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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 49 (1958)

Heft: 6

Rubrik: Bericht über die 70. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 5. und 6. September 1958 in Schaffhausen = Compte-rendu de la 70e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée le 5 et 6 septembre 1958 à Schaffhouse

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 13.12.2025

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

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. 49 1958 HEFT – FASC. 6

Bericht über die 70. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 5. und 6. September 1958 in Schaffhausen

Compte-rendu de la 70e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

le 5 et 6 septembre 1958 à Schaffhouse

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

Regierungsrat *F. Fischer*
Vorsteher der Landwirtschaftsdirektion und der Gemeinde- und Armendirektion des Kantons Schaffhausen

Nationalrat *W. Bringolf*
Stadtpräsident von Schaffhausen

Herr und Frau Prof. *R. Casares*, Madrid

Dr. *J. Eisenbrand*, Saarbrücken

Prof. Dr. *W. Feitknecht,* Bern
Vertreter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft
Herr und Frau Dr. *F. Hoeke* und Tochter, Rotterdam
M. *H. Krombach,* Luxembourg
Dr. *E. Lenherr*
Geschäftsführer der Eidg. Weinhandelskommission, Zürich
Direktor *F. Marbach,* Charlottenfels, Neuhausen
Dr. *E. Schwab,* Heilbronn
Prof. Dr. *A. Stoll,* Basel
Präsident der Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
Vertreter der Gesellschaft für Chemische Industrie
M. et Mme *R. Souverain,* Paris
Dr. *H. Willeke,* Recklinghausen
Prof. Dr. *J. Wierzchowski,* Gdansk
Dr. *H. Woidich,* Wien

B. Ehrenmitglieder — Membres d'honneur

Prof. Dr. *M. Bornand*
Prof. Dr. *E. Crasemann*
Prof. Dr. *A. Stoll*

C. 126 Einzel- und Kollektivmitglieder — 126 membres individuels et collectifs

47 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme beehrt.

Nachdem unsere Gesellschaft schon 1903 und zum zweitenmal 1942 in Schaffhausen getagt hat, durften wir dieses Jahr zum drittenmal die Gastfreundschaft dieser schönen Stadt erfahren. Der erste Teil der wissenschaftlichen Sitzungen wurde durch ein Referat von Dr. *L. Gisiger* über den Boden und unsere Nahrung eingeleitet. Sowohl dem Hauptreferenten als auch allen übrigen Referenten, die unsere Tagung durch Beiträge bereichert haben, gebührt unser bester Dank. Ganz speziell sei auch Herrn Sekundarlehrer *Hans Russenberger* für seinen genussreichen, durch wunderschöne Lichtbilder illustrierten Vortrag über die Schaffhauser Landschaft gedankt.

Insbesondere gilt unser Dank auch dem Regierungsrat des Kantons Schaffhausen und dem Stadtrat der Stadt Schaffhausen sowie den nachfolgend angeführten Spendern für ihre grosszügigen Gaben:

Aluminium Industrie AG, Neuhausen
A. J. Amsler & Co., Maschinenfabrik, Schaffhausen
Bierbrauerei Falken AG, Schaffhausen
Cilag AG, Schaffhausen
Coffex AG, Schaffhausen
Conservenfabrik Hero, Filiale Hallau

Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen
Internationale Verbandstoffabrik, Neuhausen
Knorr Nährmittel AG, Thayngen
Lieb, Siegrist & Cie., Teigwarenfabrik, Stein am Rhein
Portland Zementwerke, Thayngen
Schweiz. Industrie-Gesellschaft, Neuhausen
Schweiz. Steinzeugfabrik, Schaffhausen

Am Freitagvormittag hatten die bereits in Schaffhausen anwesenden Mitglieder Gelegenheit, den modernen Betrieb der Knorr Nährmittel AG in Thayngen zu besichtigen. Im Namen der vielen Mitglieder, die dieser Einladung Folge geleistet haben, sei der Direktion und den Mitarbeitern dieser Firma für die interessanten Führungen bestens gedankt.

1. Sitzung – 1ère séance

Freitag, den 5. September 1958, in der Rathauslaube

14.00 Uhr eröffnet Herr Dr. *Jaag* die Sitzung mit dem geschäftlichen Teil.

Jahresbericht 1957/1958

Das Protokoll der 69. Jahresversammlung wurden den Mitgliedern im Band 48, Heft 6, der «Mitteilungen» zur Kenntnis gebracht. Da keine Bemerkungen dazu eingingen, ist dieses genehmigt und wird dem Sekretär Dr. *A. Schürch* bestens verdankt.

Mitgliederbewegung. Während des vergangenen Jahres wurden folgende Mitglieder neu aufgenommen:

a) Einzelmitglieder: Fräulein Dr. Ilse Antener, Vevey
J. Bourgeois, Ballaigues
P. Cusani, Lausanne
Dr. J. Eichenberger, Zürich
Dr. F. Furrer, Küsnacht ZH
Dr. P. Haerry, Konolfingen
Dr. A. Kobler, Muri BE
J. Landis, Zürich
Dr. P. Steinegger, Zollikofen
J. Studinger, Basel
Dr. P. Tempus, Baden
Dr. D. Thomas, Bulle
A. Villiger, Sursee LU

b) Kollektivmitglieder: L. Givaudan & Co., Genève
Hügli Nährmittel AG, Arbon
Verband ostschweizerischer landwirtschaftlicher Genossenschaften, Winterthur
Zuckerfabrik Aarberg

Die neuen Mitglieder werden herzlich willkommen geheissen.

Seit der letzten Jahresversammlung ist uns ein Mitglied durch den Tod entrissen worden:

Nekrolog

Dr. Joseph Gyr
(1877–1957)

Am 28. Dezember 1957 verschied in seinem 81. Lebensjahr nach kurzer, schwerer Krankheit Dr. *Joseph Gyr*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1906. Dr. *Joseph Gyr* wurde 1877 in Einsiedeln geboren. Nach abgeschlossenem Gymnasialstudium und einjährigem Studienaufenthalt in Rom bildete er sich in Fribourg zum Chemiker aus und wurde 1902 zum Dr. phil., Hauptfach Chemie, promoviert. Nach weiteren Spezialstudien 1904—1905 in Berlin folgte eine kurze Forscher- und Lehrtätigkeit in Fribourg. In diese Jahre fällt auch eine Reihe von Publikationen und die Bearbeitung der «Hydroxylgruppe» im Werk von *Ph. Weyl:* «Die Methoden der organischen Chemie», die er auch in einer späteren Auflage von Professor *Houben* wieder übernahm. Mit der Habilitationsschrift: «Ueber Veresterung, Esterverseifung und Salzbildung bei oxylierten Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben» und der Antrittsvorlesung: «Anwendung organischer Reaktionen in der analytischen Chemie» wurde er 1908 zum Privatdozenten ernannt. Bereits 1910 erhielt er die Ernennung zum a.o. Professor und damit den Lehrauftrag für analytische Chemie und Lebensmittelchemie. Im gleichen Jahr wurde ihm das eidgenössische Diplom eines Lebensmittelchemikers übergeben. Jedoch schon 1911 trat er in das wissenschaftliche Laboratorium der «Agfa» in Berlin ein. Durch die Kriegsereignisse zur Rückkehr in die Schweiz bewogen, arbeitete er ab Januar 1919 in der Farbstoff-Forschungsabteilung der Gesellschaft für Chemische Industrie (Ciba AG) bis zu seiner Pensionierung Ende 1942, zuerst als Assistent, später als Abteilungsvorstand. Das Gebiet der Polyazofarbstoffe war ein ihm besonders zusagendes Wirkungsfeld. So hatte er an der Entwicklung zahlreicher, teilweise heute noch wichtiger Handelsfarbstoffe wie Chlorantinlichtblau 3 GLL, Polycorbraun RLC, Rosanthrenlichtrot 7 BLN entscheidenden Anteil.

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Der Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

	1958	1957
Ehrenmitglieder	10	10
Einzelmitglieder	269	260
Kollektivmitglieder	115	112
	394	382

Von den Einzelmitgliedern entfallen 25 auf Freimitglieder, 223 auf Mitglieder des Inlandes und 21 auf ausländische Mitglieder. Aus obigen Zahlen geht hervor, dass unsere Gesellschaft im letzten Jahr den erfreulichen Zuwachs von 12 Mitgliedern verzeichnen durfte.

Wiederum hat eines unserer Mitglieder, Herr Dr. *Louis Deshusses,* Directeur du Laboratoire d'essais et d'analyses agricoles du canton de Genève, Châtelaine, mit dem heutigen Tag unserer Gesellschaft seit 35 Jahren die Treue gehalten und wird damit der Freimitgliedschaft teilhaftig. Es sei ihm herzlich gratuliert und gedankt.

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in 5 Sitzungen. Der Präsident dankt den Vorstandsmitgliedern für ihre Mitarbeit.

Unsere Gesellschaft wurde zu einer Reihe offizieller Anlässe eingeladen und war an den folgenden vertreten:

Sommer- und Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft *(Jaag)*
Jahresversammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft *(Jaag).*

Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren

Im Jahr 1957 betrugen die Einnahmen Fr. 7055.50, die Ausgaben Fr. 9666.75, so dass die Rechnung mit einem Ausgabenüberschuss von Fr. 2611.25 abschliesst. Hierzu sei bemerkt, dass im Jahr 1957 neben der laufenden Rechnung der EDMZ für die Zeitschriftenabonnemente noch diejenige des Jahres 1956 im Betrage von Fr. 2422.— bezahlt werden musste. Unter Berücksichtigung dieser das Vorjahr betreffenden Zahlung stellt sich der Rückschlag pro 1957 nur auf Fr.189.25. Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31.Dezember 1957 Fr.17 370.07.

Nach Anhören des Berichtes der Revisoren Dr. *H. Hadorn* und Dr. *J. Wyttenbach* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier, Dr. *L. Gisiger,* unter Verdankung der ausgezeichneten Rechnungsführung Decharge erteilt.

Kommissionsberichte

Internationale Union für reine und angewandte Chemie

Bericht des Präsidenten: Prof. Dr. *A. Stoll*

Seit ich die Ehre hatte, Ihnen bei Ihrer Jahresversammlung am 2. September 1955 in Montreux, damals noch als Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie, über die Tätigkeit dieses nationalen Komitees und zugleich als neugewählter Präsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie über Tätigkeit und Ziele dieser internationalen Institution zu berichten, sind schon wieder drei Jahre verflossen. Leider konnte ich an den Jahresversammlungen in Rheinfelden und Luzern nicht teilnehmen und so habe ich erst heute Gelegenheit, dem Plenum Ihrer Gesellschaft für die grosse Auszeichnung, die Sie mir vor zwei Jahren in Rheinfelden durch Verleihung der Ehrenmitgliedschaft erwiesen haben, herzlich zu danken. Es war die erste Ehrenmitgliedschaft, die mir von einer *schweizerischen* chemischen Fachorganisation zugesprochen wurde und deshalb hat sie mich ganz besonders gefreut.

Ich konnte Ihnen in Montreux über den erfolgreichen Verlauf des XIV. Internationalen Chemiekongresses und über die XVIII. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie berichten und darf heute beifügen, dass, wo ich auch hinhöre, die Zürcher Veranstaltungen unter den Chemikern der ganzen Welt in bester Erinnerung geblieben sind, nicht zuletzt als Folge der ausgezeichneten Organisation, die unter dem Präsidium von Herrn Prof. Paul Karrer vom damaligen Generalsekretär, Herrn Dr. Rudolf Morf aus Basel, durchgeführt wurde.

