davon kann in einer Probeschale abgewogen werden, die dann unter das Zählrohr gestellt wird. Der Vergleich geschieht wieder mit einem Standard (gelöstes radioaktives Material) in der Probeschale. Auch hier muss der Standard dieselbe Dimension wie die zu messende Probe haben. Die Verwendung von Flüssigkeitszählrohren ist zu empfehlen. Dabei ist das Zählrohr direkt als Probebecher ausgebildet, wobei die Geometrie immer gewahrt ist (siehe Fig. 6).

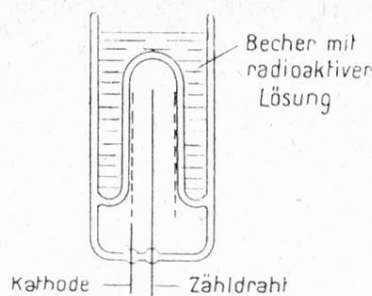


Fig. 6
Becher-Zählrohr

c) Die Messung von Verseuchungen des festen Aggregatzustandes

Bei Lebensmitteln in fester Form (Brot, Fleisch, Mehl usw.) ist die Radioaktivität je nach Entstehung der Verseuchung unregelmässig (z.B. durch Staub, der an der Oberfläche haftet) oder regelmässig (z.B. radioaktiver Weizen infolge Verseuchung des H_2O im Boden) verteilt. Die Probenahme hat diese zwei Arten zu berücksichtigen. Prinzipiell muss der Stoff zu einer dünnen Schicht aufgearbeitet werden. Er wird getrocknet (z.B. mit einer Ultrarotlampe), pulverisiert und aufgeschlemmt. Die so entstehende «Suspension» wird genau gleich behandelt, wie wenn eine Flüssigkeitsverseuchung vorläge, indem Filtrat und Rückstand separat mit denselben Standards, wie in Ziff. 4 b beschrieben, verglichen werden. Die Dicke des festen Präparates auf dem Filterpapier soll 10 mg/cm^2 , d.h. bei Körpern der Dichte 1 $1/10 \text{ mm}$ nicht übersteigen.

5. Die Toleranzdosen

a) Die Beziehung der Messung zur effektiven biologischen Wirkung

Wie in Ziff. 2 b vermerkt wurde, muss die Zahl der gemessenen Teilchen in Bezug auf ihre biologische Wirkung interpretiert werden. Dazu ist es notwendig, ihre Natur (γ -, β - oder α -Strahlen) und ihre Energie zu kennen. Diese Kenntnis hat zwar der Arzt, welcher Isotope zu Heilungszwecken verwendet, nicht aber der Physiker, der irgendeine Verseuchung (Gemisch von Isotopen) untersuchen will. Solange die Erfahrung über die zu erwartenden Verseuchungen fehlt, müssen ausser der Anzahl Teilchen auch die fehlenden Elemente (Art, Energie) bestimmt werden. γ -Strahlen können von β -Strahlen durch die verschiedene Durchdringungsfähigkeit, d.h. Absorptionsmessungen bestimmt werden. Auch die Energiemessung wird nach diesem Prinzip ausgeführt, doch setzt die Auswertung meist eine umfangreiche rechnerische Analyse voraus. Es ist zu erwarten, dass diese Arbeiten mit dem Anwachsen der radioaktiven Verseuchungen, d.h. mit der Zunahme an Erfahrung etwas standardisiert werden können.

b) Die Erfahrungswerte

Die endgültige Beziehung der biologischen Wirkung muss durch den Biologen im Tierexperiment oder durch den Arzt in Form von Erfahrungswerten geliefert werden. Es liegen heute schon viele solche Werte vor, die dann durch inter-

nationale Kongresse zu sogenannten Toleranzdosen erklärt werden. Prinzipiell ist die Toleranzdosis von 3 Grössen abhängig, nämlich vom Mechanismus der Verseuchungsaufnahme (Inhalation oder durch den Magen-Darmtrakt, Aggregatzustand), die physikalische Eigenschaft der Strahlung (Art, Energie, Zufallsgesetz) und die biologischen Vorgänge im Körper (biologische Lebensdauer, Ort der Abscheidung im Körper). Es ist verständlich, dass die Toleranzdosen einer ständigen Anpassung an die Erfahrung unterworfen sind.

c) Methoden zur Berechnung von Toleranzdosen

Die Tatsache, dass Erfahrungswerte z.T. fehlen und dass in Kriegszeiten viel höhere Toleranzen geduldet werden müssen als im Frieden, hat Anlass gegeben zur Berechnung von Toleranzdosen. Diese Berechnungen sind sehr langwierig und kompliziert. Letzten Endes geht in sie immer eine vom Biologen festgesetzte Toleranzdosis ein. Die Rechnung kann also nur der Erfahrung nicht zugänglichen Verseuchungsmechanismen auf schon Bekanntes zurückführen. Ein grosser Teil der Probleme auf diesem Gebiet harrt noch der Bearbeitung.

Zusammenfassung

Die im heutigen Zeitpunkte wichtigen Quellen und die möglichen Mechanismen radioaktiver Verseuchungen werden aufgezeigt.

Vorgängig einer Beschreibung der bei Lebensmitteln anzuwendenden Untersuchungstechnik werden die radioaktiven Masseinheiten definiert und auf die sich aus der Definition ergebenden prinzipiellen Schwierigkeiten in der Interpretation jedes Messergebnisses hingewiesen.

Die hier behandelte Messtechnik erfasst gasförmige, flüssige und feste Proben von verseuchten Lebensmitteln, Luft und Wasser.

Literaturangaben

Orientierung über die radioaktiven Phänomene:

- E. Lapp und H. L. Andrews «Nuclear Radiation Physics», Prentice Hall INC New York 1948.
- G. Friedländer und J. W. Kennedy «Introduction to Radiochemistry», John Wiley, New York 1949.

Radioaktive Messtechnik:

- E. Bleuler und G. Goldsmith «Experimental Nucleonics», Rinehart & Co., New York 1952.
- F. G. Houtermans «Relative Eichmessung radioaktiver Isotope; Strahlentherapie» 91 (1953) p. 135.

Toleranzdosen:

- Recommendations of the International Commission on Radiological Protection», British Jour. of Radiology Jan. 1951.
- «The Science and Engineering of Nuclear Power, Instrumentation and Hazard Evolution», Bd. II, p. 249.
- H₂O-Vergiftungen, J. Harsh, Nucleonics 9 (Nov. 1951) p. C 16.

Über biologische Wirkungen ionisierender Strahlungen (Kurze theoretische Übersicht)

Das Wissen über die Wirkungen ionisierender Strahlungen zerfällt aus mehr äusseren, didaktischen Gründen in drei Hauptgebiete:

- a) Phänomenologie und Theorie der Wechselwirkungen zwischen ionisierenden *Strahlungen und Materie*, einschliesslich Strahlenmessung im allgemeinen und Dosimetrie im besondern. Diese erste Gruppe von Kenntnissen ist wesentlich «physikalischer» Natur und teilweise seit längerer Zeit und teilweise auch relativ vollständig bekannt.
- b) Ergebnisse und Anschauungen der Wirkungen ionisierender Strahlungen auf chemisch definierte Systeme, zusammengefasst unter dem Begriff *Strahlenchemie*. Dieses Wissensgebiet ist neuesten Datums und noch sehr unvollständig, sowohl bezüglich des Erfahrungsmaterials als auch der Interpretation.
- c) Phänomenologie und Anschauungen der Wirkungen ionisierender Strahlungen auf lebende Systeme, einschliesslich Strahlentherapie und Strahlenschutz, zusammengefasst unter den Begriff *Strahlenbiologie*. Die empirischen Kenntnisse dieses Gebietes sind ausserordentlich vielseitig und zahlreich. Es liegen hier mehr oder weniger saubere quantitative, aber noch viel mehr qualitative Erfahrungen vor über sehr zahlreiche Vorgänge an vielen Spezies des Tier- und Pflanzenreiches und über besondere Organe und teilweise (Mensch) unter den verschiedensten möglichen Zusatzbedingungen. Gerade diese vielseitigen Erfahrungstatsachen machen aber eine Darstellung derselben unter einheitlichen Gesichtspunkten oder gar im Rahmen einheitlicher Theorien noch nicht möglich.

Ursächlich sind in dieser Aufzählung die vorgenannten Erscheinungen den nachgenannten übergeordnet, auch wenn unsere Kenntnisse keinesfalls auf diesem Wege erworben worden sind.

Ionisierende Strahlungen werden so genannt, weil sie auf Grund ihrer Energie befähigt sind, die von ihnen betroffenen Stoffe zu ionisieren durch die Wechselwirkungen ihrer Quanten, Elektronen oder schweren Korpuskeln mit den Konfigurationselektronen der Atome und Moleküle des bestrahlten Systems und insbesondere durch den Energieabbau der hierbei entstehenden Primärelektronen. Ionisierende Strahlungen umfassen somit energiereiche Photonen (Röntgen- und γ -Strahlen), schnelle Elektronen (z.B. β -Strahlen), schnell bewegte Ionenstrahlen (z.B. Protonenstrahlen, α -Strahlen), energiereiche Atomkerntrümmer einschliesslich Neutronen.

Die Wechselwirkungen zwischen der ionisierenden Strahlung und der von dieser durchstrahlten Materie bilden Ursache und Ausgangspunkt jeglicher Art von *Strahlenwirkungen*, die an dem betroffenen Stoffsystem beobachtet werden

können (Energieprinzip). Es gilt dies selbstverständlich in vollem Umfange auch für irgendwelche biologische Systeme. Es ist deshalb sehr wünschenswert, über diese Wechselwirkungen (sog. *physikalischer Primäreffekt*) möglichst vollständig und genau unterrichtet zu sein.

Am einfachsten sind die Verhältnisse offenbar bei verdünnten Gasen, und hier sind sie auch recht weitgehend und teilweise quantitativ bekannt (z.B. Ionenzahlen, Nebelkammerbilder). Eine ionisierende Korpuskel oder ein Elektron durchläuft in einem Gas eine *Bahn* (je nach Natur und Energie mehr geradlinig oder aber sehr kompliziert) und erzeugt auf derselben eine bestimmte Anzahl Ionenpaare (Grössenordnung 100 000 für einen α -Strahl oder ein Proton von einigen MeV, einige 10 000 oder weniger für ein Primärelektron, Photo-, Compton-, Paarbildungselektron). Der Energiebetrag zur Bildung eines Ionenpaares ist von der chemischen Natur des Gases und von der Strahlung weitgehend unabhängig und beträgt zwischen etwa 26 bis 36 eV. In dieser erstaunlichen Tatsache liegt einer der Schlüssel zum tiefern Verständnis der mannigfaltigen Folgewirkungen verborgen, erstaunlich deshalb, weil die Ionisationspotentiale verschiedener Stoffe recht unterschiedlich sind, wie z.B. die Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1
Ionisationspotentiale einiger gasförmiger Substanzen

Substanz	Formel	Ion. Pot. in eV.
Helium	He	24,46
Wasserstoff	H ₂	15,6
Sauerstoff	O ₂	12,5
Stickstoff	N ₂	15,6
Argon	A	15,68
Wasser	H ₂ O	12,56
Methan	CH ₄	14,5
Aethan	C ₂ H ₆	12,8
Amoniak	NH ₃	11,2
Alkohol	C ₂ H ₅ OH	11,3

Es ist eine ausserordentlich wichtige Zukunftsaufgabe, den auch heute fast noch völlig ungeklärten Fragenkomplex zu untersuchen, was mit der Energiereizanz von etwa 10 bis 25 eV im Einzelfall geschieht. Zunächst ist neben der Ionisation sicher ein weiteres Phänomen, über welches Informationen erhältlich sind, von wesentlicher Bedeutung, nämlich die *Anregung*, d.h. die Elektronenverschiebung auf energiereichere Niveaus in Atomen, Radikalen, Molekülen, eventuellen Komplexen. Diese kann sich z.B. durch die nachträgliche Emission von Fluoreszenzlicht äussern. Quantitative Ergebnisse sind hier aber noch nicht vorhanden, und eine genauere Interpretation der Phänomene und besonders der

Energieverhältnisse ist erst in Zukunft zu erwarten. Sicher ist jedoch, dass die Anregungspotentiale allgemein wesentlich kleiner sind als die Ionisationspotentiale, so dass auf eine Ionisation im Mittel einige Anregungen zu erwarten sind (etwa 3—6). Dabei sind schon in kleinen Molekülen eine sehr grosse Anzahl verschiedener Energiezustände möglich (vgl. Bandenspektren).

Überlässt man ein durch Strahlung solcherart verändertes Gas sich selber, so wird mit der Zeit wieder ein «normaler» Zustand zurückgebildet durch *Rekombination* der Ionen und durch Rückkehr der angeregten Partikel in den *Grundzustand*. Der erstere Vorgang wird zeitlich annähernd beherrscht durch die Gleichung:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2; \quad \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -\alpha t$$

wobei $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ beträgt und n bzw. n_0 die Ionenzahlen zu den Zeiten t und 0 bedeuten. Die praktisch vollständige Rekombination in Gasen von Normalzustand erfordert also Zeiten von der Grössenordnung von einigen Sekunden, wogegen der Grundzustand bei Anregungen im allgemeinen viel schneller (Grössenordnung 10^{-8} — 10^{-6}sec) wieder erreicht ist. Die Rekombination erfordert das Zusammentreffen von 2 Partnern mit entgegengesetzter Ladung (positives und negatives Ion oder Elektron), deren Vereinigung ein energiepositiver (exothermer) Prozess ist und bei polyatomaren Molekülen meist eine Dissoziation bewirkt. Wie aber aus den Untersuchungen der Massespektroskopie ganz allgemein bekannt ist, führt bei Molekülen auch schon die Ionisation allein in sehr zahlreichen Fällen zur Dissoziation, wobei die Lage der Bruchstellen durch die Struktur der Moleküle bestimmt wird und mit den möglichen Maxima der Schwingungsamplituden im Zusammenhang stehen.

Es erscheint von hohem allgemeinem Interesse, besonders im Hinblick auf die biologischen Strahlenwirkungen, einige solche Ergebnisse etwas eingehender zu betrachten. Die Tabellen 2 und 3 geben etwas vereinfachte und etwas schematisierte Messresultate wieder. Es sind darin enthalten die relativen Häufigkeiten von einfach positiven Ionen, wie sie in der Ionenquelle des Massespektrometers durch Elektronenstoss (einige keV) erhalten werden und als solche nach Durchlauf des Spektrometers gesammelt werden können.

Die Tabelle 2 enthält Messergebnisse an Oktanen C_8H_{18} verschiedener Konstitution nach *Bloom, Mohler, Lengel* und *Wise*¹⁾, wobei die wirklichen Zahlenverhältnisse auf 50, 25, 15 % auf- oder abgerundet worden sind und alle Spaltungen unter 10 % nicht in die Tabelle aufgenommen wurden. Die erste Kolonne enthält die Substanz mit den möglichen Lagen der Bruchstellen (25 % und mehr), und die zweite Kolonne gibt noch zusätzliche ionisierte Bruchstücke mit Häufigkeiten von ca. 15 % an, wobei der Index die Zahl der C-Atome im Bruchstück bedeutet. Doppelbrüche sind unterstrichen.

In Tabelle 3 dagegen sind die Häufigkeiten der häufigsten positiven Ionen, die im Massespektrometer durch Elektronenstoss als Bruchteile aus n-Butan C_4H_{10} entstehen, nach *Hipple, Fox und Condon*²⁾ zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die relative Häufigkeit der ionisierten Bruchstücke der zweiten Kolonne in relativem Mass und die letzte Kolonne als umrahmten Anteil die wahrscheinlichste Konstitution dieses Anteils und damit die wahrscheinlichsten Lagen und Arten der Molekülbrüche.

Es geht aus diesen beiden Tabellen mit aller wünschbaren Deutlichkeit hervor, dass schon bei relativ sehr einfach gebauten Systemen die primären Strahlenreaktionen keineswegs einfacher Natur, sondern sehr vielseitig und komplex sind und zu vielen und verschiedenen Reaktionspunkten führen, wobei mehrfache Molekülsplattungen ein durchaus häufiges Phänomen sind.