Leider hatte meine Amtszeit als Präsident der Union mit einer besonderen Schwierigkeit begonnen. Es war nämlich an der Zürcher Konferenz nicht gelungen, als Nachfolger des langjährigen hochverdienten Generalsekretärs, Prof. Dr. R. Delaby in Paris, eine geeignete Persönlichkeit zu finden und man hat das neugewählte Exekutivkomitee beauftragt, auf dem Zirkularwege und auf Grund einer Urabstimmung den neuen Generalsekretär zu suchen und zu wählen. Die Vorschläge lauteten – namentlich von englischer und amerikanischer Seite her – von Anfang an mehrheitlich auf Herrn Dr. Morf, doch schien es uns Schweizern inopportun und gewagt, in dem 5gliedrigen Exekutivkomitee der Internationalen Chemie-Union neben dem Präsidenten auch noch den Generalsekretär, der zugleich demselben industriellen Unternehmen wie der Präsident angehört, zu stellen. Die Schweiz enthielt sich daher der Stimme. Herr Dr. Morf wurde mit grossem Mehr zum neuen Generalsekretär gewählt. Er nimmt seine Aufgabe sehr ernst; er und zwei sprachgewandte Sekretärinnen sind in zwei Räumen des Verwaltungsgebäudes der SANDOZ AG mit den Arbeiten des Generalsekretariats voll beschäftigt. Der Umstand, dass sich der Präsident und der Generalsekretär im gleichen Hause, ja auf demselben Boden befinden und eine tägliche

Fühlungnahme in allen Geschäften möglich ist, hat sich günstig ausgewirkt. So war es uns möglich, die Tätigkeit innerhalb der Chemie-Union in einer Weise zu fördern, wie es früher kaum zu erwarten war. Aber auch darüber ist unsere Freude nicht ungeteilt. Wir machen uns Sorgen, wie es weitergehen soll, wenn nach dem Münchner Kongress 1959 die Amtsperiode der Mitglieder des Exekutivkomitees abläuft. Einen Nachfolger des Präsidenten dürfte man relativ leicht finden. Anders ist das beim vollamtlich tätigen Generalsekretär. Wird der gegenwärtige Generalsekretär, Herr Dr. Morf, für eine weitere Amtsperiode die Geschäfte der Union weiterführen und auf seine ihm angestammte Laboratoriumstätigkeit verzichten wollen und wird es möglich sein, die Kosten des Generalsekretariats, die gegenwärtig – mit Ausnahme der Drucksachen – fast ganz von der Firma SANDOZ AG getragen werden, auf die Union zu überwälzen oder dafür andere Quellen fliessen zu lassen? Wir werden über diese wichtigen Fragen schon bei unserer nächsten Sitzung des Exekutivkomitees, die anfangs Oktober in Washington stattfinden wird, eifrig zu beraten haben.

Ich habe Sie diesmal über das Generalsekretariat etwas ausführlicher orientiert, um Sie einerseits einen Einblick tun zu lassen in die Schwierigkeiten, denen wir gelegentlich zu begegnen haben und im Hinblick darauf, dass es nicht so bald wieder vorkommen wird, dass Präsidium und Generalsekretariat der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie demselben Lande anvertraut sind.

Das Generalsekretariat, wie es jetzt ausgebaut ist, ist aber kein Luxus. Es ist eine Notwendigkeit, wenn der rege Geist, der gerade in den letzten Jahren in der Union herrschte, erhalten bleiben soll.

Bekanntlich werden im Anschluss an die Konferenzen die «Comptes Rendus» herausgegeben, die über die Verhandlungen im Conseil und in den Kommissionen berichten und die Zusammenfasungen der Arbeiten der Kommissionen (Atomgewichte, Nomenklaturen der organischen und anorganischen Chemie und vieles mehr) wiedergeben. Daneben gibt das Generalsekretariat in periodischen Abständen ein «Bulletin d'Information» in englischer und französischer Sprache heraus, das über die mehr administrativen Verhandlungen im Exekutivkomitee und im Bureau und über die Projekte wissenschaftlicher Veranstaltungen laufend orientiert. Ich lasse sowohl von den letzten «Comptes Rendus» wie von den beiden letzten «Bulletins d'Information» je ein Exemplar zirkulieren. Diese Schriftstücke können vom Generalsekretariat in Basel bezogen werden, die «Comptes Rendus» zum Preis von Fr. 17.–, das «Bulletin» zum Preis von Fr. 4.–.

Im übrigen trachten wir danach, die Gelder der Union in erster Linie wissenschaftlichen Veranstaltungen zufliessen zu lassen.

Das Jahr 1958 ist kein Kongress-Jahr und es erfolgen die Arbeiten innerhalb der Union in kleineren Gremien, d.h. in den Kommissionen und in Symposien. Gegen 20 solcher Zusammenkünfte, wie sie auf Seite 4 des Bulletin Nr. 5 aufgeführt sind, waren im laufenden Jahr von seiten der Union zu finanzieren. Aus Zeitmangel kann ich nicht auf alle eingehen, doch möchte ich einige der

wichtigsten kurz erwähnen, so z.B. das VII. COLLOQUIUM SPECTROSCOPIUM INTERNATIONALE, das vom 8.–12. September in Liège tagte und dessen Programm zeigt, wie ausserordentlich vielseitig die Anwendung der Spektroskopie geworden ist. Das Programm führt folgende Themen auf:

1. Spectroscopie d'émission
2. Technique spectroscopique
3. Spectroscopie infrarouge
4. Spectroscopie Raman
5. Spectroscopie de réflexion dans l'ultraviolet et l'infrarouge
6. Spectroscopie de fluorescence aux rayons X et aux rayons électroniques
7. Résonance
   a) quadripolaire électrique
   b) magnétique électronique et magnétique nucléaire.

Ebenfalls in das Gebiet der Sektion für physikalische Chemie fällt das Symposion für makromolekulare Chemie, das jährlich abgehalten wird und dieses Jahr in Nottingham stattfand.

In das Gebiet der Sektion für organische Chemie fällt das «Kekulé Symposion über theoretische organische Chemie», das auf Anregung des Exekutivkomitees der Union von der «British Chemical Society» vom 15.–17. September in London durchgeführt wird. Bekanntlich sind 100 Jahre verflossen, seitdem Kekulé die Tetraeder-Form des Kohlenstoffatoms postuliert und damit der organischen Chemie ungeheure Entwicklungsmöglichkeiten eröffnet hat. Es wird erzählt, dass Kekulé diese Idee kam, als er 1858 an einem Sonntagabend in London auf den Omnibus warten musste. An dem Symposion, das in 10 Tagen in London beginnt, werden erstrangige Chemiker aus aller Welt über das neuartige, verheissungsvolle Gebiet sprechen und der Entwicklung der organischen Chemie neue Impulse verleihen. Ich lasse das Programm dieses Symposions zirkulieren.

Im Rahmen der organischen Chemie soll dieses, eventuell erst das nächste Jahr ein Symposion über therapeutische Chemie, wahrscheinlich in Italien, abgehalten werden.

Zu erwähnen wäre noch ein Symposion über Toxikologie, das im Rahmen der Sektion für angewandte Chemie im September in Prag stattfinden soll.

100 Jahre sind auch verflossen, seitdem Bunsen und Kirchhoff die Spektrallinien der Elemente der analytischen Chemie dienstbar gemacht haben. Die Deutsche Bunsengesellschaft hat es übernommen, dieses wichtigen Fortschrittes der Chemie in einer besonderen Veranstaltung zu gedenken.

Vom 20. bis 27. August 1958 hat — unter dem Patronat der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie — an der Universität Birmingham ein Internationales Symposion über Mikrochemie stattgefunden, das gemäss Teilnehmerverzeichnis auch von einem Dutzend Schweizern besucht war.

Eine wichtige administrative Neuerung innerhalb der Union ist die Bildung einer Publikationskommission, denn es ist eine der wichtigsten Aufgaben der Union, dass die Ergebnisse der in den zahlreichen Spezialkommissionen geleisteten Arbeiten auch publiziert und der wissenschaftlichen Welt so zugänglich gemacht werden können. Sie finden auf den Seiten 28 und 29 des Bulletin Nr. 6 Publikationen, die in den letzten Jahren bereits erfolgt sind, von Seite 29 unten an mehr als zwei Dutzend Arbeiten und Berichte, die noch der Publikation harren. Auch das kostet leider viel Geld, das nur zum kleinsten Teil vorhanden ist. Wir werden nicht darum herum kommen, das Problem einer finanziellen Stärkung der Union in Angriff zu nehmen und für die Münchner Konferenz Vorschläge auszuarbeiten, wahrscheinlich unter dem Gesichtspunkt, dass die kapitalkräftigen grossen Länder, die in den Sektionen und Kommissionen zahlreicher vertreten sind, sich zu grösseren Beiträgen verpflichten.

Das, was ich Ihnen über die Tätigkeit innerhalb der Union berichtete, sind ganz kleine Ausschnitte. Sie ersehen das am besten, wenn Sie die beiden Bulletins Nr. 5 und 6 durchblättern, und verstehen dann auch, dass der Generalsekretär und bis zu einem gewissen Grade auch die anderen Funktionäre jahraus, jahrein eine zeitraubende Aufgabe zu bewältigen haben, die ja nicht eigenen Zwecken dient; aber sie muss eben im Interesse der internationalen Zusammenarbeit und des Fortschritts auf dem Gebiet der Chemie geleistet werden.

Aus den administrativen Beschlüssen der letztjährigen Konferenz in Paris wäre noch nachzutragen, dass infolge gewisser Anpassungen der Statuten die Zahl der Mitglieder des Exekutivkomitees von 5 auf 7, durch Zuwahl eines deutschen und eines russischen Chemikers, und des Bureaus von 20 auf 22, durch Zuwahl eines Brasilianers und eines Polen erhöht wurde. Man wollte damit einer grösseren Anzahl von Ländern die Möglichkeit geben, in diesen Gremien mitzuarbeiten.

Leider haben wir mehrere sehr schmerzliche Verluste verdienstvoller Mitarbeiter zu beklagen. So starb vor einem Jahr in London der sehr aktive Schatzmeister, Dr. Leslie H. Lampitt, und diesen Sommer Prof. Dr. Raymond Delaby, der während 12 Jahren das Generalsekretariat unter voller Hingabe und mit grossem Geschick versehen hatte und als Vizepräsident dem Exekutivkomitee angehörte. Die vom «Conseil International des Unions Scientifiques» vor drei Jahren ins Leben gerufene und der Chemie-Union unterstellte Kommission für angewandte Radioaktivität verlor vor einem Jahr ihren Präsidenten, Dr. Pierre Süe in Paris und kürzlich den sehr kompetenten und verdienten Mitarbeiter Prof. F. Joliot-Curie.

Die grossen Veranstaltungen des nächsten Jahres werden die 20. Konferenz und der 17. Chemiekongress sein, die Deutschland zur Durchführung übernommen hat, und zwar in München. Konferenz und Kongress werden diesmal nicht gleichzeitig, sondern nacheinander stattfinden, um den zahlreichen Mitgliedern der administrativen Gremien und der Fachkommissionen Gelegenheit zu geben, auch den wissenschaftlichen Veranstaltungen des Kongresses beizuwohnen. Die

Konferenz wird vom 26.–29. August abgehalten werden und sich wie üblich vorwiegend mit administrativen Angelegenheiten, mit der Entgegennahme von Arbeitsberichten der Kommissionen, der definitiven Festsetzung von Atomgewichten, Nomenklaturen, Symbolen, Konstanten usw. zu befassen haben.

Der daran anschliessende Kongress dauert vom 30. August bis 6. September 1959 und ist hauptsächlich der anorganischen Chemie gewidmet, nachdem es seit New York 1951 keinem Lande mehr möglich war, das gesamte Gebiet der Chemie bei einem Kongress zu berücksichtigen. Der Massenaufmarsch von 15 000 Teilnehmern 1951 in New York war dafür eher ein abschreckendes Beispiel. 1953 kam in Stockholm die physikalische Chemie, 1955 in Zürich die organische Chemie daran. Die analytische Chemie hatte 1956 ihren Kongress in Lissabon, während letztes Jahr in Paris die physikalische, anorganische und organische Chemie an der Reihe waren. Im Hinblick auf die aussergewöhnliche Entwicklung der anorganischen Chemie, vor allem auf dem Gebiete der selteneren Elemente, hat das deutsche Organisationskomitee für den 17. Kongress die *anorganische Chemie* in den Vordergrund gestellt. Es sind 6 Plenarvorträge von einer Stunde und 12 Sektionsvorträge zu 45 Minuten vorgesehen, die von Forschern aus der ganzen Welt bestritten werden sollen. Ausserdem können wissenschaftliche Originalmitteilungen von 10 bis 20 Minuten Dauer aus dem Gebiet der anorganischen Chemie vorgetragen werden, wobei in allem ein möglichst hohes Niveau angestrebt wird.

Weil das Gebiet der Biochemie seit New York nicht mehr an der Reihe war, so sollen in München zwei Symposien organisiert werden und zwar:

1. über natürliche Pigmente und ihre Biogenese und
2. über die Struktur, die Biogenese und Synthese der Oligopeptide.

Die angewandte Chemie wird in München wahrscheinlich durch drei Symposien vertreten sein: 1. Reaktionen unter den Bedingungen extremer Drucke, Temperaturen und Bestrahlungen. Das 2. Thema behandelt hauptsächlich Abwasserfragen und das 3. Symposium die antiparasitären Produkte und die damit zusammenhängenden analytischen und toxikologischen Probleme.

Für Konferenzen und Kongresse anno 1961 und 1963 liegen bereits zwei offizielle Einladungen vor, nämlich vom Nationalen Komitee von Canada und von der Akademie der Wissenschaften in Moskau. Die nächstjährige Münchner Konferenz wird zu entscheiden haben, ob die 21. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie und der 18. Internationale Chemiekongress in einer Stadt Canadas oder in Moskau abgehalten werden soll.

Die Chemiker der beiden Länder sind zu vermehrter Teilnahme an den Arbeiten der Union bereit.

Comité Suisse de la Chimie

Rapporteur: Prof. Dr. *E. Cherbuliez* (lu par M. le Dr. *J. Deshusses*)

La *composition* du Comité Suisse de la Chimie n'a pas varié (voir le rapport pour 1957).

Le rôle essentiel du Comité étant la représentation de la Suisse au sein de l'*Union internationale de Chimie pure et appliquée,* les années durant lesquelles l'Union ne se réunit ni en conférence ni en congrès — et c'est précisément le cas pour la période sous revue — sont des années de tranquillité; le rôle du Comité suisse se borne à liquider les affaires courantes de l'Union dans la mesure où elles concernent la Suisse.

Signalons à ce sujet notamment que la Commission des réactions analytiques de la section de chimie analytique de l'Union s'est adjointe comme membre titulaire Mlle *Yvonne Rusconi,* collaboratrice du Professeur *Wenger* (Université de Genève).

D'autre part, M. *M. C. Sanz* (Laboratoire central de l'Hôpital cantonal, Genève) a été proposé comme membre titulaire de la Commission de chimie clinique de la section de chimie biologique, proposition qui a naturellement trouvé l'approbation du Comité suisse de la chimie.

Les prochaines réunions internationales de l'Union sont le XVIIme Congrès international de chimie pure et appliquée qui aura lieu à Munich du 30 août au 6 septembre 1959, consacré avant tout à la chimie minérale, mais où auront lieu aussi des symposiums concernant la biochimie et la chimie appliquée; du 26 au 29 août, à Munich également, aura lieu la XXme Conférence de l'Union. Le rapporteur fera paraître aux Helv. Chimica Acta un avis concernant ce Congrès et pourra fournir aux intéressés le programme et les formules d'inscription.

Activité interne. Aucun problème urgent ne s'étant posé, le Comité à liquidé les affaires courantes par correspondance, dans la mesure où le président du Comité n'a pas pu régler les affaires directement. Aussi le Comité ne se réunira-t-il cette année qu'en automne.

Commission Suisse du Lait

Rapporteur: Dr. *P. Balavoine* (lu par M. le Dr. *J. Deshusses*)

Mentionnons, au début de ce rapport, que pour étudier certains problèmes alimentaires de nature scientifique, liés à la consommation du lait, il s'est constitué, sous l'impulsion du Comité, une sous-commission composée de professeurs de médecine diététique et de spécialistes. Une première question importante qui se pose actuellement, a été examinée à savoir s'il existe une relation entre l'artériosclérose et la cholestérine du lait. Au cours de la discussion, l'opinion prévalut que l'apparition de l'artériosclérose dans l'organisme humain est moins le résultat de l'apport de cholestérine par la nourriture que celui de troubles du

métabolisme de cette substance et que, par conséquent, il ne saurait être question de limiter la consommation du lait pour prévenir l'artériosclérose; pareille mesure n'est pas soutenable scientifiquement.

On a continué à travailler pour l'établissement de directives en faveur de la qualité du lait. Un premier résultat pratique s'est traduit par la décision de l'Union des producteurs de lait d'un paiement de primes de qualité.

Le problème des machines à traire approche de sa solution: des directives ont été établies et soumises aux maisons intéressées pour supprimer les inconvénients constatés. La surveillance de ces appareils ne sera pas relâchée.

Un séminaire international du lait s'est tenu à Weihenstephan, ayant notamment à l'ordre du jour la lutte contre la transmission de maladies par le lait, et l'examen des laits condensés en poudre. D'ailleurs, les soins d'ordre hygiénique ne sont pas négligés chez nous. Une sous-commission spéciale s'occupe constamment de la lutte contre la tuberculose des bovins, la fièvre de Malte, les maladies du pis et l'amélioration de l'état des étables de montagne. Je n'entre pas dans les détails trop longs à énumérer mais qui produisent de bons résultats, de même que je note en passant que d'accord avec notre Comité, le Service fédéral de l'hygiène publique a proposé des arrêtés fédéraux sur les boissons lactées et le beurre.

Enfin, il convient de mentionner la belle réussite de l'Assemblée annuelle de la Fédération internationale de laiterie qui s'est tenue à Interlaken en septembre 1957, organisée par notre Comité et honorée de la présence de M. le Conseiller fédéral *Holenstein*. Des résultats pratiques de telles assemblées sont obtenus par la confrontation des conclusions de chaque pays sur des problèmes laitiers qui se posent partout où vivent et travaillent des producteurs de lait.

Lebensmittelbuchkommission

Berichterstatter: Prof. Dr. *O. Högl*

In Brunnen, 1952, gab der Berichterstatter erstmalig eine Uebersicht über den Inhalt des I. Bandes des Lebensmittelbuches, 5. Auflage (Allgemeine Methoden). Die Arbeiten schritten zeitweise sehr erfreulich vor, so dass in späteren Sitzungen ein Abschluss auf 1956/57 in Aussicht gestellt wurde.

Wie Sie wissen, haben sich die analytischen Methoden in den letzten Jahren stürmisch entwickelt. Was zunächst einen kleinen Text zu beanspruchen schien, wie etwa die Chromatographie, hat sich zu einem wichtigen Abschnitt von ungefähr 75 Druckseiten entwickelt. Wir halten aber gerade die Bearbeitung neuer Gebiete für besonders wichtig, soll doch der I. Band für den Lebensmittelchemiker nicht nur einfach einige schon bekannte Methoden festhalten, sondern Anregungen geben, was vielleicht neu ins Arbeitsprogramm aufzunehmen ist und was den Wert eines Lebensmittels noch besser als bisher zu erfassen gestattet.

Dem angehenden Chemiker sollen nicht Kenntnisse von gestern vermittelt werden, sondern solche, die ihm auf Jahre hinaus als Wegleitung dienen können. Der erfahrene Kollege soll dagegen über diejenigen Gebiete eine Orientierung erhalten, die ihm an der Hochschule noch nicht erschlossen werden konnten, auf denen er aber heute bewandert sein muss. Hier hört die Arbeit natürlich nie auf. Wir hoffen aber doch mit dem Abschluss, den wir gerade bei der Chromatographie jetzt erreicht haben, dem Kapitel längere Zeit Aktualität zu verleihen.

Unter den chromatographischen Methoden figurieren:

die Adsorptionschromatographie,
die Verteilungschromatographie,
die Gaschromatographie,
die Anwendung der Ionenaustauscher in der Analytik.

Ein weiterer neuer Abschnitt befasst sich mit der Bestimmung der Radioaktivität der Lebensmittel, einem Gebiet, welches natürlich auch nicht leicht zu bearbeiten ist. Daneben hat aber eigentlich jedes Kapitel, seien es die physikalischen oder die chemischen Methoden, sei es die Sinnenprüfung oder die Bakteriologie, Anlass zu sehr wesentlichen Aenderungen gegenüber vorher und auch noch im Laufe der Bearbeitung gegeben — aus den gleichen Gründen, wie oben dargelegt, da sich eben die analytische Technik rasch entwickelt. So musste das Kapitel «Vitamine», welches 1949 bereits als ziemlich reifer Entwurf vorlag, weitgehend umgearbeitet werden.

Physikalische Methoden, wie die Flammenphotometrie, die in kürzester Frist qualitative und quantitative Bestimmungen der Alkalien, Erdalkalien und einiger weiterer Elemente erlaubt, konnten nicht unbeachtet gelassen werden, nachdem heute hervorragende Apparate zu mehr oder weniger erschwinglichen Preisen erhältlich sind.

Dass bei der heute hoch entwickelten Methodik auch eine exakte Kontrolle der Genauigkeit, d.h. eine einwandfreie Fehlerrechnung je nach Lage der Dinge Anwendung finden muss, ist bekannt. Ein entsprechender, relativ kurzer Abschnitt gab in bezug auf die richtige prägnante und verständliche Formulierung zu längeren Diskussionen in der Lebensmittelbuchkommission und zu einer sehr sorgfältigen Bearbeitung Anlass.

Schliesslich sei noch auf den letzten Teil des Buches, welcher sich mit dem Nährwert der Lebensmittel befasst, hingewiesen. Zunächst dachte man nur an eine Aufnahme einiger Tabellen. Im Laufe der Bearbeitung zeigte sich auch hier die Notwendigkeit einer Aufstellung gewisser Richtlinien für die Beurteilung des Nährwertes. Einem einleitenden Teil, welcher sich in genereller Art über die Berechnung und Beurteilung des Nährwertes eines Lebensmittels oder einer Kostform ausspricht, folgen 12 Tabellen mit genauen Angaben für zahlreiche Lebensmittelkategorien in bezug auf Kalorien, Gehalt an Hauptkomponenten, an Kalzium und Eisen sowie an den Vitaminen A, B_1, B_2, PP, C und D. Diese

Tabellen umfassen etwa 2400 Zahlenwerte, die grossenteils in Anlehnung an internationale Werte aufgestellt wurden. Es zeigte sich jedoch, dass ein ganz grosser Teil experimentell nachkontrolliert, zum Teil wesentlich geändert oder, da fehlend, überhaupt neu aufgestellt werden musste. Auch diese Arbeit ist heute praktisch abgeschlossen.