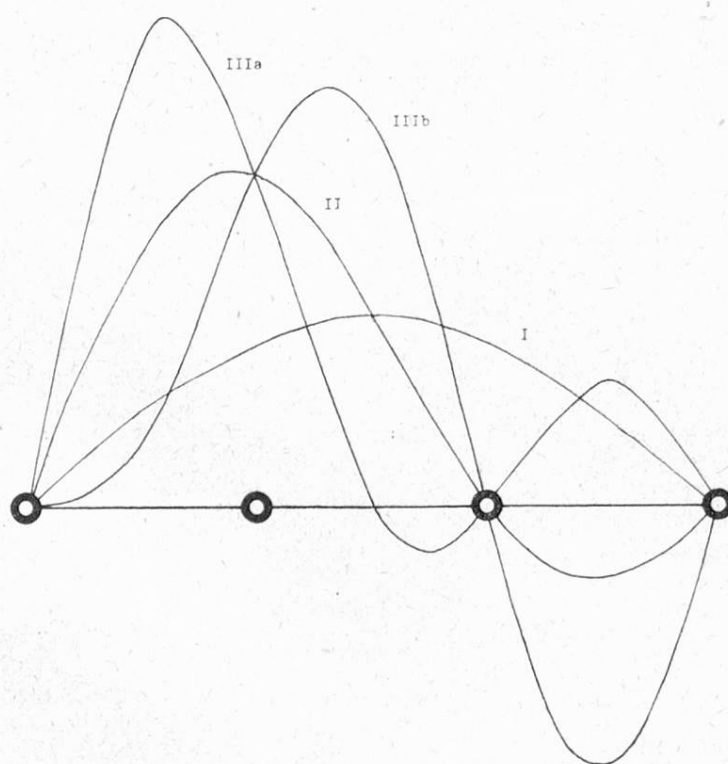


Abb. 1

Schwingungsamplituden in einem linearen, 4-atomigen Molekül, z.B. n-Butan, mit der Grundfrequenz (I) und der ersten (II) Oberfrequenz und den beiden Phasen der zweiten Oberfrequenz (IIIa und IIIb), stark schematisiert

Die Hauptbrüche von Molekülketten können, wie schon erwähnt, grundsätzlich aus der Verteilung der Amplitudenmaxima vorausgesehen werden, wie Abbildung 1 für den Vergleich mit n-Butan zeigt. Das Verhältnis der Bruchstücke mit 3 C-Atomen zu denen mit 2 ist sehr annähernd wie 2 : 1, wie es die einfache Amplitudenverteilung grundsätzlich erfordert.

Tabelle 2

Häufigste Spaltungen an verschiedenen Oktanen nach Ionisation durch Elektronenstoss, etwas schematisiert

1.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{50 \leftarrow}{ }-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$C_2 = 15, C_4 = 15$
2.	$\begin{array}{c} 25 \leftarrow \quad \quad \quad \leftarrow 25 \quad \quad \quad \rightarrow 25 \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15$
3.	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \leftarrow 25 \quad \rightarrow \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15$
4.	$\begin{array}{c} 50 \leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow 25 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15, C_4 = 15$
6.	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \leftarrow 50 \quad \rightarrow \\ \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15$
9.	$\begin{array}{c} 50 \leftarrow \quad \quad \quad \leftarrow 25 \quad \rightarrow \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15$
10.	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \leftarrow 25 \quad \rightarrow 50 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15, C_4 = 15$
11.	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \leftarrow 50 \quad \rightarrow \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15$
17.	$\begin{array}{c} 25 \leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow 50 \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15, C_4 = 15$
18.	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \leftarrow 50 \quad \rightarrow \\ \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$C_2 = 15, C_3 = 25$

Tabelle 3
Häufigste Spaltungen an n-Butan nach Ionisation durch Elektronenstoss

Relat. Häufigkeit %	Ionisiertes Bruchstück	Wahrscheinlicher Bruch
40	$C_3H_7^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
14	$C_2H_5^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
13	$C_3H_5^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
10,5	$C_2H_4^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
9,5	$C_2H_3^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
8	$C_3H_6^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $
5	$C_3H_3^+$	$ \begin{array}{ c c c c } \hline H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $

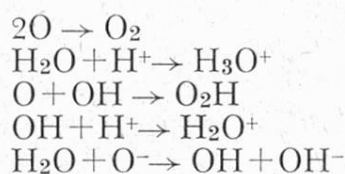
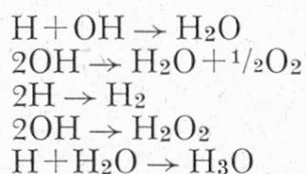
Für das Verständnis der Verhältnisse bei biologischen Strahlenwirkungen sind die Bruchstücke des Wassermoleküls von höchstem Interesse, weil ja das Wasser der weitaus wichtigste Aufbaustoff aller Lebewesen ist. Massespektro-

metrische Untersuchungen nach *Mann, Hustrulid* und *Tate* ³⁾ sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Dabei beträgt die Ionisierungsarbeit für Wasserdampf annähernd 28 eV pro Ionenpaar.

Tabelle 4

Ionenart	Wahrscheinlicher Prozess	eV Appearance Potential
H_2O^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2e$	$13,0 \pm 0,2$
OH^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^+ + 2e$	$18,7 \pm 0,2$
O^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^+ + 2e$	$18,8 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^+ + 2e$	$28,1 \pm 1,0$
H_3O^+	$(\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+) (?)$	$13,8 \pm 0,5$
H^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + 2e$	$19,5 \pm 0,2$
H_2^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+ + 2e$	$23,0 \pm 2,0$
H^-	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^-$	$5,6 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}^-$	$8,5 \pm 1$
O^-	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^-$	$7,5 \pm 0,3$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \text{O}^- + e$	$23,7 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{O}^- + 2e$	$36,0 \pm 3$

Zwischen den kurzlebigen geladenen und neutralen Intermediärprodukten sind zahlreiche Reaktionen, die z.T. sofort oder aber über weitere Reaktionsschritte unter sich oder mit dem Substrat zu stabileren Endprodukten führen, zu erwarten, wie z.B.



Es braucht also, und dies ist eine sehr wesentliche Feststellung, das System im Endzustand keineswegs wieder identisch zu sein mit demjenigen vor der Bestrahlung, sondern im Gegenteil werden mehr oder weniger zahlreiche andere stabile Endprodukte gebildet werden müssen.

Biologische Systeme sind aber nur innerhalb sehr enger, stofflicher und besonders energetischer Grenzen lebensfähig. Sie sind ihrer Natur nach von den bisher betrachteten monomolekularen Gasen ausserordentlich verschieden. Neben der viel dichteren Aggregation des Stoffes besteht der Hauptunterschied wohl darin, dass biologische Systeme einen Zustand höchster stofflicher Ordnungsorganisation darstellen, während sich ein Gas normalerweise im Zustand höchster Desorganisation befindet.

Bei kondensierten Systemen irgendwelcher Art sind die Verhältnisse der Wechselwirkungen mit ionisierenden Strahlungen gewiss ganz allgemein sehr wesentlich komplizierter. Die Primäreffekte, d.h. Ionisationen und Anregungen von Atomen, Molekülen oder Komplexen irgendwelcher Art sind sicherlich qualitativ und quantitativ zunächst in sehr ähnlicher Weise vorhanden wie bei Gasen, wie der ähnliche Verlauf und die ähnliche Grössenordnung der elektrischen Leitfähigkeitszunahme von flüssigen Dielektrika bei Bestrahlung zeigt (*Jaffé, Greinacher, Stahel, Taylor*). Das weitere Schicksal irgendwelcher Zwischenzustände und Zwischenprodukte, also Ionen, Radikalen, angeregten Molekülen, wird jedoch schlechthin durch die unmittelbare Umgebung, also die molekularen Nachbarn und deren Zustände vorgeschrieben. Wie beispielsweise die Scintillationen von zahlreichen Kristallen zeigen, verteilt sich die aufgenommene Strahlenenergie sehr schnell auf relativ sehr grosse Bereiche, wobei unter Umständen sehr zahlreiche Anregungen stattfinden können. So erzeugt ein α -Strahl von etwa 5 MeV Energie in ZnS beiläufig 1—2 Millionen Lichtquanten, wobei er sicher nicht so viele Atome bei seinem Durchgang durch das Kristallgitter direkt hat «treffen» können. Ebenso ist die Rückbildung von Zwischenzuständen, also die Rekombination von Ionen und der Wiedereinfang abgetrennter Elektronen, aber auch die Wiedervereinigung von Spaltungsprodukten z.B. in Flüssigkeiten ein weit wahrscheinlicherer Prozess, weil die schweren Atomzentren gar nicht Zeit haben, sich so weit räumlich voneinander zu entfernen, bis die Zeit

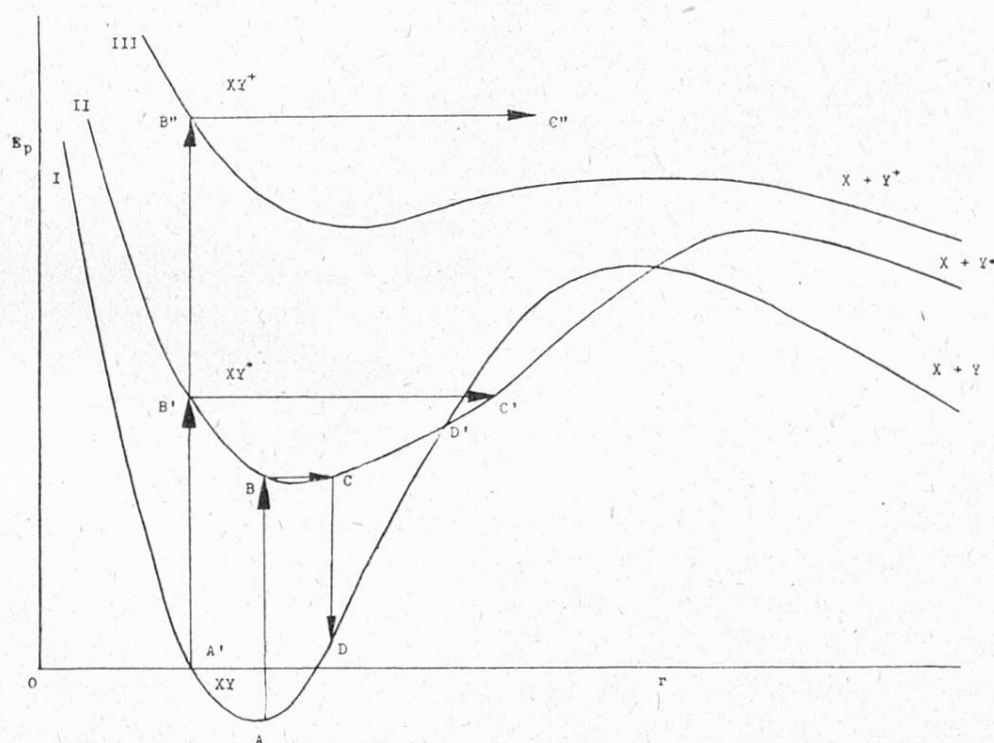


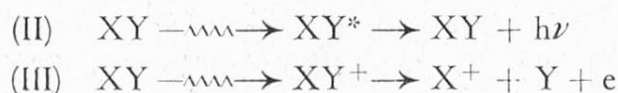
Abb. 2

Schematische Potentialverläufe in einem 2-atomigen Molekül im neutralen (I), angeregten (II) und ionisierten Zustand (III), mit dem Verlauf einiger elektronischer Änderungen

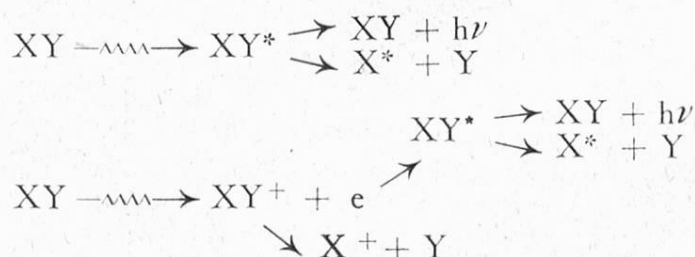
zur Herstellung irgendeines stabilen elektronischen Endzustandes verstrichen ist (*Franck-Condon-Prinzip*).

Andererseits sind Reaktionen zwischen wirklich primär gebildeten Produkten unter sich und mit neutralen Molekülen aber sehr wahrscheinlich, wobei neben zunächst unbekannten Zwischenprodukten sicher relativ langlebige Agglomerationen eines Ions mit einigen (2—6 für H_2O) neutralen Molekülen (sog. Clusters) entstehen müssen, wie beispielsweise die Ionenwanderungsgeschwindigkeiten be- weisen.

Die grundsätzlichen Energieverhältnisse bei zweiatomigen Molekülen und die dabei möglichen Vorgänge sind in Abbildung 2 dargestellt. Es sind drei Potentialverläufe angenommen für die Grundzustände $\text{X} + \text{Y}$ und die Verbindung XY (I), sowie für eine Anregung (II) und eine Ionisation (III). Durch die Strahlung wird die Verbindung XY entweder angeregt (II) oder ionisiert (III). Je nach dem Verlauf der Potentialkurven tritt keine Dissoziation (z.B. II) oder aber eine Spaltung des Moleküls ein (z. B. III). Diese Vorgänge wären beispielsweise folgendermassen zu formulieren:



Ebenso sind aber bei anderer Lage der Potentialkurven auch Anregungen mit Dissoziation und Ionisation ohne Dissoziationen grundsätzlich möglich, also:



Dabei muss der Übergang $\text{XY}^* \rightarrow \text{XY}$ nicht unbedingt mit Strahlenemission verbunden sein, sondern kann auch strahlungslos unter Aufteilung der Energie in irgendwelche thermischen Schwingungszustände stattfinden (vgl. $\text{C}' \rightarrow \text{D}' \rightarrow \text{D}$ in Abb. 2).

Bei mehratomigen Molekülen ist grundsätzlich für jede einzelne Bindung eine entsprechende Gruppe von Potentialverläufen anzunehmen, die zum mindesten für kleinere Abstände nicht voneinander unabhängig sind. Damit wird aber eine Darstellung schon bei relativ kleinen Molekülen sehr kompliziert. Grundsätzlich müsste sie aber gleichgeartet sein wie Abb. 2.

In festen Körpern (z.B. Kristallen oder Gläsern) ist die Ionisation im wesentlichen gleichbedeutend mit dem sog. *innern Photoeffekt*. Durch die Strahlung wird ein Elektron auf ein höher gelegenes unbesetztes Niveau gehoben. Derartige Niveaus sind aber in Festkörpern nicht mehr einem einzigen, besonderen Atom zuzuordnen, sondern sie fliessen ineinander über und bilden *Niveaubänder*, die ganzen Gitterkomplexen gemeinsam sind. Auf solchen nicht vollbesetzten Bän-

dern sind Elektronen frei beweglich (Leitfähigkeitsbänder, metallische Leitung). In Isolatoren sind diese Bänder entweder voll besetzt oder leer. Wird durch die Strahlung ein Elektron aus einem besetzten Band in ein leeres, höher gelegenes Band gehoben, so muss es hier Eigenschaften der metallischen Leitung annehmen (*Photoleitfähigkeit*). Fällt ein solches Elektron beispielsweise an einer Störstelle des Leitfähigkeitsbandes (Fremdatom, Gitterfehler) wieder in den Grundzustand zurück, so wird ein Fluoreszenzquant ausgestrahlt.

$$E - h\nu \geq 0 \quad \text{sog. Stokes'sche Fluoreszenz.}$$

Das Elektron kann aber auch in einem etwas tiefern, unbesetzten Niveau, zu dem ein direkter Übergang (von unten) «verboten» ist, fixiert werden und nun in dieser *Elektronenfalle* sehr lange Zeit verharren. Aus derselben kann es nur durch eine zusätzliche kleine Energie ϵ , wie etwa durch einen Stoss eines Nachbaratoms oder ein energiearmes Quant wieder in das Leitfähigkeitsband gehoben werden und von dort unter Umständen in den Grundzustand zurückfallen (Anregung der *Phosphoreszenz* durch Wärme, Infrarot, mechanische Energie).

Die Zahl der Elektronenfallen pro Masseinheit ist für einen bestimmten Stoff konstant (*Minder*). Das Auffüllen der Elektronenfallen mit Elektronen bedingt eine Farbänderung (meist eine Vertiefung der Opazität), welche durch Absorption an diesen Stellen bewirkt wird und durch Erwärmung oder mechanische Bearbeitung unter Aussendung von Phosphoreszenzlicht wieder rückgängig gemacht werden kann (sog. *Thermo-* oder *Tribolumineszenz* zahlreicher fester Stoffe wie Calcit, Fluorit, Quarz, Glas).

Es mag von allgemeinerem Interesse sein, für die vorstehend skizzierten Elementarvorgänge eine Art grössenordnungsmässige Zeitskala aufzustellen. Eine solche sehr unvollständige ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5
Zeitskala

$10^{-18} - 10^{-16} \text{ sec}$	Durchgang einer ionisierenden Partikel durch ein Molekül
$10^{-14} - 10^{-13} \text{ sec}$	Zeit für eine innermolekulare Schwingung
10^{-13} sec	Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen
$10^{-12} - 10^{-11} \text{ sec}$	Zeit für die Verschiebung eines kleinern Moleküls (z. B. H_2O) um seinen Durchmesser infolge der <i>Brown'schen</i> Bewegung in einer Flüssigkeit
$10^{-8} - 10^{-7} \text{ sec}$	Anregungsdauer für erlaubte Zustände
$10^{-5} - 10^{-4} \text{ sec}$	Reaktionszeit von Ionen in molarer Konzentration
$10^{-2} - 10^{+2} \text{ sec}$	Ionisationsdauer
$10 - \infty$	Verweilzeit von Elektronen in Fallen

Für einen endlichen, bestrahlten Körper ist die Ionisation aber ein sehr seltenes und längs der Bahn der Korpuskel statistisch verteiltes Phänomen, wobei allerdings die Ionendichte auf der Bahn selbst relativ hoch sein kann. Wenn wir heute wissen, dass etwa 500 r auf einen Menschen eingestrahlt mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit zum Tode führt, so lässt sich leicht berechnen, dass hierbei nur ein Molekül auf etwa 20 Millionen (H_2O) im Mittel ionisiert war. Die Gesamtenergiezufuhr beträgt dabei in konventionellen Einheiten ausgedrückt etwa 70 cal auf 70 kg und entspricht ungefähr der Wärmezufuhr durch einen Teelöffel voll heissen Tee! Auch in dieser zweiten erstaunlichen Tatsache liegt ein Schlüssel zum tiefern Verständnis besonders der biologischen Strahlenwirkungen verborgen.

Schliesslich gibt es auch noch eine dritte erstaunliche Tatsache bei der Betrachtung biologischer Strahlenreaktionen, nämlich die sehr weitgehende Analogie, ja die völlige Identität der beobachtbaren Phänomene, die bei Bestrahlung resultieren, mit denjenigen, welche durch zahlreiche Stoffe mit bekanntem Chemismus bewirkt werden (Mitosegifte).

Die allgemeinere Phänomenologie der biologischen Strahlenwirkung soll hier kurz überblickt werden. Sie zeigt die folgenden Gesetzmässigkeiten:

- a) Allgemein steigt die beobachtete biologische Strahlenwirkung mit der Strahlendosis stetig an.
- b) Hierbei zeigen einige Wirkungen, wie vielleicht die Erzeugung von geschlechtsgebundenen Mutationen (Zimmer u.a.) keine Zeit- bzw. Intensitätsabhängigkeit (sog. Gesetz nach *Bunsen-Roscoe*). Die meisten biologischen Wirkungen aber zeigen eine Intensitätsabhängigkeit (Zeitfaktor, Regel von *Schwarzschild*, z.B. *Liehti*, *Goldfelder*, *Minder*), d.h. gleiche Strahlenmengen, die unter verschiedenen Intensitäts-Zeitprodukten zur Einwirkung gebracht werden, verursachen verschieden grosse Wirkungen. Das Ausmass der Strahlenwirkung ist also neben einer Dosisfunktion zusätzlich noch eine Intensitäts- oder Zeitfunktion oder beides (vgl. Abb. 3).
- c) Alle biologischen Strahlenwirkungen erfordern zu ihrer Ausbildung Zeit, welche als Latenzzeit bezeichnet wird.
- d) Es gibt *keine* für ionisierende Strahlungen *spezifische biologische* Wirkungen.
- e) Strahlenwirkungen sind wohl ausnahmslos *destruktiver* Natur im Sinne einer Desorganisierung der Organisationen der biologischen Substanz. Scheinbare Ausnahmen (wie z.B. Wachstumsförderungen bei kleinen Strahlendosen) zeigen im mikroskopischen Bild dieselben Erscheinungen wie sichere «Schädigungen».
- f) Für ein und denselben «Effekt» (z.B. Tod) sind bei verschiedenen biologischen Stämmen sehr unterschiedliche Dosen notwendig, z.B. Grössenordnung 500 r bei Säugetieren, 50 000 r bei Insektenimagines. Die Ursachen ein und derselben Erscheinung sind also bei verschiedenen Objekten sicher sehr ver-

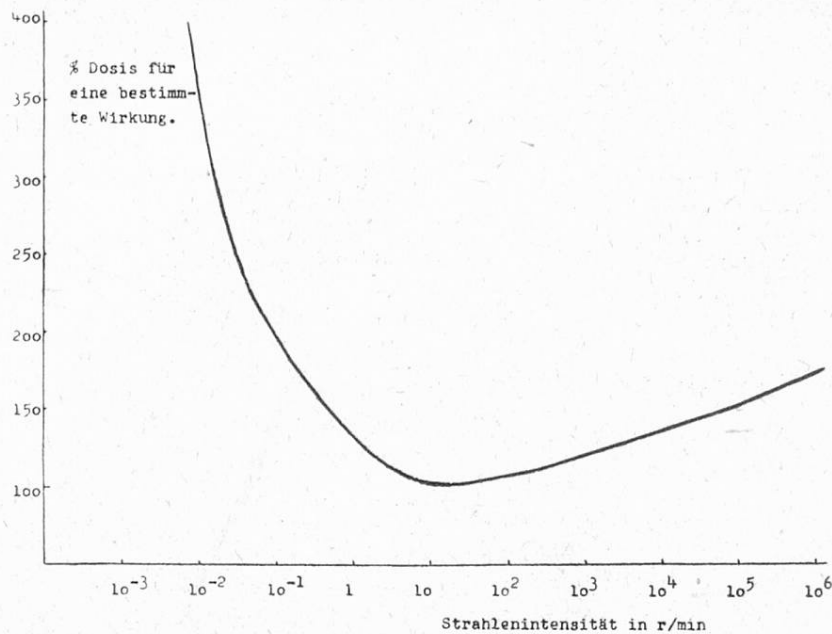


Abb. 3

Schematische Darstellung des «Zeitfaktors» der biologischen Strahlenwirkung für ein und denselben Effekt bei verschiedenen Strahlenintensitäten

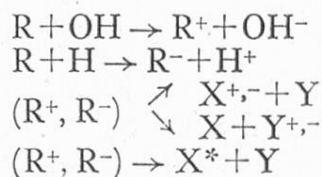
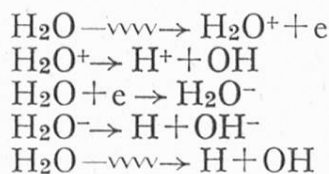
schieden. Umgekehrt können aber auch bei ein und demselben Objekt sehr verschiedene Ursachen zu ein und derselben sichtbaren Wirkung führen (*Rajewsky*).

- g) Allgemein gilt die Regel von *Bergonié-Tribondeau*, nach welcher die Empfindlichkeit ganz allgemein um so grösser ist, je höher die Intensitäten der Reproduktion und des Stoffwechsels sind. Im Zustand des latenten Lebens ist die Empfindlichkeit sehr stark herabgesetzt (*Ascaris*, Samen).
- k) Die Empfindlichkeit kann allgemein auch durch Änderung des Chemismus, wie z.B. diejenige des Wassergehaltes oder durch Zusätze (insbesondere SH-Verbindungen, Alkohole), sehr stark verändert werden.
- i) Die Strahlenempfindlichkeit zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur und ist unterhalb des Schmelzpunktes des Wassers sehr gering.

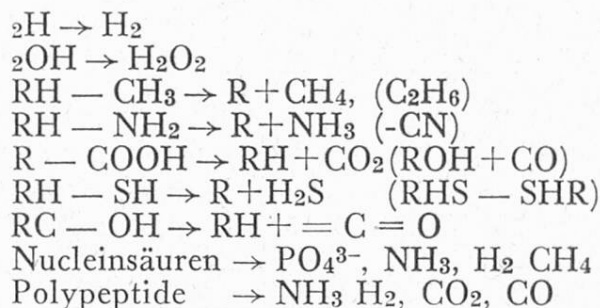
Versucht man sich auf Grund der heutigen Vorstellungen ein Bild der grundsätzlichen Vorgänge der biologischen Strahlenwirkungen zu machen, so könnte ein solches durch das folgende Schema dargestellt werden:

1. *Physikalische Primärwirkung* besteht in Ionisationen, Anregungen und in erhöhten thermischen Energieinhalten von Molekülen.
2. *Dissoziation* von Molekülen unter Bildung zahlreicher reaktionsfähiger Zwischenprodukte und kleiner, eventuell stabiler Spaltprodukte.

3. *Reaktion der Zwischenprodukte* mit dem Substrat und untereinander, d.h. besonders Oxydationen und Reduktionen, vorzugsweise bewirkt durch Radikale, welche aus Wasser entstanden sind:



4. Bildung von stabilen, meist *niedermolekularen Endprodukten*, wie z.B.:



Daneben entstehen aber auch zahlreiche andere Reaktionsprodukte und im untergeordneten Masse auch Polymerisation. Mehrere dieser Reaktionsprodukte sind ausgesprochene Organgifte.

5. *Reaktion (Gegenwirkung) des Organismus* oder von Teilen, Organen, Prozessen oder Teilvorgängen desselben auf die Zwischen- oder/und Endprodukte, mit oder ohne morphologische und physiologische Erscheinungen.
6. *Spätwirkungen* als Abschluss des Zusammenwirkens von Organismus und der durch die Strahlung unmittelbar oder mittelbar bewirkten Veränderungen. Diese sind meist weitgehend irreversibel (Tod, Mutation, Wachstumsstillstand, Verlust der Teilungsfähigkeit, Sterilität, Nekrose).

Wie die vorstehend skizzierten neuern, insbesondere strahlenchemischen Untersuchungen gezeigt haben, kann keine Rede von einem einheitlichen Komplex von Vorgängen sein, der zu einer bestimmten biologischen Wirkung führen soll. Insofern ist auch jegliche einheitliche Theorie der biologischen Strahlenwirkungen heute nur mehr als reiner Formalismus zu betrachten. Dies gilt insbesondere für die sog. Treffertheorie mit all ihren mannigfaltigen Ansätzen und Folgerungen. Durch ionisierende Strahlungen werden in biologischen Systemen überhaupt alle veränderbaren materiellen und energetischen Zustände und Vorgänge mehr oder weniger stark verändert, und die Zahl der Reaktionsprodukte ist Legion. Was dabei im Einzelfall bedeutungsvoller erscheint, hängt wesentlich nur von der Art des Objektes, besonders aber von der Art der Beobachtung und der beobachteten Reaktion ab. Ein Beispiel möge dies erläutern. Nach Bestrahlung von ca. 500 r zeigen die Zellen des Hodenparenchyms und

des Knochenmarks zahlreiche und schwere Veränderungen, diejenige des Nervensystems praktisch keine. Man würde nun den Schluss ziehen, dass die erstern sehr viel strahlenempfindlicher wären als die letztern. Demgegenüber würde aber eine Untersuchung z.B. des Redoxpotentials genau das Umgekehrte ergeben. Es gibt weder spezifische biologische Strahlenreaktionen, noch irgendwelche spezifischen Strahlenempfindlichkeiten. Wir sind heute von einem «Verstehen» biologischer Strahlenreaktionen viel weiter entfernt, als man dies noch vor etwa 20 Jahren zu sein glaubte, obwohl die Kenntnisse der Phänomenologie eine viel grössere und viel tiefere geworden ist.

Zurückkommend auf die drei eingangs erwähnten erstaunlichen Tatsachen sind hierüber folgende allgemeine Bemerkungen zu machen:—

1. Die Ionisation, welche allein durch die Strahlenmessung erfasst wird, ist nur eine Erscheinungsform der primären Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie und ein offenbar gegenüber andern Möglichkeiten der Energiezufuhr statistisches Phänomen.
2. Der Einzelakt der Wechselwirkung zwischen Strahlung und biologischen Objekten, wenn er auch an sich ein sehr seltenes Phänomen ist, umschliesst derart viele Möglichkeiten und führt in jedem Einzelfall zu derart tiefgreifenden Änderungen der stofflichen Vorgänge und der stofflichen Zusammensetzung und zu so vielen Folgeprodukten, dass eine Restitution innerhalb dem sehr engen thermodynamischen Gebiet, in welchem das Leben existieren kann, in den allermeisten Fällen nicht möglich ist.
3. Der Organismus reagiert auf Strahleneinflüsse (wirkt denselben entgegen) so wie er kann, und dies ist morphologisch und physiologisch, aber auch thermodynamisch und bezüglich der Zusammensetzung sehr beschränkt. Das biologische Substrat stellt eine äusserst sinnvolle stoffliche Agglomeration höchster Ordnung und Organisation dar, und alle wesentlichen stofflichen Vorgänge sind so gerichtet, dass sie der Aufrechterhaltung dieses thermodynamisch äusserst unwahrscheinlichen Zustandes dienen. Jeder noch so kleine Eingriff in die Elementarzustände und Elementarprozesse dieses Gleichgewichtes muss zu Richtungsänderungen führen, welche meist irreversible Fehlergebnisse zum Gefolge haben.

Literatur

- ¹⁾ E. G. Blom, F. L. Mohler, J. H. Lengel und C. F. Wise, J. Res. Natl. Bur. Standards **40**, 437 (1948).
- ²⁾ J. A. Hipple, R. E. Fox und E. U. Condon, Phys. Rev. **69**, 347 (1946).
- ³⁾ A. K. Mann, A. Hustrulid und J. T. Tate, Phys. Rev. **58**, 340 (1940).

Die Vorträge der Herren Dr. *Melcher* und Dr. *Minder*, welche einen tiefen Eindruck hinterliessen, lösten eine rege Diskussion aus. Im Zeitalter der Kernspaltungen sind wir verpflichtet, grösste Disziplin walten zu lassen; denn mit kleinsten Energiemengen entstehen ungeheure Wirkungen mit unheimlichen Möglichkeiten.

M. Potterat, Bern:

Application des complexones au dosage des sucres

Cette communication a déjà parue dans les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène», vol. 45, fasc. 4, p. 312 (1954).

Il ressort de la discussion, d'attendre encore si les promesses avec cette nouvelle méthode se réaliseront; car elle nécessite encore de nombreux essais, d'autant plus que l'auteur n'a travaillé qu'avec des substances pures et non sur des denrées alimentaires.

Dr. *L. Schnetzer*, Liebefeld-Bern:

Über die Beständigkeit des Carotins in frischem und künstlich getrocknetem Gras

Die natürliche Heuwerbung zählt von alters her zu den in der Landwirtschaft üblichen Konservierungsverfahren. Nachdem man erkannt hatte, dass diese Form der Graströcknung mit erheblichen Verlusten an Nähr- und Zusatzstoffen verbunden ist, wurde versucht, durch Änderung der Trocknungstechnik zu besseren Ausbeuten zu kommen. Diese Bestrebungen führten zunächst zur Gestellheu-trocknung, die gegenüber dem Bodenheu zwar eine verbesserte Dürrfutterqualität lieferte, aber noch keineswegs befriedigte. Weit günstigere Ergebnisse erzielte die «künstliche» Graströcknung, die ungefähr zu Beginn des Zweiten Weltkrieges in der Schweiz zunehmende Bedeutung gewann. Es handelt sich dabei um Trocknungsanlagen verschiedener Bauprinzipien (Trommel-, Band-, Schubwende-, Schnellumlauftrockner u.a.), die teils mit elektrischer Energie gespeist, teils mit Öl beheizt werden. Sie erlauben, Grünfutter in kurzer Zeit ohne wesentliche Nährstoffverluste zu trocknen. Zur Zeit sind etwa 80 solche Trockner in unserem Land in Betrieb, und das Interesse an weiteren Anlagen ist nach wie vor gross.

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiete der künstlichen Graströcknung ist wohl vor allem eine Folge des nährstoffschonenden Trocknungsprozesses, bei dem auch lebenswichtige Zusatzstoffe, in erster Linie das Carotin, noch in bemerkenswerter Konzentration unverändert erhalten bleiben. Ein Nachteil des Trocken-grases ist jedoch, dass es kein Vitamin D enthält. Als Vitamin D-Quelle kommt daher nur sonnengetrocknetes Heu in Frage.

Die Carotine und insbesondere das β -Carotin wegen seiner etwa 2—3mal grösseren Wirksamkeit erfüllen in der Ernährung von Mensch und Tier eine wichtige Aufgabe. Als vor 25 Jahren durch *v. Euler* und *Karrer* ¹⁾ gezeigt wurde, dass das β -Carotin qualitativ die gleichen biologischen Wirkungen entfaltet wie das Vitamin A, war damit der Provitamin A-Charakter des β -Carotins und einiger anderer konstitutionell verwandter gelbroter Pflanzenpigmente sichergestellt. Die Vitamin A-Wirkung dieser zu den Polyenen gehörenden Farbstoffe ist an eine ganz bestimmte chemische Konstitution gebunden und kommt nur dann zur vollen Entfaltung, wenn in dem Carotinoid-Molekül das Grundskelett des Vitamins A bereits vorgebildet ist. Schon durch geringfügige Strukturänderungen im Iononring, wie Substitution durch OH-Gruppen oder Verschiebung von Doppelbindungen, kann die biologische Wirksamkeit aufgehoben bzw. beträchtlich vermindert werden (α -Carotin, γ -Carotin, Kryptoxanthin, Xanthophyll u.a.).