Der deutsche Text liegt im Manuskript nahezu lückenlos vor. Etwa die Hälfte desselben ist gesetzt. Die Arbeiten schreiten nun wieder rasch vor, was sich vor allem in der Zahl der Sitzungen der Lebensmittelbuchkommission in den letzten Monaten kundgibt. Die französischen Texte, die z.T. als Original, z.T. in Uebersetzung ebenfalls grossenteils vorhanden sind, können erst gesetzt werden, wenn der deutsche Teil endgültig gedruckt vorliegt. Dies ist dadurch bedingt, dass Formelbilder, Abbildungen usw. für beide Texte gebraucht werden müssen.

Umfang des ersten Bandes: ca. 550 Seiten.

Am *zweiten Band* werden die Arbeiten wieder nächstens aktiviert. Bisher war es uns nicht möglich, beide Teile gleichzeitig zu fördern, da die Arbeitskapazität zahlreicher Laboratorien und auch diejenige unseres Amtes einfach nicht weiter reichte.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. *M. Staub*

Die Tabakkommission konnte die ihr zugewiesenen Arbeiten auf dem Zirkulationswege erledigen. Von Seiten der Zigarrenindustrie wurde das Gesuch um Zulassung von Persienbeeren-Farbstoffextrakt und Huminsäuresalzen für die Färbung von Stumpen gestellt. Nachdem das Gesuch bei den Mitgliedern der Kommission zirkuliert hatte, wurde es dem Eidg. Gesundheitsamt zur Entscheidung zugestellt. Bei dieser Gelegenheit stellte sich heraus, dass es sich bei dem seinerzeit für die Färbung zugelassenen «Brou de noix» und mit «Walnussschalenextrakt» übersetzten Farbstoff gar nicht um Extrakt aus Nusschalen, sondern um ein in Soda gelöstes Kasselerbraun, sog. «Nussbaumkörnerbeize», handelt. Kasselerbraun ist ein Extrakt aus feinerdiger Braunkohle. Der von *Merck* rein dargestellte Extrakt ist nichts anderes als Natriumhumat. Die im letzten Jahresbericht erwähnte Regelung der Färbung von Tabakwaren muss deshalb betreffend «Walnusschalenextrakt» korrigiert werden.

Da die Tabakkommission personell identisch ist mit der 16. Subkommission für die 5. Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches, wird ihre Tätigkeit in nächster Zeit stark zunehmen.

Wahlen

Der Vorsitzende teilt mit, dass Dr. *J. Deshusses,* der seit 1953 unserem Vorstand angehörte, seinen Rücktritt erklärt hat. Er dankt ihm für seine wertvolle Mitarbeit. Als Nachfolger schlägt der Vorstand Dr. *M. Potterat,* Bern, vor. Weitere Vorschläge erfolgen nicht. Damit ist Dr. *Potterat* für die laufende Amtsperiode als Vorstandsmitglied gewählt.

Die beiden Rechnungsrevisoren Dr. *H. Hadorn* und Dr. *J. Wyttenbach* werden in ihrem Amt bestätigt.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Dr. *R. de Landerset* teilt mit, dass Freiburg unsere Gesellschaft im Jahr 1959 mit offenen Armen empfangen möchte. Der Vorschlag wird mit Akklamation angenommen.

Verschiedenes

Dr. *Kleinert* erinnert daran, dass er vor 4 Jahren die Anregung gemacht habe, das Lebensmittelbuch sei in Form eines Ringheftes herauszugeben, damit spätere Aenderungen durch Auswechseln der entsprechenden Blätter berücksichtigt werden können. Professor *Högl* antwortet, dass die Lebensmittelbuchkommission nach eingehender Prüfung dieser Frage die Herausgabe des ersten Bandes des Lebensmittelbuches in Buchform beschlossen habe. Die Frage, ob der zweite Band in Buchform oder eventuell in Lieferungen herausgegeben werden soll, steht noch offen. Die Kommission nimmt die Anregung von Dr. *Kleinert* entgegen, und Professor *Högl* wird zu einem späteren Zeitpunkt über ihre Beschlüsse orientieren.

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag: Dr. *L. Gisiger,* Vorstand der Eidg. Agrikulturchemischen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern:

Unser Boden – unsere Nahrung

I. Einleitung

Als der Vorstand unserer Gesellschaft im Frühjahr zusammenkam, um das provisorische Programm der diesjährigen Jahresversammlung vorzubereiten, besass ich für den gleichen Abend eine Einladung von der Gemüseproduzenten-Vereinigung des Kantons Bern. Diese Gruppe wünschte Rat für ihre Ausstellung an der BEA (Berner Ausstellung). Als Ergänzung zu der fast obligatorischen, aber immer wieder ansprechenden Marktaufmachung der Gemüse fand ich, würde eine belehrende Darstellung Anklang und Interesse finden, und schlug als Thema vor: «Alle Gemüse sind biologisch wertvoll». Es wurden dann in einer Graphik für einige Gemüse Angaben über den Nährwert und den Gehalt an Vitaminen und Spurenelementen gemacht.

Als unser Präsident die Frage stellte, ob der wissenschaftliche Teil der diesjährigen Versammlung in den Rahmen eines Hauptthemas gestellt werden könnte, wagte ich in Anlehnung an den oben erwähnten Titel für die Ausstellung und im Sinne einer Anfrage den etwas voreiligen Vorschlag zu machen: «Unser Boden — Unsere Nahrung». Der Vorschlag fand Anklang; dass er voreilig war, merkte ich allerdings noch nicht, als mir der Auftrag zukam, hierüber ein Referat zu halten, sondern erst, als ich daran ging, mir den Sinn des Themas genauer zu überlegen. Wohl kann man heute fast tagtäglich Diskussionen im Sinne des Vorschlages vernehmen und möchte daraus schliessen, dass es sich um ein lebensnahes Thema handle. Auch ist der Anteil der Inlandproduktion an Hauptnahrungsmitteln relativ hoch, wie die Tabelle 1 zeigt:

Tabelle 1

Inlandproduktion der hauptsächlichsten Nahrungsmittel in % des Gesamtverbrauches

(aus Statistische Erhebungen und Schätzungen des Schweiz. Bauern-Sekretariates 1955, S. 72)

Brotgetreide	ca. 50	Käse	100
Speisekartoffeln	100	Fette und Oele (Total)	43
Gemüse	80	davon Butter	94
Fleisch	95	Zucker	16
Milch	100		

Bevor die Feldfrüchte aber als Nahrung auf dem Tisch erscheinen, machen sie einen Veredlungsprozess durch; für den Rohgenuss eignet sich nur ein Teil, nämlich einige Gemüse und Obst, während die übrigen Ernteprodukte nur Rohstoffe für die menschliche Nahrung sind. Aus ihnen entstehen nach *Högl* [23]) unter Einsatz der Nutztiere oder durch gewerbliche Verfahren sowie durch die Kochkunst der Hausfrauen die eigentlichen Nahrungsmittel und Speisen. Zwischen diesen, namentlich soweit sie aus der Tierproduktion stammen, und ihrer ursprünglichen Herkunft, dem Boden, bestehen nur ganz lockere Zusammenhänge. Auch können Eigenschaften verloren gehen oder neue dazukommen, die von ausschlaggebender Bedeutung für den Nähr- und gesundheitlichen Wert der Speisen sind, für deren Beurteilung der Agrikulturchemiker nur noch bedingt ausreichend sachverständig ist, wozu aber der Lebensmittelfachmann und der physiologisch geschulte Arzt weit besser ausgewiesen sind. Diese beiden geben uns aber ihre Methoden der Beurteilung und Wertmasstäbe bekannt. Damit wird auch der Agrikulturchemiker in die Lage versetzt, in den Feldfrüchten die Beeinflussung der günstigen und ungünstigen Eigenschaften von Seiten des Bodens in seiner Gesamtheit zu beurteilen. Anderseits halte ich unsere Gesellschaft, die eine Vielfalt wissenschaftlicher Disziplinen — Lebensmittelkontrolle, Lebensmittelindustrie, Agrikulturchemie — umfasst, nicht nur berufen, sondern geradezu verpflichtet, auf der Basis wissenschaftlicher Erkenntnisse und frei von gefühlsbetonten Auffassungen und Schlagwörtern Stellung zu nehmen zum Problem «Der Boden im Blickpunkt wissenschaftlicher Ernährungsforschung». Die Verpflichtung begründen wir durch gewisse Aeusserungen, die nicht überhört werden dürfen und zur Vermutung berechtigen, dass auch in Kreisen unserer Gesellschaft gelegentlich nicht wissenschaftlich belegbare Auffassungen vertreten werden und die von der Agrikulturchemie aus ihrer jahrzehntelangen Versuchsarbeit gezogenen Schlussfolgerungen entgegenstehen und diese ablehnen *(Hoffmann* [22])*)*.

II. Die Bodenbildung in der Schweiz

Vor einem Vierteljahrhundert erschien im «Schweizerbauer» aus der Feder unseres späteren Präsidenten und heutigen Schulratspräsidenten der ETH, Herrn Prof. Dr. *Pallmann* [31]), «Der Boden, seine Entstehung und seine Eigenschaften». Die Abhandlung darf wegen ihrem systematischen Aufbau, ihrer Klarheit sowie ihres vorausschauenden, umfassenden Inhaltes wegen als klassisch bezeichnet werden. Darin wird vorerst eine Uebersicht gegeben über die Ursachen und die Bedeutung der physikalischen, chemischen und biologischen Verwitterungsprozesse für die Bodenbildung. Diese führen im Verlauf längerer Zeiträume und unter dem Einfluss des örtlichen Klimas in seiner Gesamtheit zur Ausbildung bestimmter Bodenprofile, die gut definierbaren Bodentypen entsprechen. *Basierend* auf zahlreichen Untersuchungen von Bodenprofilen unter charakteristi-

schen Pflanzengesellschaften und unter Berücksichtigung der bodenbildenden Gesteine sowie des Lokalklimas, verfasste *Pallmann*, in Anlehnung an einen Entwurf von *Jenny*, eine Bodentypenkarte der Schweiz. Diese wurde durch Profilstudien und chemische Untersuchungen zahlreicher Mitarbeiter des agrikulturchemischen Institutes der ETH in ihrer Gesamtkonzeption bestätigt. In Abweichung von der von *Pallmann* gegebenen Bodenkarte und im Sinne einer von ihm später geäusserten Hypothese sind nach heutiger Auffassung und gestützt auf eingehende Untersuchungen in der Schweiz nicht 5, sondern 6 Bodentypen zu unterscheiden. Nach *Leuenberger* [28]) und *Bach* [1]) gelten nämlich die Humuskarbonatböden und die Rendzina als 2 verschiedene Bodentypen. Unter unseren klimatischen Bedingungen bildet sich der erstere vor allem auf kalkreichen Juraformationen des Jura und der Alpen, während die Rendzina sich auf dem weniger kalkreichen weicheren Muttergestein mit 30—60 % Karbonaten ausgebildet hat. Da sowohl im Jura als auch in den Alpen die «Mergel» mit mittlerem Kalkgehalt und die härteren, kalkreicheren Formationen in engem Wechsel einander folgen, fällt es schwer, bzw. ist es unmöglich, für die beiden Bodentypen, lokal, sauber begrenzt, eine kartenmässige Ausscheidung wiederzugeben.