Der stark ungesättigte Charakter der Polyenpigmente bedingt eine grosse Empfindlichkeit gegenüber äusseren Einflüssen. Dies zeigt sich deutlich, wenn Lösungen von β -Carotin z.B. direkter Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden. Es konnte beobachtet werden, dass die Konzentration einer Carotinlösung (42 γ in 100 cm³ Lösung: 90 % P. Ae 40—60° C + 10 % Aceton), die 75 Minuten im Quarzrohr dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, nach der Bestrahlung nur noch 3 γ betrug. Durch die Lichteinwirkung waren rund 93 % des Carotins zerstört, die vorher intensiv gelbe Lösung also praktisch entfärbt. Doch nicht nur in isolierter Form, wo der Carotinabbau besonders anschaulich verfolgt werden kann, treten Carotinveränderungen auf. Auch in den Pflanzen selbst setzen sogleich Abbaureaktionen ein, wenn das eigentliche Leben im Organismus aufhört. Dies ist z.B. der Fall, wenn bei der Trockengrasbereitung («künstliche» Graströcknung) das frischgeschnittene Gras zwecks Energieeinsparung vor dem Trocknen an der Luft vorgewelkt wird. Die Carotinverluste bei diesem Welkprozess betragen nach holländischen Untersuchungen ²⁾ bei 18° C 10 % und bei 12° C 5 % pro Tag. Die Temperatur spielt also, nicht zuletzt wegen ihres Einflusses auf die Tätigkeit von Mikroorganismen und Fermentwirkungen, hierbei eine besondere Rolle. Ausserdem kommen noch Oxydation durch Luftsauerstoff, die UV-Strahlung des Tageslichtes und Feuchtigkeit ²⁾ als weitere Faktoren für Carotinverluste hinzu.

Eine ausgiebige natürliche Provitamin A-Quelle steht in den grünen Pflanzen zur Verfügung. Es hat sich gezeigt, dass der Carotingehalt der einzelnen Pflanzenarten recht verschieden ist und von mancherlei Faktoren, u.a. von Düngung und Alter der Pflanzen, beeinflusst werden kann. In der folgenden kurzen Übersicht (Tab. 1) sind Carotingehalte einiger Gemüse und Futterpflanzen zusammengestellt.

Die Tabelle lässt erkennen, dass mit der täglichen Nahrung dem tierischen Organismus z.T. recht beachtliche Mengen an Carotin zugeführt werden können. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Resorption während der Magen-Darmpassage sehr von der Form abhängig ist, in der die vitaminwirksame Substanz

Tabelle 1
Carotin in frischen Pflanzen in mg/kg

Pflanze	Werte aus der Literatur ^{*)}	Werte aus eigenen Untersuchungen ^{*)}
Grüne Bohnen	1,7– 2,2	
Erbsen	1,4– 1,7	
Karotten	66,0–91,0	94
Grünkohl	55,0	
Spinat	26,0–65,0	52
Salat	20,0–24,0	
Nüsslisalat		34
Endivie		18
Knaulgras (jung)		89
Rotklee (jung)		68
Klee-Grasgemisch		42
Schafgarbe		60

^{*)} Durchschnittszahlen aus grösseren Versuchsreihen

dem Organismus dargeboten wird. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Vitamin A-Aufnahme werden diejenigen Nahrungsmittel, in denen es schon als solches vorliegt, wie etwa in Fischölen oder Leber, besser ausgenützt als jene, in denen es als Provitamin, wie in den Gemüsen und grünen Pflanzen, enthalten ist. An Tierversuchen ist gezeigt worden, dass bei geringem Carotinangebot die effektive Ausnützung an sich zwar grösser ist, dass aber bei erhöhter Carotinzufuhr im Endeffekt doch ein absolut grösserer Anteil resorbiert wird (*Lenkeit*⁴⁾). Die physiologische Ausnützung ist ausserdem noch von weiteren Faktoren abhängig, u.a. auch von der Höhe des Carotinspiegels in der Leber. Immerhin sind aber die mit der Nahrung zugeführten Provitaminmengen wesentlich für eine ausreichende Vitaminversorgung.

Wie schon erwähnt, sind die Carotine in ihrer Wirksamkeit auf Grund ihres ungesättigten Charakters stark von äusseren Einflüssen abhängig. Es schien daher aufschlussreich, einmal den Einfluss der Temperatur bei kürzerer und längerer Einwirkungsdauer auf den Carotinabbau in frischgrünem Pflanzenmaterial etwas näher zu verfolgen. Um einen orientierenden Einblick in diese Zusammenhänge zu gewinnen, wurden mehrere Laboratoriumsversuche unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

Ein Luzerne-Grasgemisch wurde am Morgen geschnitten, auf etwa 2 cm gehäckselt, gut durchgemischt und davon Proben zu je 450 g ziemlich fest in Bechergläser gedrückt. Die mit Uhrgläsern bedeckten Bechergläser wurden dann serienweise im Trockenschrank Temperaturen von 30, 45, 60 und 75° C ausgesetzt und 3, 6, 12 und 24 Stunden dort belassen. Alle Proben wurden nach der Wärmebehandlung unter genau gleichen Bedingungen getrocknet und anschliessend sofort auf den Carotingehalt untersucht. Der Versuch wurde dreimal in Abständen von einer bis zwei Wochen mit dem gleichen Pflanzenmaterial wiederholt und die aus den 3 Untersuchungen errechneten Mittelwerte in der nachstehenden

Graphik aufgetragen. (Um die Werte miteinander vergleichen zu können, sind statt der absoluten Zahlen Prozentzahlen angegeben: Konzentration der unbehandelten Ausgangsprobe = 100 %; die Streuung beträgt im Durchschnitt ± 4 % vom errechneten Mittelwert.)

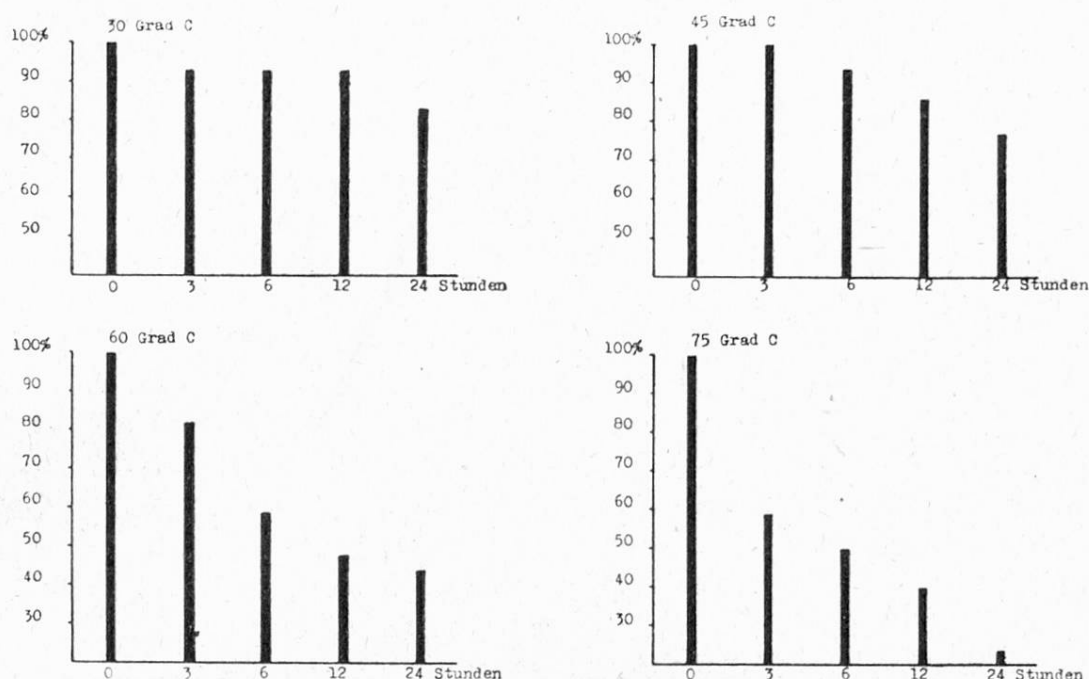


Abb. 1

Carotinabnahme in Gras bei Erwärmung

Erwartungsgemäss ist je nach Höhe und Dauer der Erwärmung ein mehr oder weniger starkes Absinken im Carotingehalt der behandelten Proben festzustellen. Bei niedriger Temperatur (30°) bleibt nach anfänglich geringer Abnahme (ca. 7 %) der Carotingehalt längere Zeit konstant und erfährt nach insgesamt 24 Stunden einen Totalverlust von rund 17 % gegenüber der unbehandelten Vergleichsprobe. Überraschend erscheint die Feststellung, dass bei 45° C in den ersten Stunden der Erwärmung weitgehende Konstanz, z.T. sogar ein geringer Anstieg über den Ausgangscarotingehalt beobachtet werden kann. Diese eigenartige Erscheinung wird auch bei frisch bereiteten Carotinlösungen beschrieben, die in den ersten Stunden ihrer Aufbewahrung eine Zunahme der Farbintensität um etwa 2 % erfuhren ⁵⁾⁶⁾. Die Diagramme bei 60° und 75° bestätigen die Erwartung, dass bei rigorosen Temperaturbedingungen der Carotinabbau sofort einsetzt und rasch zu bedeutenden Verlusten führt. Während bei 30° nach 24 Stunden eine Carotinabnahme von nur 17 % zu verzeichnen ist, beträgt der Verlust bei 75° in der gleichen Zeit schon mehr als 75 %.

Diese Zahlen, die zwar nicht ohne Vorbehalt auf praktische Verhältnisse übertragen werden können, vermögen doch recht anschaulich zu zeigen, dass in längere Zeit lagerndem Grünfutter mit einem bedeutenden Carotinschwund gerechnet werden muss.

Weiter oben (siehe Tab. 1) wurde angedeutet, dass dem Tiermagen auf dem Wege der täglichen Grünfütterung grössere Mengen Carotin zugeführt werden können. Sie sind für die Aufrechterhaltung der Gesundheit vollauf genügend und gestatten darüber hinaus, auch noch Reserven im Körper abzulagern. Diese Quelle erhöhter Provitaminzufuhr ist aber nur während beschränkter Zeit im Jahr auszuschöpfen und versiegt während der Wintermonate. In der betriebs-eigenen Futterbasis kommt hinsichtlich der Deckung des Bedarfs an Vitamin A wirksamen Substanzen u.a. dem Dürrfutter eine besondere Bedeutung zu. In den frischen Pflanzen (Knaulgras = 600 mg/kg Trockensubstanz [= Tz], Rotklee = 430 mg/kg Tz; Durchschnittszahlen aus grösseren Versuchsreihen) ist der Carotin-gehalt zwar wesentlich höher als in den «Konserven» (Trockengras = 240 [140 bis 300] mg/kg Tz, Heu = 46 [13 bis 80] mg/kg Tz), doch auch diese vermögen den täglichen Bedarf an Carotin bereits zu decken. Die Literatur ⁷⁾ veranschlagt den mittleren Bedarf bei Wiederkäuern für je 100 kg Lebendgewicht auf 12—13,2 mg; das würde für ein Rind von 500 kg 60—66 mg Carotin ausmachen. Bei einem Verzehr von 1,5 kg Trockensubstanz könnte also mit einem Heu von 46 mg Carotin je kg Tz (entsprechend 69 mg zugeführten Carotins) der Tagesbedarf bereits gedeckt werden. Dabei muss jedoch die leichte Zerstörbarkeit des Carotins durch äussere Einflüsse berücksichtigt werden, die auch während der Lagerung in Heu und Trockengras weiter fortschreitet und weitgehend von den Lagerungsbedingungen (Licht- und Lufteinwirkung) und der Lagerdauer abhängig ist.

In einem unter variierten Lagerungsbedingungen im Laboratorium durchgeführten Lagerungsversuch wurde der Einfluss von Licht und Luft auf die Lagerbeständigkeit des Carotins über längere Zeit periodisch verfolgt. Der Versuch wurde in 2 Versuchsreihen, A und B, mit Trockengrünmehl angelegt:

- Versuch A:* Das Trockengrünmehl wurde in 3 Teile aufgeteilt, wovon
- Probe 1 in einer braunen Flasche luftdicht verschlossen im dunklen Schrank aufbewahrt,
 - Probe 2 in durchsichtiger Flasche luftdicht verschlossen im Laboratorium aufgestellt,
 - Probe 3 in einer Papierdüte im dunklen Schrank gehalten wurde.

- Versuch B:* Das Trockengrünmehl wurde in 2 frei im Laboratorium stehende Glaszylinder abgefüllt, wovon
- Probe 4 evakuiert, mit CO₂ begast und luftdicht verschlossen,
 - Probe 5 unter täglichem Hindurchsaugen von Luft offen aufgestellt wurde.

Alle Proben, soweit nicht im Dunkeln gehalten, waren den normalen Lichtverhältnissen des Laboratoriums ausgesetzt, jedoch unter Vermeidung direkter Sonnenbestrahlung. — Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei Abbruch des Versuches nach einer Laufzeit von nahezu einem Jahr lässt sich aus Tabelle 2 entnehmen, dass die Carotinverluste auch im Trockengras bei

Tabelle 2

Abnahme des Carotingehaltes bei der Lagerung von Trockengrünmehl

Versuch A*)				Versuch B*)		
Lagerdauer Tage	1 Braune Flasche Luftabsch. dunkel	2 durchs. Flasche Luftabsch. Licht	3 Luft- zutritt dunkel	Lagerdauer Tage	4 Luft evak. CO ₂ Licht	5 Durch- lüftung Licht
	0/0	0/0	0/0		0/0	0/0
0	100	100	100	0	100	100
31	85	84	73	17	90	88
59	87	80	58	66	90	77
97	91	80	65	96	86	69
126	80	67	50	126	79	69
156	77	62	44	157	77	61
186	68	53	39	193	70	55
217	68	49	39	216	65	46
253	60	43	36	248	66	41
276	54	37	31	277	56	29
308	54	35	30	336	54	22

*) Die Unterteilung erwies sich aus versuchstechnischen Gründen als notwendig.

längerer Lagerung erheblich werden können. Der Abfall erfolgt in der ersten Zeit (1—2 Monate), wenn der Carotingehalt noch hoch ist, ziemlich rasch und geht dann in ein langsames, aber stetiges Weiterabsinken über. Das Endresultat ist in Abbildung 2 vergleichend dargestellt.

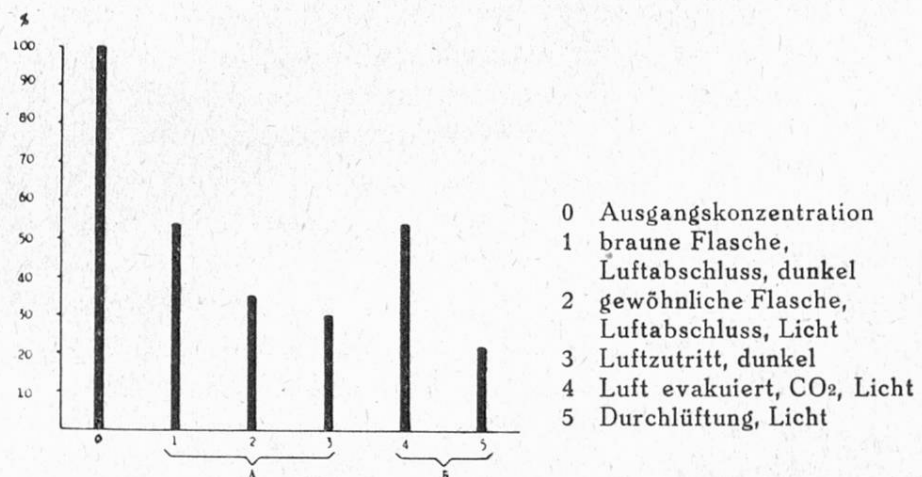


Abb. 2

Abnahme des Carotingehaltes in Trockengrasmehl bei Lagerung unter verschiedenen Bedingungen

Durch gewisse Schutzmassnahmen, z.B. grösstmögliche Eliminierung des Lichteinflusses bzw. Begasung mit Kohlensäure oder einem anderen inerten Gas zur Einschränkung der Oxydation durch Luftsauerstoff, ist es möglich, dem Ca-

rotinzerfall einigermaßen entgegenzuwirken. Er beträgt aber auch dann noch fast 50 % der Ausgangskonzentration (A₁, B₄). Wird das Trockengut weder vor Licht noch vor Luftoxydation geschützt, so steigt der Verlust an Carotin um weitere 15—20 % (A₂, A₃) und erreicht ein Maximum von rund 80 %, wenn das Trockengrasmehl zusätzlich noch inniger Berührung mit Luft ausgesetzt ist (B₅). Diesen Beobachtungen ist zu entnehmen, dass Licht und Luft zu etwa gleichen Teilen an wesentlichen Carotinverlusten in eingelagertem Trockengras beteiligt sind.

Schlussbetrachtung

Die mitgeteilten Ergebnisse stellen einen ersten Versuch dar, über das Verhalten des Carotins und die auf seinen Abbau förderlich wirkenden Einflüsse in frischem und getrocknetem Gras einige Anhaltspunkte zu gewinnen. Danach erweist sich das Carotin als ein ausserordentlich empfindlicher Stoff, dessen Vitaminwirksamkeit eng an das Zusammenspiel mehrerer, seine Haltbarkeit stark beeinflussender äusserer Faktoren gebunden ist. Zu diesen gehören vor allem Sonnen- und Tageslicht sowie Luft und Wärme. Nach holländischen Beobachtungen (l.c.) kommt ferner dem Feuchtigkeitsgehalt des Trockengutes auch eine gewisse Bedeutung für den Abbau zu.

Diese Hinweise auf die relative Unbeständigkeit des Carotins schliessen aber nicht aus, dass im Trockengrünmehl ein nahrhaftes, vitaminreiches Futter vorliegt, vorausgesetzt, dass ein junges, rohfasernarmes Grünfutter zur Trocknung gelangt. Da heute starke Tendenz besteht, die Qualität von Trockengras weitgehend nach dem Carotingehalt zu beurteilen, sei hier besonders daran erinnert, dass im biologischen Geschehen nicht eigentlich die dem Organismus zugeführte absolute Carotinmenge ausschlaggebend ist. Vielmehr spielt die Bereitschaft des Körpers, das dargereichte Vitamin oder seine Vorstufe auch in entsprechendem Umfang aufzunehmen, eine entscheidende Rolle. Die Resorption aber wird von einem Faktorenkomplex gesteuert, über dessen Funktion bis jetzt nur wenig bekannt geworden ist.

Literatur

- ¹⁾ H. v. Euler, B. v. Euler, und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **12**, 278 (1929); siehe auch P. Karrer und E. Jucker, *Carotinoide*, Birkhäuser, Basel 1948.
- ²⁾ S. Bosch und W. B. Deijs, *Maandblad voor de Landbouwvoorlichtingsdienst VWB* No. 7; 464 (1940).
- ³⁾ G. Lunde, *Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln*, Springer, Berlin 1940.
- ⁴⁾ W. Lenkeit, *Einführung in die Ernährungsphysiologie der Haustiere*, Enke, Stuttgart 1953.
- ⁵⁾ K. Scharrer und R. Bürke, *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* **62**, 203 (1953).
- ⁶⁾ G. Vastagh, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchungen* **86**, 393 (1943).
- ⁷⁾ O. Kellner, A. Scheunert, *Grundzüge der Fütterungslehre*, Parey, Berlin und Hamburg 1952.

H. Jucker, Zürich:

Die Wirkung abgestufter B₁₂- und Terramycinzulagen auf Wachstum und Futterausnützung, geprüft an Ratten und Kücken

Dieses Referat wird in erweiterter Form in einem nächsten Heft dieser «Mitteilungen» erscheinen.

G. de Meuron, Bâle:

L'état actuel de la question des colorants pour denrées alimentaires

La question des colorants en relation avec l'action cancérigène de certains d'entre eux a déjà fait le sujet de nombreuses publications et si, malgré tout, des notions imprécises et parfois erronées continuent à circuler sur ce problème, il n'y a pas lieu de s'étonner. C'est en effet un problème fort complexe qui touche à plusieurs domaines très variés. Un pharmacologue, même s'il est doublé d'un excellent médecin, ne peut juger ce problème à lui seul, car il ne peut posséder à fond les propriétés chimiques et physiques des colorants; le chimiste qui les fabrique, pas plus que l'analyste, d'autre part, ne peuvent connaître et apprécier tous les travaux relatifs aux substances cancérigènes.

Comparés aux colorants naturels, les colorants organiques synthétiques offrent l'avantage de présenter de bonnes stabilités à la lumière et à la chaleur; ils peuvent en outre être fabriqués en qualités pures et de haute concentration.

Les autorités de chaque pays chargées du contrôle des denrées alimentaires établissent une liste de colorants autorisés; la législation suisse (ODA du 26 mai 1936, avec les modifications et adjonctions actuellement en vigueur) autorise l'emploi de 28 colorants, la France en admet 21 (Arrêté du 28 juin 1912) et les USA 17 (Coal-tar Color Regulation, September 1940), alors que d'autres pays se contentent de publier une liste de colorants dont l'emploi est interdit.

Pour admettre un colorant dans une liste de colorants alimentaires autorisés, on se basait sur des essais toxicologiques, seuls critères jugés nécessaires autrefois. Un nouveau point de vue se présenta à la suite des expériences de savants japonais, de *Yoshida* (1932)⁴⁰⁾ sur l'o-Aminoazotoluène et plus particulièrement de *Kinosita* (1936/37)²¹⁾ qui découvrit que le p-Diméthylamino-azo-benzène peut provoquer le cancer du foie chez le Rat. Ces travaux attirèrent l'attention sur les propriétés cancérigènes des colorants et plus spécialement sur ceux de la classe des azoïques *).

*) A ce propos, je tiens à relever une erreur souvent reproduite au sujet de la quantité de colorant employée en pratique. Dans son ouvrage «Das Krebsproblem» (1949), *Bauer K. H.* écrit que pour colorer 30 kg de beurre, il faut utiliser 5 g de Jaune de beurre (soit 16,6 g pour 100 kg), alors qu'en réalité on se sert de 0,5 à 1,0 g de colorant pour 100 kg de matières grasses. Voir également: *Wingler A.* (1953)³⁹⁾.

Dès que ces résultats purent être confirmés en Europe par *Brock, Druckrey* et *Hamperl* (1940)³⁾, et cela ne se fit pas sans difficultés, car le cancer n'apparaît chez le Rat que s'il est soumis à un régime particulier, le p-Diméthylamino-azobenzène (ou Jaune de beurre) fut interdit dans tous les pays, entre autres en Suisse par l'Ordonnance fédérale du 15 juillet 1943.

Révision des listes de colorants alimentaires

Parmi les innombrables substances étudiées ces dernières années du point de vue de leurs propriétés cancérigènes, un grand nombre de colorants furent également soumis aux mêmes essais.

En vue d'étudier plus particulièrement le problème des colorants pour denrées alimentaires et pour reviser ensuite la liste des colorants autorisés, les autorités chargées du contrôle des denrées alimentaires formèrent avec des personnalités scientifiques des commissions spéciales. En Allemagne c'est la *Deutsche Forschungsgemeinschaft* qui, sous la présidence de *Butenandt*, créa en premier une commission pour les colorants (dirigée par *Druckrey*); de même en Suisse la Commission Fédérale de l'Alimentation a mis sur pied, il y a quelques années une commission semblable, présidée par le Professeur *O. Högl*. Composée de pharmacologues, de médecins, de chimistes-analystes et de représentants de l'industrie chimique des colorants, cette commission étudie ce problème en tenant compte de toutes les connaissances actuelles, particulièrement dans le domaine du cancer, ainsi que des travaux réalisés, tant en Suisse qu'à l'étranger.

En face de ce problème, il faut choisir entre deux attitudes:

1. Interdire tous les colorants organiques synthétiques et n'autoriser que les colorants naturels. C'est une position extrémiste, qui n'est pas logique, car les produits naturels ne sont pas ipso facto inoffensifs, comme on le croit souvent. Les poisons les plus virulents ne sont-ils pas d'origine naturelle? Il n'y a pas de raison plausible de croire que les colorants synthétiques (de même que les médicaments synthétiques) soient plus toxiques que les produits naturels.
2. Autoriser certains colorants organiques synthétiques et certains colorants naturels, en nombre limité, colorants dont le choix a été fait d'après des critères précis. Cette solution consiste à dresser une liste de colorants autorisés; tous ceux qui n'y figurent pas sont interdits, même s'ils sont absolument inoffensifs.

C'est à cette dernière attitude que se sont ralliées, tant la Commission suisse pour l'étude des colorants, que celles des autres pays. Par contre *Reding* (1939)³⁰⁾ est un défenseur du premier point de vue.

Critères pour le choix des colorants

Seuls nous intéressent ici les critères physiologiques pour établir ce choix, critères qui peuvent être donnés de diverses manières:

1. *L'expérimentation sur l'animal* est le seul test logique et valable pour l'étude des effets physiologiques des colorants. Il est de fait que cette méthode d'expérimentation présente souvent de grandes difficultés pratiques, mais offre l'avantage inestimable de constituer une méthode directe; c'est la seule dont les résultats permettent de tirer des conclusions de valeur au sujet des propriétés physiologiques. Seule l'absence de symptômes toxiques en général — et la production de tumeurs en particulier — permettent de considérer un colorant comme admissible pour la coloration des denrées alimentaires. Pour être bien conduite, cette expérimentation doit être soumise aux conditions suivantes *):

a) *Espèces animales*. La nocivité d'un produit est susceptible de varier dans des limites assez larges suivant l'espèce animale utilisée. Il en est de même pour la sensibilité d'une espèce animale vis-à-vis des divers agents cancérogènes; ainsi le Rat est particulièrement sensible au p-Diméthylamino-azo-benzène, chez la Souris le temps de latence est beaucoup plus long. Chez d'autres animaux, tels que le Cobaye, le Lapin, le Poulet, il n'a pas été possible d'obtenir l'apparition de tumeurs du foie par nutrition prolongée avec ce colorant; c'est une des raisons pour lesquelles on utilise de préférence le Rat et la Souris dans les expériences de cancérisation.

b) *Régime alimentaire*. Il est important, car sa composition joue un grand rôle dans l'apparition des tumeurs et la formation du cancer; ainsi les cancers obtenus avec le p-Diméthylamino-azo-benzène se forment plus régulièrement et plus rapidement lorsque le Rat est nourri avec du riz, que lorsqu'il l'est avec du blé. Ceci explique que les premières découvertes dans ce domaine aient été faites par des savants japonais.

Il semble que, d'une façon générale, il s'agisse d'effets de carence; un régime alimentaire pauvre en protéine favorise l'apparition de tumeurs, alors qu'une adjonction de caséine et de certaines vitamines du groupe B, en retarde l'apparition; une nourriture renfermant 15 % de levure de bière empêche presque à coup sûr la formation de cancer.

Voir également l'influence des graisses sur le développement des tumeurs chez le Rat carencé en choline; travaux de *Viollier* (1949) ³⁶).

Chez l'Homme il semble également que la fréquence du cancer parmi certaines peuplades de l'Afrique ou des Indes néerlandaises soit due à des déséquilibres alimentaires.

*) Pour plus de détails consulter l'excellente monographie de *Truhaut* sur «Les principales données actuelles sur les facteurs chimiques de cancérisation» (1953) ³⁴).

- c) *Voie d'introduction.* Les effets varient aussi suivant la technique utilisée (badigeonnage, ingestion ou injection sous-cutanée ou intra-musculaire). Les hydrocarbures cancérigènes ne provoquent pas de cancer lorsqu'ils sont administrés per os; des applications de goudron qui donnent régulièrement un cancer de la peau chez la Souris et le Lapin, sont sans action chez le Rat et le Cobaye. De même le p-Diméthylamino-azo-benzène qui provoque le cancer du foie chez le Rat carencé est sans effet chez la Poule.

Il s'en suit qu'une substance reconnue cancérigène pour une espèce animale, ne l'est pas nécessairement pour d'autres, ainsi que pour l'Homme. La pratique a toutefois montré qu'un agent cancérigène, qu'il soit de nature physique ou chimique, pour un animal tel que le Rat, l'est aussi pour l'Homme. La méthode par ingestion est la meilleure et la plus logique, étant donné la nature du problème qui nous occupe; suivant cette méthode on mélange le colorant en doses soigneusement calculées au régime alimentaire de l'animal. La méthode par injection est utilisée lorsque l'animal refuse une haute dose de colorant; il se forme parfois des sarcomes locaux à l'endroit de l'injection. L'interprétation des résultats obtenus par cette méthode doit être faite avec discernement et il ne faut pas tirer des conclusions absolues dans de tels cas. Au sujet des expériences de *Nishiyama* (1935 et 1938)²⁹⁾ et de *Tokoro* (1940)³³⁾, qui par injections répétées de solutions de glucose et de chlorure de sodium, obtinrent des sarcomes sur le Rat, *Bauer*¹⁾ écrit avec raison: «Nach diesen Erfahrungen mit hypertonen Lösungen von Glukose und Kochsalz ist es klar, auch das Unverdächtigste wird verdächtigt, sobald es unphysiologisch und immer von neuem in die Gewebe eingebracht wird.»

- d) *La durée de l'expérimentation* doit être la plus prolongée possible et s'étendre non seulement sur toute la vie de l'animal, mais aussi sur plusieurs générations.
- e) *Doses.* Elles doivent se rapprocher autant que possible de celles qui peuvent être absorbées avec les denrées alimentaires. Voir les conceptions de *Frazer* (1953)¹³⁾ au sujet de la pharmacologie des substances étrangères pouvant être ajoutées aux aliments.

Dans l'interprétation des résultats, un colorant doit, pour être autorisé, répondre aux critères suivants: s'être révélé dépourvu d'effets nocifs et, en particulier, d'effets cancérigènes, quelle que soit l'espèce animale expérimentée et la voie d'administration. A ce sujet *Truhaut* (1954)³⁵⁾ souligne encore qu'aucune conclusion valable ne saurait être posée si l'expérimentation ne porte pas sur un nombre suffisamment élevé d'animaux (50 au minimum + 15 témoins par série).

2. *Test de Heinz.* On sait que certaines combinaisons aromatiques telles que l'aniline, provoquent une modification morphologique des érythrocytes avec formation de corpuscules de Heinz; ceux-ci sont mis en évidence par colo-

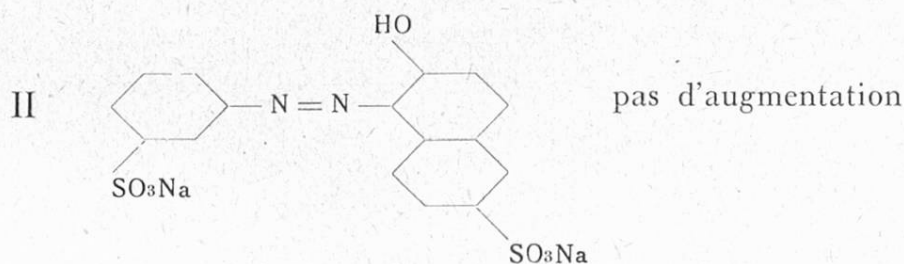
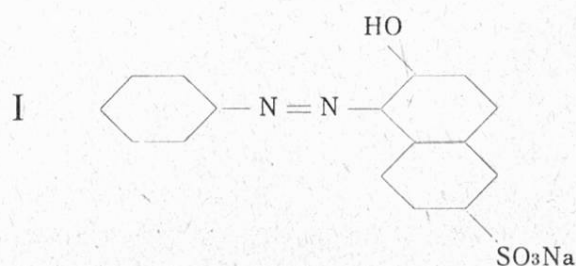
ration supra-vitale avec le Bleu de Nil (le chat est un animal particulièrement sensible pour ces essais).

De très petites quantités d'amines aromatiques, telles qu'elles pourraient se former dans l'organisme par scission des colorants azoïques, réagissent suivant ce test très sensible, bien avant qu'une action toxique quelconque se soit déjà manifestée; on voit de suite l'intérêt que ce test offre pour l'étude des colorants alimentaires. Un test de Heinz négatif est la preuve que dans la circulation sanguine il n'existe pas de produit physiologiquement actif.

Il ne semble toutefois pas exister de relation directe entre un test de Heinz positif et l'action cancérogène d'une substance; dans l'esprit de ceux qui ont utilisé cette méthode, il représente un test accessoire dont la valeur est relative, mais qui permet néanmoins de tirer certaines déductions intéressantes au sujet des formules des colorants azoïques.

Il y a formation de corpuscules de Heinz avec des colorants azoïques, dont un composant ne contient pas de groupe sulfonique, par exemple l'Orangé brillant B (I); par contre les colorants azoïques, dont les composants portent chacun un ou plusieurs groupes sulfoniques, présentent un test de Heinz négatif, par exemple l'Orangé GGN (II). (*Hecht et Wingler* (1952)²⁰) ainsi que *Wingler* (1953)³⁹).

Augmentation Corp. de Heinz
après 6 jours (journallement
0,19 g/kg per os)



3. Quant à la méthode expérimentée par Santo et décrite par *Zellweger* (1954)⁴¹, elle montre l'action bien connue de 2 colorants basiques, la Chrysoïdine *) et la Fuchsine **), sur les bactéries (*B. Coli*, flore intestinale, etc.). Au sujet de cette méthode, voir une mise au point plus détaillée: de *Meuron* (1954)²⁴.

*) Dont la formule exacte est: $\cdot \text{HCl}$
(Voir Tables de *Schultz* No. 27
Colour Index No. 20)

**) Voir Tables de *Schultz* No. 780 et Colour Index No. 677.

Cette activité est tout à fait semblable à celle des autres colorants basiques dont il sera question plus loin.

Les autres colorants soumis aux mêmes essais, le Jaune acide R *) , l'Eosine **) et le Bordeaux BL ***), sont des colorants acides qui, d'une façon générale, sont sans action ou sans action notable sur le développement des bactéries. Il serait intéressant de vérifier ce fait avec les colorants prévus pour la nouvelle législation suisse et dont la liste est mentionnée plus loin. Disons d'avance que le Jaune acide R, tout à fait inactif vis-à-vis des bactéries, figure déjà sur cette liste et que les autres colorants expérimentés par Santo ne s'y trouvent pas.

De toutes façons, il ne semble pas qu'il y ait un rapport bien défini entre l'activité des colorants sur la croissance des bactéries et la formation de cancer à partir d'indol. Soit dit en passant, les propriétés cancérigènes de cette substance ne semblent pas avoir été confirmées depuis qu'elles ont été décrites dans certains cas particuliers par *Carrel* (1925) ⁶⁾ et par *Büngeler* (1932) ⁴⁾.