In der Uebersicht ergibt sich für die Schweiz, soweit keine nennenswerte anthropogene Beeinflussung stattfand, die folgende Aufteilung nach Bodentypen:

Im *Mittelland* wurde auf dem anstehenden Molassegestein, den Gletscherablagerungen, Schottern und Moränen sowie den Flussalluvionen die Braunerde ausgebildet. Ausgereift zeigt sie in der obersten Schicht dank der hohen Niederschläge eine weitgehende Auslaugung des Karbonatkalks und der *löslichen* Alkalien Kalium und Natrium. Wir werden später sehen, dass die Braunerde auch in den übrigen Gebieten der Schweiz stark vertreten ist.

Im *Jura* und im Gebiete der *Kalkalpen* entstanden die Humuskarbonat- und Rendzinaböden; auf dem *kalkarmen Urgestein* der *Alpen* bildete sich infolge starker Auslaugung und feststellbarer Tiefenverlagerung der Sesquioxyde von Eisen und Aluminium aus dem unter einer Rohhumusdecke liegenden Auswaschhorizont der mehr oder weniger stark entwickelte Podsolboden aus, mit einer entsprechend starken Ausbleichung der an Eisen verarmten Eluvialschicht.

Im *untern Tessin*, bis über Bellinzona hochsteigend, treffen wir *insubrische Böden*, die stark an den Charakter mediteraner Bodenbildung erinnern; im trockenen Gebiet des Wallis, wo die Verdunstung die Niederschläge überwiegt und deshalb eine aufsteigende Wasserbewegung mit oberflächlich sich anreichernden Salzverbindungen unverkennbar ist, werden *Steppenböden* angetroffen; ähnliche Bildungen sind in den russischen Steppen vorhanden.

III. Der landwirtschaftlich genutzte Boden der Schweiz ist vorwiegend Braunerde

In seinen Untersuchungen auf sedimentärem Mischgestein im schweizerischen Mittelland erwähnt *Richard* [33]): «Durch die landwirtschaftliche Bearbeitung wird die natürliche Bodenbildung sehr stark beeinflusst. Durch die mechanische Bodenbearbeitung werden die obersten Bodenschichten immer wieder intensiv durchgemischt; durch Düngung mit basischen Kationen wird der klimabedingten Bodenversauerung wirksam entgegengearbeitet. Der durch Nutzung verbrauchte Humus wird durch organische Dünger nur teilweise ersetzt. Grundsätzlich werden aber die Bodeneigenschaften im Mittelland durch die landwirtschaftliche Nutzung in der Regel nicht geändert.»

Auch *Leuenberger* [28]) findet das Verbreitungsgebiet der Humuskarbonatböden und der Rendzina im Jura (gilt sinngemäss auch für die Alpen *Gis.*) nicht geschlossen. Sehr häufig bildet die Grenze zwischen Wald und Freiland auch die Grenze zwischen Humuskarbonatboden oder Rendzina und Braunerde, indem sich das Freiland — also der landwirtschaftlich genutzte Boden — auf Braunerde befindet. Selbstverständlich ist auch diese Grenzziehung nicht scharf durchzuführen. Humuskarbonatböden sowohl als auch Rendzinen sind bei passender physikalischer Zusammensetzung ebenfalls der landwirtschaftlichen Nutzung zugänglich.

Zur Frage der Bodenbildung unter dem Einfluss der Bodennutzung durch den Menschen äussert sich *Deuel* [3]) aufmunternd anklagend. Im Anschluss an eine Betrachtung über «Humus und Bodenfruchtbarkeit» kommt er zum Schluss: «Man mag es beklagen, aber es ist eine Tatsache, dass durch die Landwirtschaft — und es mag eine noch so primitive Landwirtschaft sein — das natürliche Gleichgewicht völlig verändert wird. Der künstlich geschaffene Bodenzustand kann dem natürlichen indessen auch weit überlegen sein. Tatsächlich ist durch die Tätigkeit des Menschen die Produktivität vieler Böden bedeutend gesteigert worden. Durch Regulierung der Bodenzusammensetzung lässt sich der Ertrag sicher noch gewaltig erhöhen» (und dessen Qualität verbessern *Gis.*). Die Anklage kommt hier von seiten des theoretischen Bodenkundlers, der gerne die ungestörte Bodenbildung studiert; er bleibt aber dabei nicht stehen, sondern beurteilt den Eingriff des Menschen vom Nützlichkeitsprinzip und prüft ihn auf seine Zweckmässigkeit. Wir sind froh, denn das Ergebnis lautet günstig.

Erwähnen wir noch, dass durch Bewässerung der steppenartigen Böden diese ebenfalls in Braunerde übergehen und weiter der Podsolboden durch Düngung in Braunerde übergeführt wird, dann ergibt sich als Gesamtergebnis, dass der landwirtschaftlich genutzte Boden der Schweiz zum grössten Teil der Braunerdserie angehört.

Der Lokalboden, die Bodenart wird durch die Dispersität und den Humusgehalt bedingt und charakterisiert, wofür der Landwirt weit grösseres Interesse

zeigt als für den Bodentyp, sie sind massgebend für die Bearbeitbarkeit sowie den Wasser-, Nährstoff- und Lufthaushalt des Bodens und weiter für die Wahl der passenden Kulturen.

IV. Erhöhter Gehalt

An anderer Stelle wurde schon darauf hingewiesen, dass für reife Braunerde eine vollständige Auslaugung der Karbonate feststeht; diese hat zur Folge, dass andere Komponenten des bodenbildenden Gesteins angereichert werden, wie dies in den schönen Untersuchungen von *Geering* [6]) für eine grosse Zahl von Elementen nachgewiesen wurde, wie: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5 Humus! Angereichert werden weiter eine Reihe Spurenelemente, wie Kupfer, Kobalt und Zink *(Bach* [2])).

Die Nährstoffe werden im Verlauf der Verwitterung allerdings in einem Verhältnis freigelegt und im Boden gespeichert, das zum Nährstoffbedürfnis der Pflanzen umgekehrt proportional ist, unter unsern klimatischen Bedingungen sind für normale Entwicklung der Pflanzen in der Regel Stickstoff, Phosphorsäure und Kali in zu geringer Menge vorhanden, während die Spurenelemente den Pflanzen meistens in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen.

Die weiten Plateau und Erhebungen im Mittelland, das wegen seiner höheren Lage seit langem nicht mehr überschwemmte Terrain längs der Flussauen und in den Jura- und Alpentälern sowie die Terrassen und Kuppen des Jura und der Voralpen weisen mehr oder weniger reife Braunerde auf; sie ist unreif und wenig ausgelaugt längs der Flüsse, die regelmässig über die Ufer treten, sowie auf offenen Berglehnen, wo durch Oberflächenabtrag die am stärksten verwitterten Schichten immer wieder weggespült werden. Dies trifft insbesondere für die Rebberge in Hanglage zu. Ueberdies wird in diesen der Reifeprozess der Bodenbildung durch periodisch durchgeführte Rigolarbeit stark gestört.

V. Bodenart

1. Vom Tongehalt

Dank günstiger Ausgangsprodukte zeigt die Mehrzahl der landwirtschaftlich genutzten Böden günstige Dispersität, bedingt durch das Verhältnis von Grobsand, Sand und Ton. Extrem leichte Sandböden sind die Ausnahme, noch eher werden Böden angetroffen mit zu *hohem Tongehalt,* der sich namentlich bei ackerbaulicher Nutzung ungünstig auswirkt. Schwere und bindige Böden entstanden aus Juramergeln und in Senken, die weitab von Flussläufen liegen und wohin bei Ueberschwemmungen nur allerfeinstes Material getragen wurde. Wohl mag es zutreffen, dass nach *Niggli,* vgl. [4]), «das unglücklichste Wort der gesamten Lockergesteinslehre *Ton* ist», dennoch möchten wir Bildung und Existenz des Tones mit seinen Eigenschaften als überaus glücklich bezeichnen. Er spielt im Boden eine eminent wichtige Rolle; sie ist vergleichbar mit jener des

offenen Küchenschrankes im Haushalt der gut sorgenden Hausfrau. Der Ton nimmt Nährstoffe auf und bewahrt sie vor Auswaschung. Dabei tritt aber nur lockere Bindung ein. Die absorbierten Nährstoffe zeigen günstige Bereitschaft für den Austausch und die Aufnahme durch Pflanzenwurzeln. Ferner sind die Tonmineralien so stark aufgelockert, dass aus ihnen locker gebundene Ionen frei und aufgenommen werden können. Es sind vor allem die Eigenschaften des Tons, die den Boden zum idealen Treuhänder des Nährstoffhaushaltes und der Düngung werden lassen.

Der Pflanzenbauer seinerseits rechnet mit dem Tongehalt des Bodens und weiss ihn recht gut nach der Haftfestigkeit des Bodens an den Schuhen zu beurteilen. Darnach richtet er nicht nur den Zeitpunkt, die Art und die Folge der Bodenbearbeitung, sondern wählt auch die anzubauenden Kulturen entsprechend aus. Bevorzugt werden Böden mit mittlerem Tongehalt, sie eignen sich am besten für vielseitige Nutzung; wegen der erforderlichen Handarbeit in der Gärtnerei und im Gemüsebau, werden hier eher leichtere Böden mit geringerem Tongehalt vorgezogen. Die dadurch dem Boden abgehenden günstigen Eigenschaften werden durch Schaffung höheren Humusgehaltes zu ersetzen versucht.

Iberg [25]) gibt an, dass die Tonmineralien nach *Niggli* in 4 Gruppen zusammengefasst werden können:

1. *Die Kaolinitgruppe* mit einem Schichtebenenabstand von 7,2 Å umfasst: Nakrit, Dickit, Kaolinit, Halloysit.
2. *Die Glimmergruppe* mit einem Schichtebenenabstand von 10 bis 12 Å umfasst: Bravasit, Hydroglimmer und Illit, wobei Illit alle *Uebergangsstadien* vom reinen Glimmer (Biotit und Muskowit) zu Montmorillonit einschliesst.
3. *Die Chloritgruppe* mit einem Schichtebenenabstand von 14 Å umfasst bis heute noch wenig untersuchte und wenig beschriebene Mineralien.
4. *Die Montmorillonitgruppe* mit einem je nach dem Wassergehalt schwankenden Schichtebenenabstand von 11 bis 30 Å, es können unterschieden werden: Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Hektorit, Saponit.

Deuel [4]) führt

5. *die Attapulgitgruppe*
6. *Mineralien mit Wechsellagerstruktur* auf.

Vor allem gestützt auf die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse, fand *Iberg* [25]) in den von ihm untersuchten Böden vorwiegend Illit, während stark aufgelockerter Ton der Montmorillonitgruppe seltener ist. Wir können es verstehen, dass das Agrikulturchemische Institut der ETH für seine Studien Waldböden bevorzugt, anderseits bedauern wir es, dass den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten keine Möglichkeiten zur Verfügung stehen, um die landwirtschaftlich genutzten Böden ebenfalls systematisch auf ihre Komponenten zu untersuchen. Möglicherweise könnten viele bisher unerklärbare bis widerspruchsvolle Ergebnisse durch bessere Kenntnis der Tone erklärt werden.