Propriétés des substances cancérigènes

Avant d'aborder le cas particulier des colorants, je crois qu'il est bon de résumer certaines notions générales concernant les substances cancérigènes proprement dites et dont les actions sur l'organisme ont fait l'objet de recherches approfondies. Il faut reconnaître que les dangers de cancérisation ont considérablement augmenté dans la vie moderne par le développement de nombreuses techniques; le goudronnage des routes, l'emploi des huiles Diesel et de caoutchouc contenant du «Carbon Black», n'en sont que quelques exemples. Je n'ai certes pas l'intention de passer en revue les 300 causes (Krebsnoxen) physiques et chimiques dont parle *Bauer*, mais parmi les facteurs exogènes susceptibles de provoquer l'apparition du cancer, je ne retiendrai que les substances chimiques organiques; celles-ci peuvent être groupées de la façon suivante:

1. Hydrocarbures polycycliques (ou à système condensé) à point d'ébullition très élevé (Benzpyrène, Dibenzanthrène, Méthylcholanthrène, etc.), dont la présence a été signalée dans les poussières des routes goudronnées et certains combustibles obtenus par cracking d'huiles lourdes, etc.

On peut rapprocher ces composés de substances normales de l'organisme faisant partie du groupe des stéroïdes : cholestérol, acides biliaires ou présentant une parenté étroite avec les hormones oestrogènes ou certaines enzymes. «Il est fort probable, écrit *Truhaut*, qu'il peut se former au sein de l'organisme, dans certaines conditions biochimiques des composés cancérigènes.»

*) Formule, voir Tables de *Schultz* No. 172 et Colour Index No. 16.

**) Formule, voir Tables de *Schultz* No. 881 et Colour Index No. 768.

***) Formule, voir Tables de *Schultz* No. 123 et Colour Index No. 88.

2. *Composés aminés aromatiques.* Les principaux représentants sont la β -Naphtylamine, substance cancérigène particulièrement active et la Benزيدine, dont l'action semble moins forte; voir entre autres Goldblatt (1947)¹⁵⁾ et Müller (1951)²⁶⁾.

On donne souvent aux cancers obtenus avec ces composés aminés le nom de cancer des teinturiers d'aniline (Anilinkrebs); c'est une dénomination impropre, car elle fait penser que l'aniline en est la cause, ce qui n'est pas le cas. L'aniline pure ne semble pas douée de propriétés cancérigènes, la plupart des expérimentateurs n'ayant pas pu produire de tumeurs vésicales avec cette base organique. Voir: Bauer (1950)²⁾, Druckrey (1950)¹¹⁾ et Goldblatt (1947)¹⁵⁾. D'après les derniers travaux de Druckrey, il en serait de même pour les 3 N-Diméthyl-toluidines isomères (Druckrey, Schmähl et Reiter — *Arzneimittel-Forschung* 4, 365 (1954).

Par contre d'autres homologues supérieurs, ou des composés voisins se trouvant dans l'aniline impure, peuvent être la cause du cancer de la vessie; celui-ci devient d'ailleurs de plus en plus rare dans l'industrie chimique grâce à l'amélioration des appareillages techniques et des mesures hygiéniques.

Parmi les composés aminés aromatiques, il faut mentionner 2 colorants: l'o-Amino-azo-benzène et le p-Diméthylamino-azo-benzène, dont il sera question en détail plus loin.

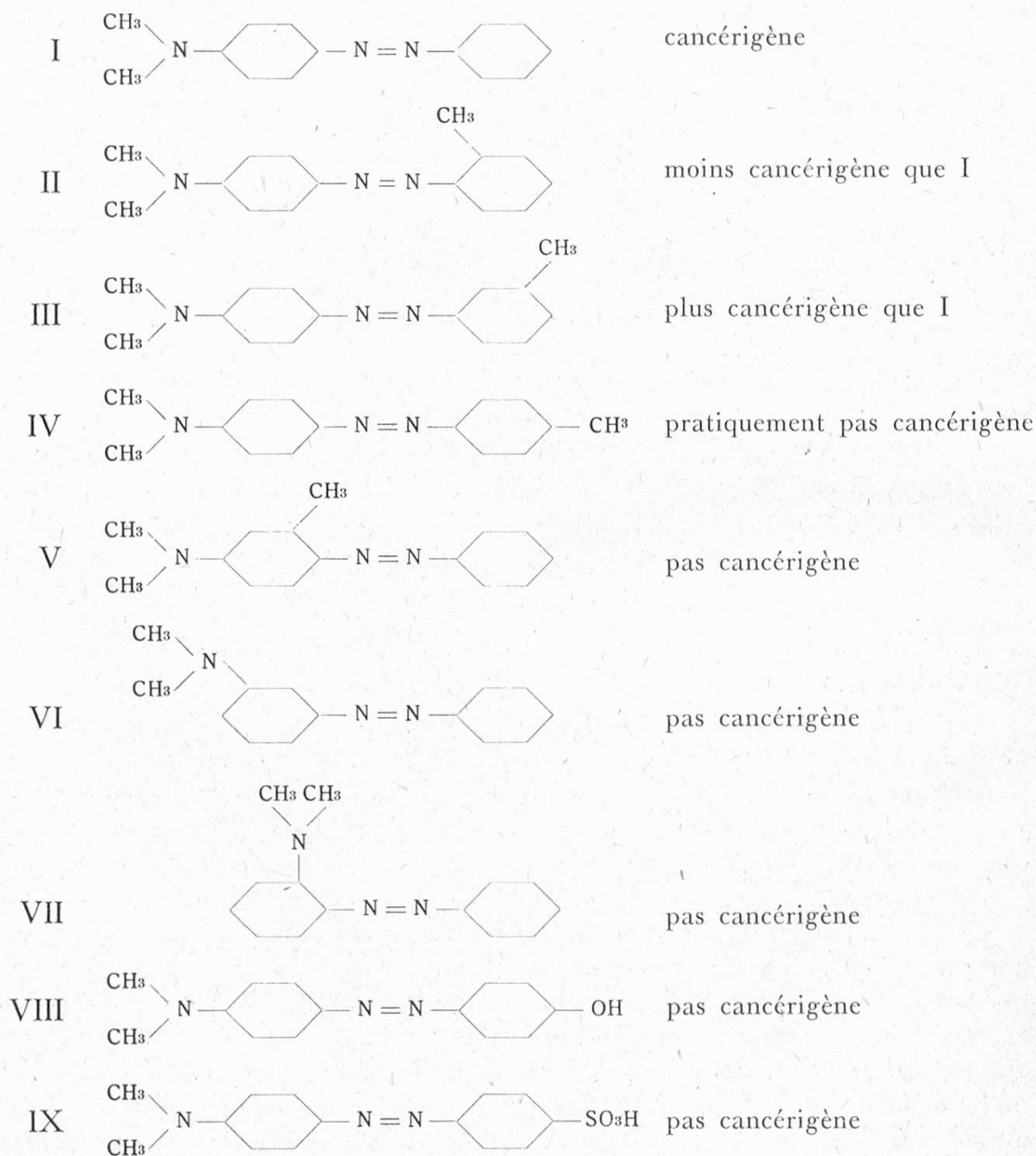
En résumant les propriétés physiques et chimiques des substances cancérigènes, on constate qu'elles présentent certains caractères communs; ceux-ci peuvent se présenter seuls ou simultanément et ne sont pas toujours absolus; ce sont les suivants:

- a) Être liposolubles;
- b) Être insolubles ou seulement très faiblement solubles dans l'eau; plus la solubilité augmente, plus l'action cancérigène semble diminuer;
- c) Être de nature basique: amines primaires aromatiques avec groupe aminé libre ou substitué. Ce caractère semble être un des plus importants.

L'introduction de groupes polaires, à propriétés acides, tels que le groupe hydroxylique (OH phénolique) et surtout le groupe sulfonique (SO_3H) ou carboxylique (COOH) dans une telle molécule exerce une action défavorable sur l'action cancérigène; celle-ci diminue très fortement et le plus souvent disparaît complètement. C'est d'ailleurs une des caractéristiques des substances cancérigènes de ne pas contenir de groupes hydroxyliques.

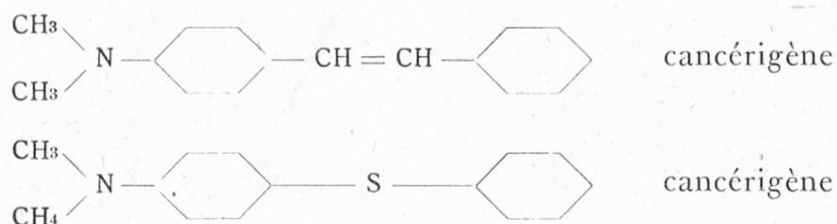
Si les propriétés physiques (solubilité, grandeur moléculaire, etc.) jouent un certain rôle dans l'action cancérigène, il n'en est pas de même pour la structure moléculaire; celle-ci est très souvent spécifique. De légères modifications dans la molécule peuvent changer de façon notable cette activité. Ainsi la Naphtylamine, dont seul le dérivé β est fortement cancérigène, alors que son dérivé α ne l'est pas. L'introduction d'un groupe méthylique dans une molécule peut augmenter ou diminuer l'activité cancérigène, suivant la place qu'il occupe.

Le p-Diméthylamino-azo-benzène est un cas semblable; si un de ses produits de scission, la p-benzoquinone, semble douée de propriétés cancérigènes, il n'est pas prouvé qu'il soit la cause de cette action. Bien au contraire il apparaît plutôt qu'elle soit une propriété spécifique de la molécule toute entière. De nombreux dérivés du p-Diméthylamino-azo-benzène ont été synthétisés, ainsi que des colorants semblables. Les résultats montrent la grande influence que peuvent avoir de petites modifications dans la molécule, telles que la présence et surtout la position d'un groupe méthylique; voici quelques exemples tirés des travaux de *Miller* (1945) ²⁵):



Ce tableau d'ensemble montre que la propriété cancérigène reste limitée à une structure moléculaire de ce type de colorant basique; elle n'est pas liée à la présence du groupe diméthylamino, ni à celle du groupe azo ($— N = N —$) et ne peut donc pas être attribuée par simple analogie à d'autres colorants azoïques, particulièrement à ceux qui sont doués de propriétés acides.

Que la cancérogénéité du p-Diméthylamino-azo-benzène est bien plutôt typique de sa configuration moléculaire est encore confirmé par le fait que des combinaisons de structures voisines, dans lesquelles le groupe azoïque a été remplacé par le groupe $— CH = CH —$ ou par $— S —$ sont douées de propriétés cancérigènes:



N'oublions pas, dans le problème de la formation du cancer en général, l'importance qu'il faut attribuer à la syncarcinogénèse, aux facteurs endogènes, à la prédisposition individuelle et à la défense interne qui diminue notablement avec l'âge de l'individu.

Propriétés des colorants organiques synthétiques

L'ancienne dénomination de «colorants d'aniline» ainsi que celle de «Teerfarbstoffe» sont particulièrement malheureuses et ne devraient plus avoir cours actuellement. Dans certains milieux non avertis elles ont fait croire que tous les produits dont le nom est lié à celui d'aniline ou de goudron (ou qui sont fabriqués à partir de ces produits) sont de ce fait cancérigènes.

Si le p-Diméthylamino-azo-benzène est cancérigène sous certaines conditions, tous les colorants ne le sont pas; mais certains peuvent présenter des propriétés physiologiques qu'il importe de connaître et d'étudier. Il n'est peut-être pas superflu de résumer ci-dessous les propriétés caractéristiques des colorants, propriétés qu'il est également bon de connaître lorsqu'on s'occupe de colorants en médecine ou en technique histologique.

Lorsqu'on considère dans leur ensemble les colorants alimentaires autorisés dans les différents pays jusqu'à ces dernières années, on arrive à un total de 85 colorants unitaires, par mélange desquels on peut préparer un nombre illimité de nuances intermédiaires. Classés suivant leurs constitutions chimiques, on distingue:

- 47 Colorants azoïques
- 18 Colorants dérivant du di- ou triphénylméthane
- 7 Colorants xanthéniques (dérivant de la fluorescéine)

- 5 Colorants anthraquinoniques
- 2 Colorants aziniques
- 2 Colorants indigoides
- 1 Colorant acridinique
- 1 Colorant quinoléinique
- 1 Colorant nitrosé
- 1 Colorant nitré

Pour être mieux à même de comparer les colorants avec les substances cancérigènes, il est plus judicieux de les considérer sous l'angle de leurs propriétés chimiques et physiques. Classés de cette manière rationnelle du point de vue physiologique, on distingue:

- 9 Colorants basiques
- 61 Colorants acides
- 15 Colorants neutres ou indifférents

1. *Les colorants basiques* *), c'est à dire doués de propriétés basiques sont caractérisés par la présence de 1 ou de plusieurs groupes aminés, libres ou substitués, et ne contiennent pas de groupes à fonctions acides (OH, SO₃H, COOH, NO₂); ils sont peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool et dans certains solvants organiques.

D'une manière générale les colorants basiques précipitent les protéines; en histologie on les utilise comme colorants nucléaires; certains sont doués de propriétés bactériostatiques ou bactéricides. Les principaux sont: l'Auramine (Pyoctaninum aureum), le Violet de Méthyle (Pyoctaninum coeruleum), le Violet de cristal, le Violet de Gentiane, le Vert brillant, le Vert malachite, le Bleu de méthylène, etc.; mentionnons en passant que ce dernier colorant, universellement utilisé en médecine, n'est autorisé dans aucun pays comme colorant alimentaire.

Une place toute spéciale doit être faite au p-Diméthylamino-azo-benzène qui fait partie de cette classe de colorants, bien qu'en pratique il ait été utilisé pour colorer les matières grasses. Ce colorant est particulièrement caractéristique, car il réunit à lui seul une nature basique à une bonne solubilité dans les lipoïdes et une faible solubilité dans l'eau. Mon intention n'est pas de passer en revue les innombrables travaux dont ce colorant a été l'objet; je désire simplement rappeler que c'est avec ce colorant que *Druckrey et Küpfmüller* (1948) ⁸⁾ ont établi les lois suivant lesquelles il agit par sommation d'effets irréversibles.

Mis à part ce cas spécifique, les colorants basiques ne semblent pas présenter d'actions toxiques ou cancérigènes, mais peuvent provoquer des réactions secondaires indésirables: lésions de la cornée, blessures sous-cutanées, par

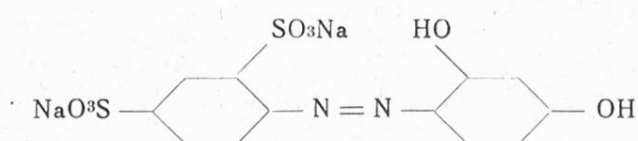
*) Pour plus de détails sur les propriétés physiologiques des colorants, voir entre autres: *Therapeutische Chemie* de *Wagner-Jauregg* (1949) ³⁷⁾.

exemple celles qui sont dûes à des crayons-encre à base de Violet de méthyle. On considère les colorants basiques comme inoffensifs lorsqu'ils sont administrés per os, ceci à condition qu'il n'y ait pas de lésions internes.

2. *Les colorants acides*, jouissant de propriétés acides plus ou moins marquées, sont caractérisés par la présence de 1 ou de plusieurs groupes hydroxyliques, sulfoniques, plus rarement carboxyliques; ces 2 derniers, sous la forme de leurs sels alcalins, confèrent la solubilité dans l'eau.

Les colorants acides sont généralement insolubles ou peu solubles dans l'alcool et les solvants organiques; ce sont de beaucoup les plus nombreux et les plus importants des colorants pour denrées alimentaires.

Comme colorant-type, représentant de cette classe, *Druckrey* a étudié avec particulièrement de soins la Chrysoïne SGX:



Au sujet de ce colorant, qui s'est révélé être sans action cancérigène quelconque, *Druckrey* (1950) ¹¹⁾ écrit: «Es ist beruhigend, dass das Experiment, das bisher — um mit Otto Warburg zu sprechen — beinahe in jedem Schmutz krebserregende Stoffe fand, auch einmal eine Substanz als völlig harmlos bezeichnen kann.»

Quant aux colorants xanthéniques, faiblement acides, dérivés halogénés de la fluorescéine, ils ne présentent pas non plus de propriétés toxiques ou cancérigènes. Il faut toutefois relever l'action sensibilisatrice de ces colorants en présence de la lumière. Cette action photodynamique joue un rôle plus important en cosmétologie; lors de l'emploi de rouges à lèvres, elle peut provoquer des troubles cutanés chez certains individus particulièrement sensibles (phénomènes allergiques). Un travail de *Neukomm* (1952) ²⁸⁾ sur «La traversée de l'organisme par la diiodofluorescéine marquée avec l'iode I ¹³¹», montre que la diiodofluorescéine est un colorant stable, dont l'iode n'est pas séparé dans l'organisme; ce colorant ne se distribue pas dans tous les organes, mais seulement dans le foie qui l'élimine par la bile.

D'autres colorants acides sont des dérivés polysulfonés de la série du triphénylméthane, ce sont:

				<i>Schultz</i>	Colour Index
Bleu brillant FCF	(F.D. & C.	Blue	No. 1) *)	770	671
Vert Guinée B	(F.D. & C.	Green	No. 1)	764	666
Vert Lumière SF	(F.D. & C.	Green	No. 2)	765	670
Fast Green FCF	(F.D. & C.	Green	No. 3)	—	—
Violet acide 6 B	(F.D. & C.	Violet	No. 1)	805	697

*) Aux USA les colorants autorisés pour les denrées alimentaires sont désignés par F.D. & C. (Food, Drug and Cosmetic).