2. Vom Humusgehalt

Der *Humusgehalt* unserer Böden kann im allgemeinen als günstig betrachtet werden, trotzdem gibt es grosse Flächen, auf welchen ein höherer Humusgehalt des Bodens sich weniger für das Wachstum der Pflanzen als für die Bewirtschaftung vorteilhaft auswirken würde.

Die Betriebsstruktur der schweizerischen Landwirtschaft und der starkbetonte Futterbau wirken nicht nur humuserhaltend, sondern humusmehrend. Nach eigenen Schätzungen darf mit einem jährlichen Anfall an organischer Substanz in Stallmist und Gülle von rund 25 Millionen q und in den Ernte- und Wurzelrückständen von 20 Millionen q gerechnet werden. Ueberdies begünstigt die dauernde Bodenbedeckung der Natur- und Kunstwiesen die Lebendverbauung und die Gare und verhindert die Oberflächenerosion.

Auf Grund des in 98 Bodenproben aus der ganzen Schweiz bestimmten Humusgehaltes *(Gisiger [8])[9])*) ergibt sich im Vergleich zum geschätzten Gehalt in 20 000 Proben der Versuchsanstalt Oerlikon *(Frei [5])*) die folgende Verteilung:

	Humusgehalt in %				
	0—2	2—5	5—10	10—20	über 20
Anteil Bodenproben in %					
der Gesamtzahl von 98	14,4	52,2	25,1	6,2	2,1
der Gesamtzahl von 20 000	3,5	35,1	42,9	11,7	6,8

Wohl mögen, je nach der Tiefe der Bodenprobenahme, um 10 % unserer Böden als humusarm beurteilt werden. Wegen vorteilhaftem Sand- : Tongehalt der vorwiegend lehmigen Böden und dank reichlicher Niederschläge während des Sommers bei günstiger Verteilung werden auch auf humusarmen Böden durchaus befriedigende Erträge erhalten. Aus einer früheren Zusammenstellung der Kartoffelerträge in Abhängigkeit von Humusgehalt ergibt sich folgendes *(Gisiger [9])*:

Kartoffelerträge verschiedener Böden, geordnet nach dem Humusgehalt

Knollenerträge in q/ha	Humusgehalt in %							
	0—1	2,1—3	3,1—4	4,1—5	5,1—7	7,1—10	10,1—20	über 20
	Häufigkeit der Ertragsfeststellungen							
unter 250	3	20	11	12	5	1	5	16
250—300	2	**14**	**8**	**7**	**5**	2	—	**13**
300—350	**5**	7	6	6	2	1	—	3
350—400	—	4	4	3	—	—	—	—
über 400	—	3	3	2	1	—	—	1

Wenn diese Untersuchung auch nicht einen absoluten Vergleich zulässt, so zeigt sie doch, dass auf Böden mit geringem Humusgehalt sowohl als auf jenen mit hohem Humusgehalt die relative Häufigkeit hoher Kartoffelerträge gut ausgeglichen ist. Trotz interessanter rein wissenschaftlicher Ergebnisse der modernen Forschung sind zurzeit die Wirkung und Bedeutung organischer Derivate von Humusdüngern wie der Biotine, Wuchsstoffe und Antibiotika auf die höhern Pflanzen noch wenig abgeklärt.

VI. Von den Anbauschwierigkeiten

Der Landwirt kann in Zeiten normaler Versorgungslage seine Böden nach Erfahrung nutzen und mit der passenden Kultur bebauen, in Zeiten des Mangels aber gezwungen sein, in Abweichung von der gut begründeten Tradition einen Wechsel im Kultur- und Fruchtfolgeplan einzuführen. Auch müssen Landflächen zur Intensivnutzung herangezogen werden, die bisher als Streu- oder Magerland genutzt wurden oder gar als Oedland brach lagen. Aus dieser Notwendigkeit entstanden während der Kriegszeit Anbauschwierigkeiten, deren Behebung die Versuchsanstalten vor neue Probleme stellte, an deren Abklärung zum Teil heute noch gearbeitet wird *(Gisiger [10])*.

Am harmlosesten erwiesen sich die Anbauschwierigkeiten bei Inkulturnahme von Rodungsland. Dieses erwies sich meistens und für die Mehrzahl der landwirtschaftlichen Kulturen zu stark sauer. (Hafer, Roggen und Kartoffeln erwiesen sich wenig empfindlich gegen die Bodensäure.) Der Fehler des Bodens konnte durch eine angepasste (in der Regel handelte es sich um eine massive) Gesundungskalkung behoben werden. Je nach dem Säuregrad des Bodens waren pro Hektare 60 q, 80 q bis über 100 q kohlensaurer Kalk anzuwenden. Ueberraschenderweise verschwand damit zugleich — und ohne dass mit dem Kalk nennenswerte Mengen Magnesium gegeben wurden — der Magnesiummangel, der überall dort mit typischen Symptomen der Pflanzen in Erscheinung trat, wo bei angepasster Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kalidüngung nicht oder zu schwach gekalkt wurde. Erwähnt mag in diesem Zusammenhang auch die alte Erfahrung werden, dass durch Kalkung die Aufnehmbarkeit der Phosphorsäure für unsere Hauptgetreideart, den Weizen, begünstigt und allgemein die physiologische Wirkung des Kalis erhöht wird *(Gisiger [11])*.

Aus begreiflichen Gründen wurde in den Industriepflanzwerken der Anbau von Zuckerrüben und Raps stark berücksichtigt. Anfängliche Anbauschwierigkeiten mit diesen beiden Kulturen auf Rodungsboden konnten durch eine Beidüngung von Borax behoben werden, ein Hinweis dafür, dass Rodungs- bzw. Waldböden borarm sind; sekundär wurde die Borarmut durch Kalkung infolge Festlegung und Unlöslichwerden des Bors verschärft.

Grosse Schwierigkeiten bereitete die Inkulturnahme der Walliser Neulandböden längs der Rhone und auf der Terrasse von Gran; sie waren auf einen Ueberschuss an Kalk bzw. löslicher Salze in der Wurzelschicht zurückzuführen.

Mochte hier gelegentlich mit einer zusätzlichen Bordüngung eine Besserung erzielt werden, so konnte doch der Anbauerfolg vor allem durch Berücksichtigung rasch wachsender Kulturen — sie stiessen mit ihren Wurzeln rasch in tiefere, weniger salzübersättigte Schichten vor — und Wintersorten gesichert werden. Aehnlichen Schwierigkeiten wurde auch anderwärts in der Linthebene und im Rheintal begegnet.

Als wesentliche Voraussetzung für die Inkulturnahme von Neuland erwies sich die ausreichende Beschaffung von Handelsdüngern mit den 3 Hauptnährstoffen Stickstoff, Phosphorsäure und Kali.

Allgemein erlaubt aber der schon längere Zeit in landwirtschaftlicher Kultur stehende Boden überall dort, wo es die klimatischen Verhältnisse ermöglichen, bei zweckmässiger Düngung und sinnvoller Auswahl der Kulturen Intensivnutzung. *Howald* [24]) stellt denn auch in seiner Betrachtung zum 1. August fest: «Schon lange standen die Kulturen in unserem Lande nicht mehr so schön wie diesen Sommer; die goldenen Fruchtfelder, die saftstrotzenden Hackfrüchte, die lachenden Kirsch- und verheissungsvoll behangenen Obstbäume, die grünen Wiesen und Weiden, die fröhlich schiessenden Trauben.» Nichts zeugte besser für die Leistungsfähigkeit unseres Bodens als ein Gang durch Feld und Flur im vergangenen Sommer (1958).

Obgleich die Versuchsanstalten aufmerksam darauf achten, ob namentlich beim Anbau der leistungsfähigen Formen der Neuzüchtungen — sie stellen erwiesenermassen an die Nährstoffversorgung höhere Ansprüche als frühere Landsorten — Symptome wegen Mangel an bestimmten Spurenelementen auftreten, konnten bisher keine zusätzlichen Feststellungen gegenüber den bisherigen Erfahrungen gemacht werden. Wir dürfen daraus schliessen, dass die Böden, besondere Verhältnisse ausgenommen, auch für höhere Ansprüche der Pflanzen ausreichende Mengen der lebenswichtigen Spurenelemente in aufnehmbarer Form bereitstellen *(Koblet* [12])*)*. Ausnahmen ergeben sich im Rübenbau hinsichtlich der Borversorgung und auf gut mit Kalk gesättigten Moorböden oder kalkreichen, wenig aufgeschlossenen Flussalluvionen bezüglich der Mangan- und Borversorgung der Pflanzen.

VII. Vom Nährwert des Wiesenfutters

An anderer Stelle wurde schon erwähnt, dass über 3/4 des landwirtschaftlich genutzten Bodens der Produktion von Futter dienen, das erst nach Veredlung durch das Tier zu Nahrungsmitteln wird, die in unserem Speisezettel von grosser Bedeutung sind, nämlich Milch und Fleisch. Wenn auch keine Anhaltspunkte vorhanden sind, die erkennen lassen, dass das Wiesenfutter innerhalb durchschnittlicher Qualität — sie kann eine weite Spanne umfassen — von Einfluss auf die Zusammensetzung der tierischen Erzeugnisse, vor allem der Milch ist, so sei die Gefahr extremer Futterzusammensetzung nicht übersehen *(Schürch* [38])*)*.

Der Nährwert des Futters, bedingt durch den Gehalt an Eiweiss, Rohfaser und Fett, wird weit weniger von Seiten des Bodens als durch die botanische Zusammensetzung des Wiesenfutters und dessen Alter beim Schnitt bedingt *(Geering* [7]*))*. Daraus ergeben sich denn auch die Bestrebungen, die Heuernte möglichst früh durchzuführen und für die Trockengras- und auch Silagebereitung nur junges Futter zu verwenden, das eiweissreich und rohfaserarm ist. Mit dem Alter des Futters nimmt u.a. auch der Karotingehalt ab, wobei nach Untersuchungen von *Schnetzer* und *Hasler* [36]) die Abnahme bei Gräsern grösser zu sein scheint als bei Klee und Kräutern.

Aus der gleichen Untersuchung dieser Autoren darf geschlossen werden, dass im Vergleich zum Bedarf der Tiere einerseits und dem Verluste bei der Heugewinnung anderseits im Futter mit gut ausgeglichenem Karotingehalt gerechnet werden kann, auch wenn das Verhältnis Klee : Gräser : Kräuter variiert.

VIII. Vom Gesundheitswert des Wiesenfutters

Wenn auch dem Nährwert des Futters erstrangige Bedeutung nicht nur für die Produktion, sondern auch für die Gesunderhaltung der Tiere zukommt, so verdienen doch in diesem Zusammenhang die Mineralstoffe in erster Linie der Prüfung. Aus früheren Arbeiten unserer Anstalt geht hervor, dass unser Futter im allgemeinen günstigen bis hohen Kalkgehalt aufweist und die Versorgung mit Phosphorsäure im Vergleich mit Durchschnittszahlen umliegender Länder als sehr befriedigend beurteilt werden darf, während der Kaligehalt eher hoch (in manchen Fällen zu hoch) ist. Wohl hat ein *zu hoher Kaligehalt* des Futters keinen direkten Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch, dennoch sei auf die dadurch bedingte physiologische Belastung des Tieres hingewiesen, die nach *Kästli* [26]) Reizungen der Darmschleimhaut und Umwandlung der normalerweise harmlosen Darmcolibakterien in toxinbildende Stämme im Gefolge hat. Die damit infizierte Milch ist für Konsumzwecke nicht mehr einwandfrei und gibt in den Käsereien Anlass zu Fabrikationsstörungen in Form der Frühblähung, d.h. der Gasbildung in Frischkäse.