Lors d'essais par injections de Vert Lumière SF (en solutions à 2 %, 1—2 fois par semaine) *Schiller* (1937)³¹⁾ et *Harris* (1947)¹⁸⁾ ont observé chez le Rat la formation de sarcomes à l'endroit de l'injection; ces résultats ont été confirmés par *Gross* (1952—53)¹⁶⁾ et par *Nelson* et *Hagan* (1953)²⁷⁾ **).

Toutefois lors d'essais par nutrition durant toute la vie de l'animal, les colorants de ce type se sont montrés dépourvus d'action physiologique particulière. Parmi les colorants acides il faut encore mentionner le Jaune naphтол S (Acide 2 : 4-Dinitro-1-naphтол-7-sulfonique, sous la forme de son sel sodique ou potassique), peu désirable vu la présence de 2 groupes nitrés et qui possède en outre un goût assez amer. L'Induline (et la Nigrosine) sont des colorants aziniques, dont les formules de constitution ne sont pas connues avec précision; il ne faut pas d'emblée en exclure l'emploi comme colorant alimentaire pour cette seule raison.

3. *Les colorants neutres ou indifférents* ne présentent pas de propriétés chimiques caractéristiques; ils sont insolubles dans l'eau, par contre solubles dans les lipoides et dans certains solvants organiques. Parmi ces colorants il faut citer:

L'o-Amino-azo-toluène qui fit l'objet des travaux de *Yoshida* (1932—34)⁴⁰⁾; ce colorant n'est pas un colorant alimentaire et peut être rapproché du Pelli-dol qui est son dérivé diacétylé.

L'Ecarlate R (Soudan IV) (o-Amino-azo-toluène → β -Naphтол) fut utilisé autrefois pour la coloration des revêtements de certains fromages. *Schmidt* (1924)³²⁾ obtint avec ce colorant des adénomes du foie et *Hartmann* (1947)¹⁹⁾ le décrit comme doué de propriétés cancérigènes à action lente.

Le Soudan I (Aniline → β -Naphтол) est inactif per os suivant *Hackmann* (1951)¹⁷⁾; par contre lorsqu'il est administré par injection à la Souris, il peut provoquer des tumeurs éloignées du lieu de l'injection, en particulier au niveau du foie, ceci suivant les travaux de *Kirby* et *Peacock* (1949)²²⁾. Ce fait semble à première vue étonnant, puisque ce colorant est porteur d'un groupe hydroxylique; *Druckrey* l'explique par la «chélation» qui annulerait en quelque sorte la présence de l'OH libre en le faisant entrer dans un anneau cyclique.

Le Soudan G (Aniline → Résorcine) a été essayé durant de nombreuses années par *Druckrey* et s'est montré totalement inactif chez le Rat. De la liste B des colorants allemands (colorants dont l'étude est encore en cours), le Soudan G vient d'être admis définitivement dans la liste A (colorants reconnus comme inoffensifs).

**) Un cas semblable est celui du Bleu Trypan, qui d'après *Gillmann* (1949)¹⁴⁾ provoque la formation de réticulosarcomes dans le foie du Rat; ce colorant disazoïque, dérivant de l'o-Tolidine (3 : 3'-Diméthyl-benzidine) n'a jamais été utilisé comme colorant alimentaire.

o-Tolidine \Rightarrow 2 Mol. Acide 1-Amino-8-naphтол-3 : 6-disulfonique (sel sodique)

Le Ceresrot G (o-Anisidine \rightarrow β -Naphthol) est un colorant rouge qui figure sur la liste B des colorants allemands; il est destiné à remplacer le Soudan IV et à nuancer le Soudan G.

Quant aux colorants autorisés aux USA, tels que le Yellow AB (F.D. & C. Yellow. No. 3. Aniline \rightarrow β -Naphthylamine) et le Yellow OB (F.D. & C. Yellow No. 4. o-Toluidine \rightarrow β -Naphthylamine), il ne semble pas qu'ils soient doués de propriétés cancérigènes; toutefois comme dérivés de la β -Naphthylamine, ils n'en sont pas moins indésirables pour la coloration des denrées alimentaires. Il est probable que d'autres colorants solubles au gras, tels que l'Orange SS (F.D. & C. Orange No. 2. o-Toluidine \rightarrow β -Naphthol) et l'Oil Red XO (F.D. & C. Red No. 32. m-Xylidine \rightarrow β -Naphthol) soient prochainement éliminés de la liste des colorants autorisés.

En résumé pour l'appréciation des propriétés des colorants, on peut se servir comme base des travaux de *Butenandt*, de *Druckrey*, de *Gross*, de *Willheim* ³⁸⁾ (en Allemagne), de *Truhaut* (en France), de *Cook* ⁷⁾ (en Grande-Bretagne), de *Nelson* et *Hagan* (aux USA), etc. La plupart de ces travaux ont déjà été mentionnés plus haut, certains toutefois n'ont pas été publiés.

D'une façon générale on peut émettre l'opinion que les colorants ne paraissent pas être une cause profonde de l'apparition du cancer. Il est d'ailleurs étonnant de constater que dans l'industrie chimique, les ouvriers qui manipulent journellement des colorants ou qui en respirent les poussières, ne souffrent pas de cancer des voies respiratoires ou d'organes digestifs. On ne connaît pas de cancer du foie (d'ailleurs particulièrement rare chez la race blanche) qui soit dû au p-Diméthylamino-azo-benzène; chez les ouvriers des industries chimiques, le cancer classique est celui de la vessie, dont la cause est attribuée à l'action de substances intermédiaires, spécialement des amines aromatiques non sulfonées. *Müller* (1951) ²⁶⁾.

Etude critique des colorants autorisés en Suisse

A la lumière des propriétés physiologiques, toxicologiques et cancérigènes obtenues directement par l'expérimentation sur l'animal et en tenant compte de certaines conclusions tirées du test de Heinz, on peut émettre à l'heure actuelle les conclusions suivantes sur les colorants alimentaires figurant à l'article 441 de l'Ordonnance fédérale actuellement en vigueur; ces appréciations ont une valeur générale et peuvent être transposées sans autre pour les législations d'autres pays:

1. *Colorants basiques.* Sont autorisés en Suisse 6 colorants basiques: l'Auramine, la Chrysoïdine, la Fuchsine, le Bleu d'aniline soluble à l'alcool, le Violet de méthyle (et le Violet de cristal figurant sous la même position) ainsi que le Vert malachite.

Si ces colorants sont considérés comme inoffensifs dans l'appareil digestif, ils peuvent néanmoins provoquer certains effets secondaires néfastes; il n'est donc pas désirable que ce genre de colorants soit utilisé pour la coloration des denrées alimentaires.

2. *Colorants acides.* Sont autorisés au total 20 colorants acides. Parmi ceux-ci 9 colorants azoïques: la Tartrazine, le Jaune acide R, l'Orangé L, la Tropéoline 000 No. 1 (ou Orangé I), le Ponceau R, la Nouvelle coccine (ou Ponceau 4R), l'Amarante, la Roccelline, et le Bordeaux BL. Ces colorants ne sont pas doués de propriétés cancérigènes; toutefois, en suite des travaux de *Hecht* et *Wingler* (1952)²⁰, les colorants azoïques qui ne contiennent pas de groupe sulfonique dans chaque composant et qui présentent un test de Heinz positif, ont été éliminés.

Les colorants xanthéniques sont au nombre de 4, ce sont: l'Eosine, l'Eosine soluble à l'alcool, la Phloxine et l'Erythrosine qui ne présentent pas de propriétés toxiques ou cancérigènes.

Parmi les 3 colorants polysulfonés dérivant du triphénylméthane: la Fuch-sine acide, le Bleu à l'eau et le Vert Lumière SF jaunâtre, ce dernier a été supprimé par suite des travaux de *Harris*, etc.

Restent: le Jaune naphthol S, l'Induline (et la Nigrosine), l'Indigocarmin et le Bleu d'Alizarine, considérés comme colorants inoffensifs.

3. *Colorants neutres.* Sont autorisés 2 colorants solubles au gras: le Soudan I et le Soudan G. Le premier est éliminé d'après les travaux de *Kirby* et *Peacock* (1949)²²; quant au second, il a été reconnu inoffensif par *Druckrey*. Toutefois comme le problème de la coloration des matières grasses se présente en Suisse de façon différente qu'en Allemagne, le Soudan G n'a pas été admis pour la coloration des matières grasses; celles-ci doivent être colorées au moyen de produits naturels (Carotène ou Annatto).

D'après ce qui précède on peut attribuer à chaque colorant figurant sur la liste de l'article 441, les caractéristiques de ses propriétés physiologiques et chimiques, complétées par une appréciation coloristique:

- A. Colorant cancérigène par ingestion.
- B. Colorant inoffensif par ingestion et cancérigène par injection.
- C. Colorant à propriétés basiques.
- D. Colorant azoïque acide ne contenant pas de groupe sulfonique dans chaque composant et présentant un test de Heinz positif.
- E. Colorant ayant une solubilité insuffisante (ou colorant peu important) pouvant être remplacé par un autre colorant plus soluble.

Les 2 étoiles ** figurant à la position 4 du tableau ci-dessous représentent l'emplacement du Jaune de beurre (p-Diméthylamino-azo-benzène), supprimé de la liste en juillet 1943.

Pos.		Schultz	Colour Index					
1	Auramine	752	655	.	.	C	.	E
2	Jaune naphthol S	19	10
3	Tartrazine	737	640
4	* *	28	19	A	.	C	.	.
5	Soudan G	31	23
6	Jaune acide R	172	16
7	Chrysoïdine	27	20	.	.	C	.	E
8	Soudan I	33	24	.	B	.	.	.
9	Orangé L	98	78	.	.	.	D	E
10	Tropéoline 000 No. 1	185	150	.	.	.	D	.
11	Fuchsine	780	677	.	.	C	.	.
12	Fuchsine acide	800	692	E
13	Eosine	881	768	E
14	Eosine soluble à l'alcool	883	770	E
15	Phloxine P	888	774	E
16	Erythrosine	887	773
17	Ponceau R	95	79	.	.	.	D	.
18	Nouvelle coccine	213	185
19	Amaranthe	212	184
20	Roccelline	206	176	.	.	.	D	E
21	Bordeaux BL	123	88	.	.	.	D	E
22	Bleu d'aniline soluble à l'alcool	792	689	.	.	C	.	E
23	Bleu à l'eau	815/6	706/7	E
24	Induline (et Nigrosine)	984/6	861/5
25	Indigocarmin	1309	1180
26	Bleu d'alizarine R	—	—	E
27	Violet de méthyle (et Violet de cristal)	783/5	680/1	.	.	C	.	.
28	Vert Lumière SF	765	670	.	B	.	.	.
29	Vert malachite	754	657	.	.	C	.	.

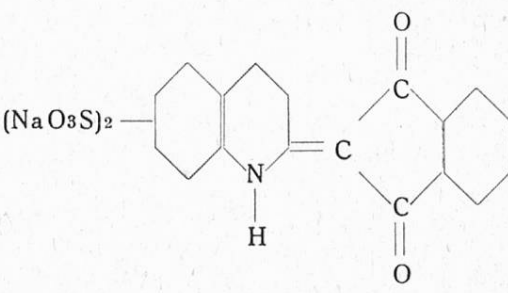
Si dans le tableau ci-dessus on supprime tous les colorants caractérisés par une lettre, ainsi que le Jaune naphthol S, l'Induline (et la Nigrosine), le Bleu d'alizarine R et le Soudan G pour les raisons indiquées plus haut, il subsiste encore les colorants suivants:

- Pos. 3 Tartrazine
- Pos. 6 Jaune acide R
- Pos. 16 Erythrosine
- Pos. 18 Nouvelle coccine (Ponceau 4R)
- Pos. 19 Amarante
- Pos. 25 Indigocarmin (Indigotine)

Etablissement d'une nouvelle liste de colorants

Cette liste de 6 colorants inoffensifs restants est devenue bien rudimentaire du point de vue coloristique et pratique; elle a été complétée avec des colorants inoffensifs répondant aux critères spécifiés précédemment et ceci en tenant compte des besoins pratiques de l'industrie. Comme règle: une liste la plus réduite possible, ne contenant que des colorants indispensables et triés sur le volet. Pour le choix des colorants azoïques, le critère suivant a été fixé: chaque constituant d'un tel colorant séparé par le groupe $-N=N-$ doit contenir au moins un groupe sulfonique.

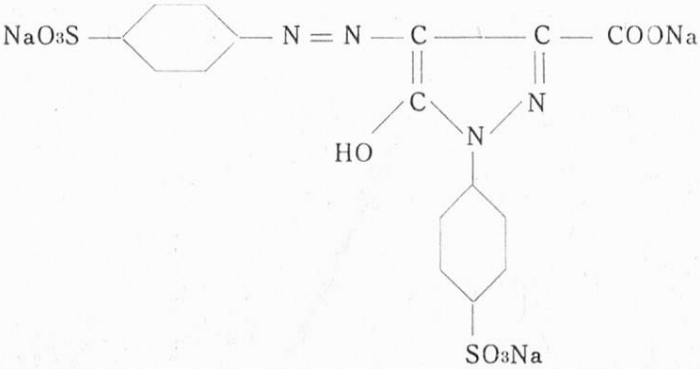
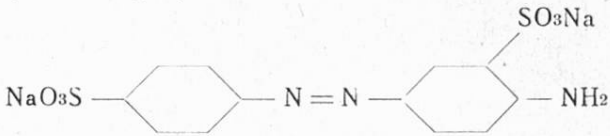
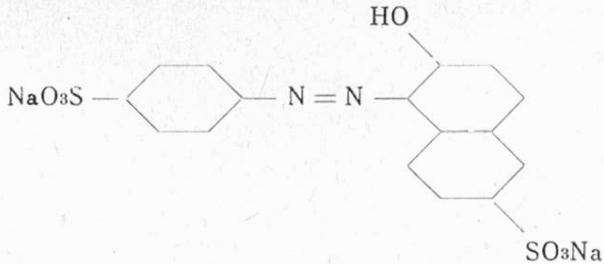
Sur la nouvelle liste de colorants ainsi établie par la Commission suisse des colorants (1er projet du 11. 2. 1953, complété par la liste du 27. 4. 1954) figurent les colorants suivants, ordonnés d'après leurs nuances:

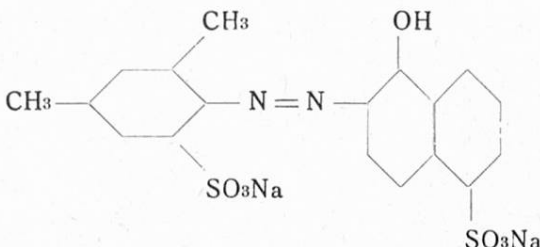
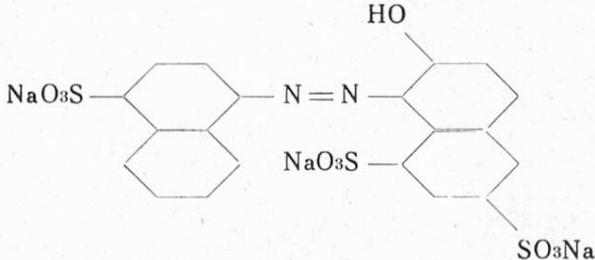
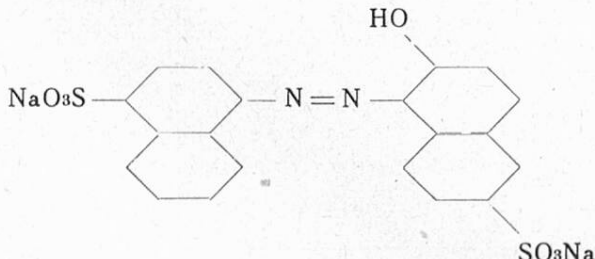
		Schultz	Col. Ind.
Jaune	<p><i>Jaune de quinoléine</i> Acide quinophtalone-disulfonique (sel sodique)</p> 	918	801

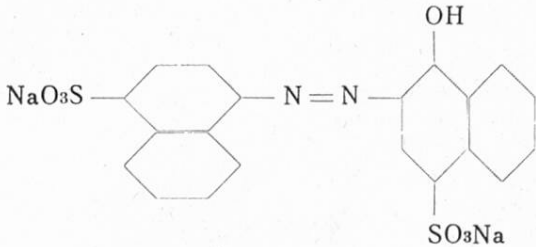
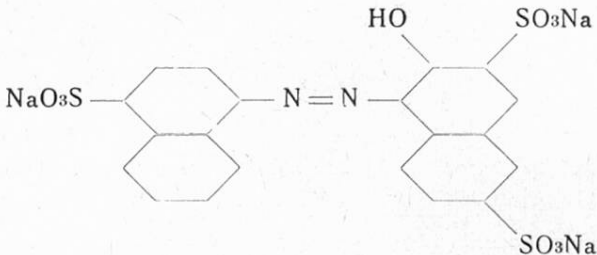
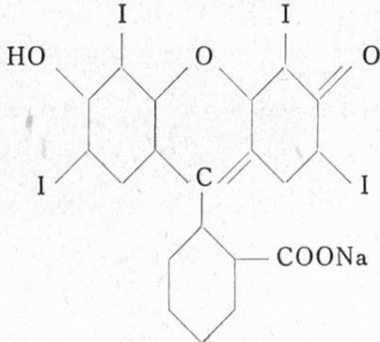
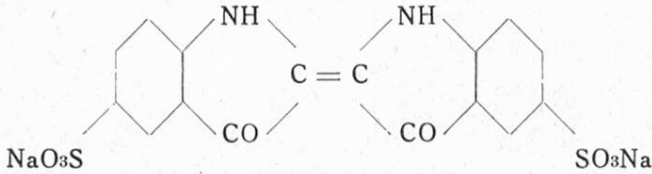
Schultz: Schultz-Farbstoff-Tabellen de G. Schultz. 7e Edition Akadem. Verlagsgesellschaft. Leipzig (1931).

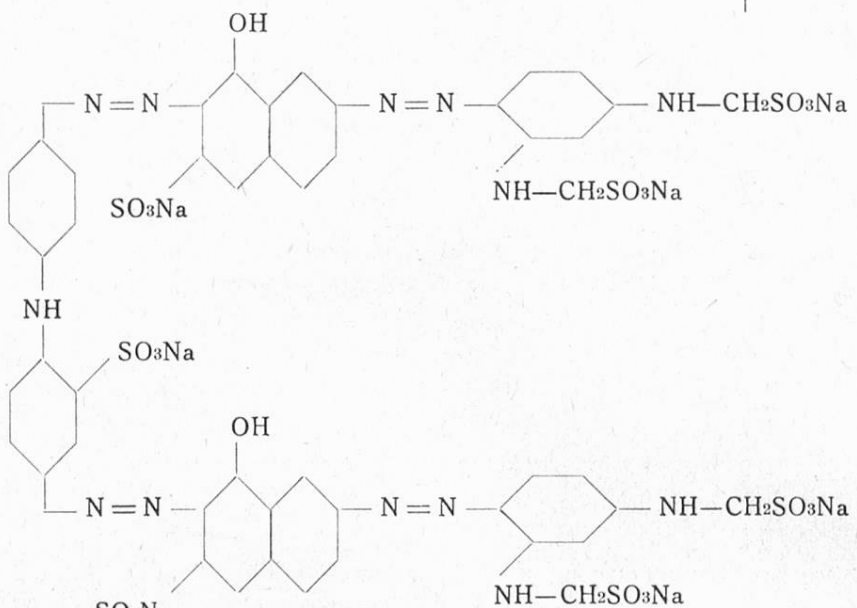
Col. Ind.: Colour Index. F. M. Rowe. Society of Dyers and Colorists. Bradford/Yorkshire. England (1924).

→ Dans les colorants azoïques la flèche signifie que le produit précédant la flèche a été diazoté, puis copulé avec celui qui suit.

Jaune	<p><i>Tartrazine</i> Acide 1-Aminobenzène-4-sulfonique → 1-(4'-sulfophényl)-5-pyrazolone-3-carboxylique (sel sodique)</p> 	Schultz 737	Col. Ind. 640
Jaune	<p><i>Jaune acide R</i> Acide 4-Amino-azo-benzène-3:4'-disulfonique (sel sodique)</p> 	172	16
Orange	<p><i>Jaune orangé S</i> (Sunset Yellow FCF) Acide 1-Aminobenzène-4-sulfonique → Acide 2-Naphtol-6-sulfonique (sel sodique)</p> 	—	—

Rouge	<p><i>Ecarlate GN</i> Acide 1-Amino-2:4-diméthyl-benzène-6-sulfonique → Acide 1-Naphtol-5-sulfonique (sel sodique)</p> 	Schultz —	Col. Ind. —
Rouge	<p><i>Ponceau 4R</i> Nouvelle coccine Rouge Cochenille A Acide 1-Naphtylamine-4-sulfonique → Acide 2-Naphtol-6:8-disulfonique (sel sodique)</p> 	213	185
Rouge	<p><i>Rouge solide E</i> Acide 1-Naphtylamine-4-sulfonique → Acide 2-Naphtol-6-sulfonique (sel sodique)</p> 	210	182

Rouge	<p><i>Azorubine</i> Acide 1-Naphtylamine-4-sulfonique → Acide 1-Naphtol-4-sulfonique (sel sodique)</p> 	Schultz 208	Col. Ind. 179
Rouge	<p><i>Amaranthe</i> (Rouge naphtol) Acide 1-Naphtylamine-4-sulfonique → Acide 2-Naphtol-3:6-disulfonique (sel sodique)</p> 	212	184
Rouge	<p><i>Erythrosine</i> Tetra-iodo-fluorescéine</p> 	887	773
Bleu	<p><i>Indigotine</i> (Indigocarmin) Acide Indigo-disulfonique (sel sodique)</p> 	1309	1180

Noir	<p>Les essais pharmacologiques entrepris avec ce colorant ne sont pas entièrement terminés; les résultats obtenus jusqu'à aujourd'hui laissent prévoir la suppression probable de ce colorant.</p> <p><i>Noir 5410</i></p> <p>1 Mol. Acide 4:4'-Diamino-di-phénylamine-2-sulfonique } → 2 Mol. Acide 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonique } → 2 Mol. 1:3-Disulfométhyl-amino-benzène } →</p> 	—	—
------	--	---	---

A cette liste s'ajoute encore 1 colorant autorisé seulement dans le cas particulier de l'azurage du sucre: c'est le *Bleu d'Indanthrène RS* ou *Bleu RS pour azurage du sucre* (N : N'-Dihydro-anthraquinone-azine. Schultz No. 1228. Colour Index No. 1106).

Trois colorants polysulfonés de la série du triphénylméthane sont encore mentionnés de façon provisoire, ceci en attendant la fin des essais physiologiques encore en cours en Allemagne, en France et aux USA; ce sont le Bleu brillant FCF, le Vert Guinée B et le Violet acide 6B.

Considérée du point de vue chimique, cette liste a été grandement simplifiée, puisqu'elle ne contient que des colorants acides facilement solubles dans l'eau; d'après leurs constitutions ceux-ci se répartissent comme suit:

9 Colorants azoïques

- 1 Colorant xanthénique (Erythrosine)
- 1 Colorant quinoléinique (Jaune de quinoléine)
- 1 Colorant indigoïde (Indigotine)

Il va de soi qu'il existe un grand nombre d'autres colorants répondant aux mêmes exigences physiologiques; le choix réalisé l'a été en vue d'obtenir une liste simple et en tenant compte des colorants choisis dans d'autres pays et bien étudiés. Quant aux anciens colorants, s'ils ont été supprimés, cela ne signifie pas qu'ils aient été reconnus toxiques ou cancérogènes; c'est bien souvent, ainsi que nous l'avons vu, pour des raisons coloristiques et pratiques (solubilité insuffisante ou nuance superflue).

Si la Commission suisse des colorants est arrivée au résultat concrétisé par la nouvelle liste de colorants, ses travaux ne sont pas pour autant terminés. Restent encore à étudier: une liste de colorants naturels, une autre de colorants pour oeufs de Pâques, les normes de pureté exigées des colorants synthétiques et naturels, de même que le problème des colorants destinés aux spécialités cosmétiques, ainsi que ceux qui sont utilisés en médecine.

Entente internationale

Ainsi que je l'ai mentionné précédemment, il existe dans plusieurs pays des commissions semblables s'occupant de ce problème et qui ont établi de nouvelles listes de colorants.

En Allemagne, la Deutsche Forschungsgemeinschaft (Farbstoff-Kommission) a publié 2 listes: la liste A qui contient, d'après l'état actuel de nos connaissances, des colorants considérés comme inoffensifs et qui sont autorisés pour les denrées alimentaires. En outre une liste B sur laquelle figurent des colorants pouvant aussi être utilisés comme tels, mais dont l'admission définitive n'est pas encore décidée, vu qu'elle dépend d'essais physiologiques encore en cours. Ces listes A et B sont révisées périodiquement suivant l'état d'avancement des travaux; actuellement la liste A contient 19 colorants et la liste B seulement 3 (Mitteilung du 1. 2. 1954).

L'Organisation du Traité de Bruxelles (Pacte à Cinq) groupe les représentants de la France, de la Grande-Bretagne, de la Belgique, des Pays-Bas et du Luxembourg; elle a mis au point une liste de 14 colorants.

Quant aux USA, où l'on attache une très grande importance, assurément exagérée, à la pureté des colorants, une révision des colorants F.D. & C. est également en cours; rien n'a encore été publié à ce sujet, mais il est fort probable qu'un remaniement important aura lieu et qu'il ne subsistera que 4 ou 5 colorants de ceux qui sont actuellement autorisés.

La collaboration qui existe entre les commissions de chaque pays s'est manifestée de manière concrète à plusieurs reprises. Invités dernièrement par la Deutsche Forschungsgemeinschaft, les représentants d'une dizaine de pays européens se sont réunis à Bad Godesberg le 1er mai 1954 pour échanger leurs points de vue et l'état d'avancement de leurs travaux. Le résultat de cette conférence fut tout d'abord une entente sur les critères destinés à faire le choix des colorants alimentaires, puis la confrontation des colorants proposés par chaque délégation,

l'Allemagne avec les 19 colorants de la liste A, l'Organisation du Traité de Bruxelles avec 14 colorants et la Suisse avec 15 colorants. Si dans leur ensemble ces divers projets sont semblables, ils diffèrent néanmoins sur quelques points. En soumettant chaque colorant, l'un après l'autre, aux critères adoptés, il a été possible d'établir une «liste européenne» comprenant une quinzaine de colorants réunissant l'accord des pays représentés à cette occasion.

Eur. : Liste européenne établie à Bad Godesberg (1. 5. 1954) All. : Allemagne (Ouest). Deutsche Forschungsgem. (1. 2. 1954) S. : Suisse (Liste du 11. 2. 1953 complétée le 27. 4. 1954) Tr. Br. : Organisation du Traité de Bruxelles (Mars 1954) USA. : Coal tar Color Regulation (Sept. 1940)					
Jaune de quinoléine	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	—
Jaune naphthol S	—	—	—	Tr. Br.	USA.
Jaune 27.127 N	—	All. (A)	—	—	—
Tartrazine	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	USA.
Jaune acide R	Eur.	All. (A)	S.	—	—
Chrysoïne S	Eur.	All. (A)	—	—	—
Jaune orangé S	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	USA.
Orangé GGN	—	All. (A)	—	—	—
Ponceau SX	—	—	—	Tr. Br.	USA.
Ecarlate GN	Eur.	All. (A)	S.	—	—
Ponceau 4R	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	—
Rouge solide E	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	—
Azorubine	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	—
Amaranthe	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	USA.
Ponceau 6R	Eur.	All. (A)	—	—	—
Erythrosine	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	USA.
Indigotine	Eur.	All. (A)	S.	Tr. Br.	USA.
Bleu brillant (Patentblau AE)	—	All. (B)	*S.	—	USA.
Violet acide 6B (5B)	—	—	*S.	Tr. Br.	USA.
Vert Guinée B	—	—	*S.	—	USA.
Brun thiazine R	—	All. (A)	—	—	—
Noir brillant BN	Eur.	All. (A)	—	Tr. Br.	—
Noir 5410	—	All. (B)	*S.	—	—
Soudan G	—	All. (A)	—	—	—
Ceresrot G	—	All. (B)	—	—	—
Bleu Indanthrène RS	—	All. (A)	(S)	Tr. Br.	—

Ce n'est d'ailleurs que grâce à un travail de collaboration, d'entente et de confiance réciproques entre les autorités chargées du contrôle des denrées alimentaires, des milieux scientifiques et des représentants de l'industrie chimique, qu'il a été possible de résoudre les multiples difficultés inhérentes à ces problèmes. Ceci constitue un résultat positif, dont il ne faut pas manquer de souligner l'importance.

Littérature

- 1) *Bauer K. H.*, Das Krebsproblem (1949).
- 2) *Bauer K. H.*, Langenbecks Archiv für Klin. Chir. **264**, 22 (1950).
- 3) *Brock N.*, *Druckrey H.* et *Hamperl H.*, Ztschr. für Krebsforschung **50**, 431 (1940).
- 4) *Büngeler W.*, Klin. Wschr. 1977 (1932).
- 5) *Butenandt A.*, Ztschr. für Lebensmittelunters. und Forschung **96** 98—113 (1953).
- 6) *Carrel A.*, C. R. Soc. Biol. **93**, 1083 (1925); C. R. Soc. Biol. **96**, 1121 (1927).
- 7) *Cook J. W.* etc., Amer. J. Canc. **40**, 62 (1940).
- 8) *Druckrey H.* et *Küpfmüller*, Ztschr. für Naturforschung **1948**, 3b, 254.
- 9) *Druckrey H.*, Ztschr. für Krebsforschung **57**, 70—85 (1950).
- 10) *Druckrey H.*, Naunyn Schmiedeberg Arch. **212**, 131 (1950).
- 11) *Druckrey H.*, Langenbecks Arch. für Klin. Chir. **264**, 50 (1950).
- 12) *Druckrey H.* et *Hamperl H.*, Klin. Wschr. **28**, 289 (1950).
- 13) *Frazer A. C.*, Endeavour XII No. 45/1953, 43—47.
- 14) *Gillmann J.*, etc., South. Afric. J. Med. Sci. **14**, 21 (1949).
- 15) *Goldblatt W.*, Brit. Med. Bull. **4**, 405 (1947).
- 16) *Gross E.*, Travaux non publiés (1952—53).
- 17) *Hackmann C.*, Ztschr. für Krebsforschung **57**, 530 (1951).
- 18) *Harris P. N.*, Cancer Research **7**, 35 (1947).
- 19) *Hartmann*, Wien. Med. Wschr. 456 (1947).
- 20) *Hecht G.* et *Wingler A.*, Arzneimittelforschung **2**, 192—6 (1952).
- 21) *Kinosita R.*, Trans. Soc. Path. Jap. **27**, 665 (1937).
- 22) *Kirby A. H. M.* et *Peacock P. R.*, Glasgow Med. J. **30**, 364 (1949).
- 23) *Klinke*, Travaux non publiés Biolaboratorium Oppau (1940—1944).
- 24) *de Meuron G.*, PRAXIS **43**, 851 No. 40/1954.
- 25) *Miller J. A.* et *Baumann C.*, Cancer Res. **5**, 227 (1945) etc.
- 26) *Müller A.*, Helv. Chir. Acta **18**, 5 (1951).
- 27) *Nelson A. A.* et *Hagan E.*, Feder. Proceedings **12**, 397 (1953).
- 28) *Neukomm S.*, Travail non publié (Lausanne). (1952)
- 29) *Nishiyama Y.*, Gann (Jap.) **29**, 285 (1935); Gann (Jap.) **32**, 85 (1938).
- 30) *Reding R.*, Acta internat. contre le cancer IV No. 3—4 (1939).
- 31) *Schiller W.*, Amer. J. Cancer **31**, 486 (1937).
- 32) *Schmidt M. B.*, Virch. Arch. **25**, 432 (1924).
- 33) *Tokoro U.*, Gann (Jap.) **34**, 149 (1940).
- 34) *Truhaut R.*, Chimie et Industrie **69**, 129-141 (1953); Chimie et Industrie **69**, 317-332 (1953).
- 35) *Truhaut R.*, Exposé fait lors de la réunion de l'Organisation du Traité de Bruxelles (16. 3. 1954).
- 36) *Viollier G.*, Mitt. Lebensm. **40**, 16 (1949).
- 37) *Wagner-Jauregg Th.*, Therapeutische Chemie (1949).
- 38) *Willheim R.*, et *Ivy A. C.*, Gastroenterology **23**, 1-17 (1953).
- 39) *Wingler A.*, Ztschr. für Krebsforschung **59**, 134-155 (1953).
Wingler A. (voir aussi: Hecht G. et Wingler A.).
- 40) *Yoshida T.*, Trans. Jap. Path. Soc. **22**, 193 (1932).
- 41) *Zellweger J.*, PRAXIS **43**, 362, No. 17/1954.

Ensuite de l'heure trop avancée, l'auteur n'a malheureusement pas pu présenter son intéressant travail in extenso et a dû se contenter d'en exposer seulement la conclusion.

Um 12.10 Uhr musste die zweite wissenschaftliche Sitzung abgebrochen werden.

Bei schönstem Sonnenschein begab man sich durch das prächtige Flimser Waldgebiet am berühmten Caumasee vorbei nach der Wiese von Conn über der Rheinschlucht, wo zum Picknick ein «Zigeunerbraten», am Spiess serviert, sofort die fröhlichste Stimmung auslöste. Gegen 16 Uhr trat man den Rückweg nach Flims wieder an, um per Postcars und Autos die heimatlichen Gefilde wieder zu erreichen.

Wieder einmal mehr dürfen wir auf eine gut organisierte Tagung zurückblicken, welche sich als ebenbürtig den wohl gelungenen Jahresversammlungen unserer Annalen anreihen darf.

Der Aktuar: *Francis F. Achermann*