Wenn auch die Gefahren eines zu hohen Kaligehaltes im Futter in keiner Weise in ihrer Bedeutung abgeschwächt werden sollen, so handelt es sich doch um Einzelfälle, die in der Literatur als belehrende (und zugleich abschreckende) Beispiele aufgeführt sind. Jedenfalls muss vor einer Verallgemeinerung und Behauptung, unser Futter sei zu kalireich, gewarnt werden. Nach den Ergebnissen der in die 10 000e gehenden Bodenuntersuchungen der Versuchsanstalten und der Düngungsversuche erweist sich heute noch ein Grossteil des landwirtschaftlich genutzten Bodens als kalibedürftig. Folgen davon konnten während des Krieges und nach der Kriegszeit besonders bei Getreide und Hackfrüchten festgestellt werden. Infolge der im letzten Jahrzehnt stark gesteigerten Einfuhren von Kalidüngern lässt sich nach den Ergebnissen der Bodenuntersuchungen die Tendenz besserer Kaliversorgung der Böden feststellen, vor allem zeigt

sich eine Abnahme der stark kalibedürftigen Böden *(Versuchsanstalten [41])*. Als Fehler, der sich rächen würde, müsste es bezeichnet werden, wenn aus der Tatsache, dass vor allem die Futterpflanzen auf gut mit Kali versorgten Böden diesen Nährstoff im Ueberschuss aufnehmen (Luxuskonsum treiben), gefolgert würde, man könne auf eine Kalidüngung verzichten. Wie rasch der Bodenvorrat an Kali erschöpft würde, mag die Angabe zeigen, dass auf futterwüchsigen Wiesen ohne weiteres in 4 bis 5 Schnitten über 150 q Futtertrockensubstanz mit 2,5 bis 3 % Kali geerntet werden, entsprechend einem jährlichen Kalientzug von 350 bis 450 kg/ha.

Im zehnjährigen Versuch auf kalireichem Boden ergibt sich das folgende Bild:

Einfahrtsacker; Kaligehalt des Futters ab ungedüngten Parzellen

Jahr	Erträge q/ha mit 14 % Wasser		Schnitt				Kalientzug auf der ungedüngten Parzelle kg/ha
	O	K	I.	II.	III.	IV.	
1948	147	152	3,00	3,89	4,00	—	499
1949	157	165	3,40	3,18	2,66	3,86	450
1950	181	186	3,20	3,31	2,59	2,94	472
1951	180,5	187	2,76	2,61	2,93	2,95	431
1952	132,9	136,5	2,37	2,35	2,27	2,07	264
1953	150,9	148,8	2,18	2,36	2,18	2,29	290
1954	101,9	115,3	2,13	1,96	2,00	1,79	178
1955	93	114,2	2,68	2,55	3,04	1,97	214
1956	77,7	90,7	2,34	1,95	2,22	—	146,3
1957	86,9	108,6	2,54	2,02	2,14	—	ca. 210

Auf den mit Kali gedüngten Parzellen wurde schon zu Beginn des Versuchs gegenüber ungedüngt ein unsicherer Mehrertrag erhalten; grössere Ertragsunterschiede traten nach dem 6. Versuchsjahr ein, wobei der Kaligehalt der Futtertrockensubstanz der ungedüngten Parzellen aller Schnitte schon im 5. Versuchsjahr unter 2,5 % K_2O lag; inzwischen hatte sich der Pflanzenbestand stark geändert, indem die Luzerne nur noch etwa 30 % des Erntegewichtes ausmachte und Weissklee und Löwenzahn aber auf allen Parzellen stark zugenommen hatten. Nach den Angaben des Entzuges dürften doch rund 2000 kg Kali pro Hektare entzogen worden sein, bis der Kaligehalt des Futters unter den Wert fiel, den man als Grenzwert für die Kalibedürftigkeit betrachtet (2,5 % K_2O).

Es zeigt diese Zahl eindrücklich, mit welchen Kalimengen gerechnet werden muss auf Böden, die gut bis überreichlich mit Kali versorgt sind.

Es wäre ebenso reizvoll wie dankbar, in diesem Zusammenhang auf Grund neuerer Versuche die Bedeutung des Kalis für die Gesundheit der Pflanzen zu besprechen. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass die Resistenz des Getreides gegen Kälte (über 0°) und Frost, sowie Pilzbefall, seine Standfestigkeit sowie die

Vollkörnigkeit offensichtlich durch Kalidüngung erhöht werden. Auch die Kartoffeln reagieren auf günstige Kaliversorgung nicht nur mit Mehrerträgen, sondern auch mit besserer Gesundheit der Stauden und stark vermindertem Schwarzkochen.

Weisen wir noch auf die Tatsache hin, dass Stickstoff zur Hauptsache in das 6 mal schwerere Eiweiss eingelagert wird, dann ist es verständlich, dass vermehrte Stickstoffaufnahme der Pflanzen sich meistens im Sinne einer Verdünnung auf die übrigen Reservestoffe (Oel, Stärke, Zucker) auswirken muss *(Gisiger* [12])[13])). Ebenso begreiflich ist, dass bei Aufnahme grösserer Mengen Stickstoff kurz vor der Ernte dieser von der Pflanze nicht restlos in Eiweiss umgewandelt werden kann; der dadurch bedingte vermehrte Gehalt an Amiden- und Aminosäuren ist für den Gesamtwert der vorhandenen Eiweisstoffe von zurücktretender Bedeutung.

IX. Von der Mineralstoffversorgung unserer Böden

Der heutige Thomasmehlimport erreicht über 15 000 Wagen zu 10 Tonnen. Damit werden unseren Böden nebst rund 30 000 Tonnen Phosphorsäure, 15 000 Wagen Düngkalk entsprechend Kalk, je 450 Wagen Mangan und Magnesium zugeführt. Es mögen diese Angaben vor allem Erklärung für den überaus geringen Verbrauch an Düngkalk in der schweizerischen Landwirtschaft sein. Vielfach sind aus medizinischen Kreisen Befürchtungen zu vernehmen, wonach unsere Ernteprodukte magnesiumarm seien *(Pahud* [30])). Nach *Tschumi* und *Stalé*[40]) enthalten die von ihnen untersuchten Rebböden meistens über 1 % MgO bei stark wechselndem Kalkgehalt, so dass sich CaO : MgO-Verhältnisse von 0,5 bis 53 : 1 ergeben. *Truninger* [39]) glaubt, dass ca. 1/5 unserer Böden an Magnesiummangel leiden; da es sich aber zugleich um saure bis stark saure Böden handelt, sind diese Böden vordringlich zu kalken, wodurch das vorhandene Magnesium besser aufnehmbar wird *(Gisiger* [14]), *Hasler* [19])).

Früher wegen Mangel geeigneter Untersuchungsmethoden und heute aus Mangel an Zeit konnten bisher landwirtschaftlich genutzte Böden nicht eingehend auf den Gehalt an Spurenelementen untersucht werden. Dagegen verfügen die landwirtschaftlichen Versuchsanstalten heute bezüglich der Versorgung unserer Futterpflanzen an Hauptnährstoffen und mit Spurenelementen über umfassendes Zahlenmaterial von den früher alljährlich durchgeführten Dürrfutterenqueten sowie den Düngungsversuchen *(Zuber* [42]), *Hasler* [20]), *Hasler, Pulver* und *Zuber* [21]) und frühere Arbeiten von *von Grünigen* und *Truniger* und *Kauter).*

Daraus geht hervor, dass der Phosphorsäure- und Kaligehalt des Futters durch die Düngung stark begünstigt wird, während der Mg-Gehalt trotz mehrjähriger Anwendung von Thomasmehl mit rund 3 % Mg unverändert bleibt. Eine Ueberraschung bildeten früher immer die Na-, Cl- und S-Gehalte. Diese Nährstoffe unterliegen bekanntlich stark der Auswaschung; trotzdem werden

sie im Futter der während Jahren ungedüngt belassenen Parzellen sozusagen in unveränderter Konzentration festgestellt. Eine Erklärung hierfür gibt uns die Zufuhr durch die Luft; wir können rechnen, dass allein aus dem Kohlen- und Oelbrand der Schweiz rund 30 000 Tonnen *Schwefel* an die Luft abgegeben werden, der mit den Niederschlägen zum grossen Teil auf den Boden gelangt *(Gisiger [15])*. Nach *Rossby* [34]) dürften die Niederschläge unserer Gegend einen Na- und Cl-Gehalt von je 1 bis 2 mg pro Liter aufweisen, was umgerechnet auf die ganze Schweiz pro Jahr eine Luftfracht von 8000 bis 12 000 Wagen ausmacht. Besonders erfreulich ist die Feststellung, wonach die ermittelten Kobalt-, Kupfer- und Mangangehalte unseres Rauhfutters der überwiegenden Mehrzahl der Proben als ausreichend für die Ernährung der Haustiere beurteilt werden kann. Tiefe Gehalte fallen vielfach mit guter Kalkversorgung der Böden zusammen, werden doch Löslichkeit und Aufnehmbarkeit vieler Makro- und Mikronährstoffe durch die Reaktion bzw. Kalksättigung der Böden bestimmt *(Hasler [20])*.

Wird rein orientierungshalber der mittlere Gehalt an Spurenelementen im Boden mit dem jährlichen Entzug in Vergleich gesetzt, dann lassen sich bei ständigem Raubbau die folgenden Perioden bis zur Erschöpfung berechnen:

Für Bor 100 bis 200 Jahre, Mangan 3000 bis 6000 Jahre, Kupfer 1500 bis 3000 Jahre, Molybdän 25 000 Jahre, Kobalt 2000 bis 4000 Jahre. Es mag in diesen Zahlen eine Erklärung dafür gefunden werden, dass auf unseren Kulturböden in erster Linie Bormangel festgestellt wird.

Auf Grund durchschnittlicher Ernten und der verkauften Produkte lässt sich der Anfall an Düng- und Mineralstoffen in den Stalldüngern abschätzen, dabei ergibt sich die folgende Orientierung *(Gisiger [15][16])*:

Anfall an Düng- und Pflanzennährstoffen in den Stalldüngern der Schweiz pro Jahr

	in 1000 t		Tonnen
Organische Substanz	2500	Fluor	40
Stickstoff	150 (11) *)	Molybdän	5 — 10
Phosphorsäure	60 (41)	Kobalt	4
Kali	250 (25)	Jod	1
Kalk	70 (100)	Bor	200
Magnesia	25 (3—4)	Kupfer	150
Natrium	15	Zink	2 — 400
Kieselsäure	100		
Schwefel	10		
Chlor	25		
Eisen	4		
Mangan	1		

*) Die Zahlen in Klammern ( ) geben die Nährstoffzufuhr in Form von Handelsdüngern für das Jahr 1957 an.

Daraus geht einmal die Bedeutung der Stalldünger für die schweizerische Düngerwirtschaft hervor, und weiter, dass die Handelsdünger auch heute nur als Ergänzung angewendet werden. Während Stickstoff und Kali in Form von Handelsdüngern nicht ganz 10 % des Gesamtverbrauches ausmachen, erreicht dieser Anteil bei Phosphorsäure rund 40 %. Sowohl nach den Ergebnissen von Bodenuntersuchungen als auch von Düngungsversuchen dürften viele, seit zwei und mehr Generationen intensiv düngende Betriebe vor allem den Zukauf an Phosphorsäuredüngern reduzieren.

Ferner enthalten diese Zahlen einen Hinweis auf die Bedeutung der Stalldünger für die Erhaltung des Spurenelementgehaltes der Böden; der Gehalt der Stalldünger an Spurenelementen ist aber zu gering, um akuten Mangel zu beheben. In diesem Zusammenhang mag noch besonders auf den Begriff Stalldünger hingewiesen sein: er umfasst Stallmist und Gülle. Da zur Güllebereitung ausser Harn grössere Mengen (1/3 - 2/3 - 3/3) des anfallenden Kotes verwendet werden, trifft für Gülle die vielgehörte Auffassung vom einseitigen Stickstoff-Kalidünger nicht zu. Bei Herstellung von 2/3 Gülle (Verwendung von 2/3 Kot für die Güllenherstellung) fallen in der Gülle mehr Phosphorsäure und Spurenelemente an als im Stallmist; Vollgülle darf als «harmonischer Volldünger» beurteilt werden, sie bedarf allerdings bei zweckmässigem Einsatz zu vielen Kulturen einer Ergänzung mit Stickstoff! Der Stickstoff der Vollgülle ist nur zu rund 60 % und jener von verrottetem Stallmist zu max. 40 % wirksam. Es mögen diese knappen Hinweise genügen, um da und dort das Urteil über die Stalldünger und vor allem der Gülle zu revidieren; sie zeigen weiter auch mit hinreichender Deutlichkeit, dass die Düngung in der schweizerischen Landwirtschaft trotz intensiver Güllenwirtschaft weit davon entfernt ist, einseitig zu sein.

X. Nährstoffionen aus organischen und Handelsdüngern sind gleich

Zu Missverständnissen — wider besseres Wissen oder unbewusst bleibe dahingestellt — führt vielfach die Erkenntnis, dass es für die Pflanze gleichgültig ist, ob die Nährstoffe aus dem chemisch-biologischen Mineralisationsprozess organischer Materie (Stallmist, Kompost) oder aber aus rein mineralischen Handelsdüngern stammen. Um diesen Grundsatz der Pflanzenernährung zu entkräften, werden vielfach langdauernde Anbauversuche mit einseitiger Düngung herangezogen. Hierin liegt der Grund des Missverständnisses; es werden rein ernährungsphysiologische Ergebnisse mit Pflanzen mit Erfahrungen der Düngung verglichen, also von 2 nur mit Vorbehalt vergleichbaren Wissensgebieten. Befasst sich die Lehre von der Pflanzenernährung mit allen für das Pflanzenwachstum unentbehrlichen Nährstoffen, so versteht man *unter Düngung nur die Zufuhr von Stoffen zum Boden, die hier den Pflanzen für normales Wachstum und als Nahrung für Mensch und Tier in zu geringer Menge zur Verfügung stehen; ferner soll die Fruchtbarkeit des Bodens erhalten und gehoben werden.*

In der Düngung brauchen somit nicht alle Stoffe berücksichtigt zu werden, die für die Pflanzen unentbehrlich sind.

Wohl wird seit *Grandeau* und auf Grund moderner Erkenntnisse in zunehmendem Masse damit gerechnet, dass die höhern Pflanzen aus dem Boden auch organische Verbindungen aufnehmen, anderseits darf die epochale Feststellung von *Sachs* nicht übersehen werden, wonach es gelingt, ohne Boden in Nährlösung Pflanzen vom Samenkorn bis zur reife Früchte tragenden Pflanze heranzuziehen. Dieses Ergebnis ist der eindeutigste Beweis dafür, dass die Pflanzen ohne Boden und namentlich ohne Berührung der Wurzeln mit organischer Substanz zu normaler Entwicklung gebracht werden können, wovon heute grosstechnisch und wirtschaftlich unter Anwendung vollständiger Nährlösungen in ausgeglichenem Verhältnis zwischen Makro- und Mikronährstoffen im Tankfarming oder der Hydroponic Gebrauch gemacht wird; dabei wird bewusst auf die Verwendung des Bodens verzichtet. Die Pflanze ist also nicht darauf angewiesen, organische Substanzen aufnehmen zu können, sie nimmt ihre Nahrung in anorganischer Form als Ionen auf. Nährstoffionen wie $Kali^+$, NO_3^- oder NH_4^+, H_2PO^-, SO_4^{--} usw. tragen normalerweise keine Merkmale, keine Etikette, woraus auf ihre Herkunft geschlossen werden kann. Eine Unterscheidung zwischen Nährstoffionen, aus organischer Düngung oder von Handelsdüngern stammend, ist auch der Pflanzenmembran nicht möglich.

Daraus ergeben sich in Uebereinstimmung mit der versuchsmässigen Erfahrung wertvolle Schlüsse hinsichtlich Gesundheit und Leistung der Pflanzen. Es zeigen sich keine Unterschiede bei *gleicher Ernährung* der Pflanzen durch Düngung mit organischer oder mineralischen Düngern; optimale Bedingungen ergeben sich aber bei sinnvoller Kombination der beiden Düngerarten. Für die Aufnahme der Nährstoffe ist ihre Konzentration und der scheinbare Ionendurchmesser massgebend. In dieser Beziehung kommt dem Kalium unter den Alkalien eine Optimumstellung zu. Die ungleiche Nährstoffaufnahme verschiedener Pflanzen hängt nicht mit einem aktiven Wahlvermögen der Pflanzen, wovon sehr oft die Rede ist, sondern mit der ungleichen Durchlässigkeit der Wurzelmembranen zusammen.

XI. Von der Mineralstoffversorgung der Gemüse

Es bedarf an dieser Stelle wohl keiner Begründung, dass sich in der Mineralstoffaufnahme der Futterpflanzen einerseits und der Gemüse anderseits kein grundsätzlicher Unterschied zeigt.

Schon bald, nachdem die Versuchsanstalten begannen, auf Grund des Gehaltes an leicht löslichen Nährstoffen das Düngerbedürfnis der Böden zu bestimmen, zeigte es sich, dass Bauerngärten und das Land der berufsmässigen Gemüsepflanzer sehr gut mit Phosphorsäure und Kali gedüngt sind. Nach einer Erhebung, die noch vor dem zweiten Weltkrieg durchgeführt wurde, verwendeten die Gemüsegärtner in der Umgebung der Stadt Zürich pro Hektare und

Jahr bis 1000 und mehr q Stallmist mit 300 kg Phosphorsäure und 600 kg Kali. Bei einem Entzug von rund 100 kg Phosphorsäure und 400 bis 600 kg Kali musste sich vor allem die Phosphorsäure im Boden anreichern. Wohl zeigten diese Böden auch beachtlichen Stickstoffgehalt. Dieser ist aber nur nach Massgabe der Mineralisation für die Pflanzen wirksam.

Erhöhte Gefahr der Phosphorsäureüberdüngung besteht in Betrieben, wo der Mist kompostiert und möglichst mineralisiert, also stark verrottet verwendet wird, weil während der lange dauernden Rotte beachtliche Mengen Kali und Stickstoff ausgewaschen werden. So fanden wir in einem «biologisch gedüngten» Garten für die lösliche Phosphorsäure die Testzahl 190, wobei 8—10 schon als reich versorgt betrachtet werden kann, und für Kali 12 mg%, statt nur 2 bis 3.

Wohl kann mit Phosphorsäure nicht besonders starker Luxuskonsum getrieben werden; dagegen sei daran erinnert, dass durch steigende Phosphorsäureversorgung im Boden nach *Hasler* [21]) die Aufnehmbarkeit des Mangans und nach *Schnetzer* [37]) der Karotingehalt der Pflanzen eindeutig bis stark abnehmen. Diese Feststellungen lassen die Phosphorsäuredüngung mehr und mehr unter ganz anderem Licht betrachten, als dies bisher der Fall war.

Recht gesunde Verhältnisse stellen wir heute im bäuerlichen Feldgemüsebau fest, wo das Gemüse im normalen Fruchtwechsel mit andern Kulturen angebaut wird. Hier treffen wir meistens schwach saure Böden, die eine für die Intensivnutzung gerade ausreichende bis gute Phosphorsäure- und Kaliversorgung aufweisen, mit Phosphorsäuretestzahlen von 8 bis 15 und Kaligehalten von 2 bis 4 mg% *).

Auf Moorböden sind die höhern Werte für Gemüsebau ausreichend, während sie auf humusarmen mineralischen Böden schon für leichte Ueberdüngung sprechen.

Im Vergleich zu Futterpflanzen erweisen sich Spinat und Kopfsalat asche- und damit mineralstoffreich; von Spinat aus dem Feldgemüsebau fanden wir 0,4 bis 0,5 % und aus Dauergemüsegarten 0,7 bis 0,9 % Phosphor (P), während der Kaligehalt für beide Herkünfte recht gut ausgeglichen mit 4,1 bis 5,6 % Kalium (K) bestimmt wurde. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich für den Salat.

Aus einer frühern Arbeit *Gisiger* [17]) soll der Einfluss der Kalkdüngung auf den Mangangehalt von Lein im Vergleich zu Rettichwurzeln gezeigt werden.

Unter Hinweis auf früher zitierte Arbeiten lassen diese Zahlen, die sinngemäss auch für andere Mikronährstoffe, vor allem auch für Eisen und Kupfer gelten und die zusammen mit Mangan wichtige Katalysatoren im menschlichen Körper sind, den Schluss zu, dass mit der Kalkdüngung im Gemüsegarten nur vorsichtig umgegangen werden sollte und mit der von anderer Seite ohne Vorbehalt empfohlenen Kalkanwendung die Qualität der Gemüse hinsichtlich Gehalt an Mikronährstoffen stark beeinträchtigt werden kann *(Gisiger [18]))*.

---

*) Die löslichen Nährstoffe werden in einer Ausschüttelung von 30 g Boden in 75 ml CO_2-gesättigten Wassers bestimmt.

Einfluss der Kalkdüngung auf den Mangangehalt der Pflanzen

Kalkabgabe in g CaO/kg Boden	Mangangehalt in mg% Tz von	
	Lein	Rettichwurzeln
ohne Kalk	65	50
2	21	15
4	11	6
6	5	3,5
8	4,5	3,5
10	5	2

Nach den bisherigen allerdings noch wenig zahlreichen Untersuchungen lassen sich für Spinat die folgenden Angaben über den Gehalt an einzelnen Mineralstoffen machen:

	in der Trockensubstanz	entsprechend der Frischsubstanz
Kalzium	0,6 — 1,6 %	0,1 — 0,25 %
Magnesium	0,3 — 0,7 %	0,05 — 0,1 %
Natrium	0,2 — 1,2 %	0,03 — 0,2 %
Chlor	0,15 — 0,6 %	0,03 — 0,1 %
Schwefel	0,2 — 0,3 %	0,03 — 0,05 %
Mangan	3 — 13 mg%	0,5 — 2 mg%
Kupfer	1,2 — 3 mg%	0,2 — 0,5 mg%
Eisen	45 — 130 mg%	7 — 22 mg%
Bor	2,5 mg%	0,4 mg%
Fluor	0,6 — 2 mg%	0,1 — 0,3 mg%
Molybdän	68 — 200 γ%	11 — 30 γ%
Kobalt	30 — 80 γ%	5 — 13 γ%

Es kann sich nicht darum handeln, an dieser Stelle auf die einzelnen Gehalte einzutreten, die Zusammenstellung soll alle jene Behauptungen Lügen strafen, nach welchen unser Boden an Spurenelementen verarmt oder gar erschöpft sei und deshalb ein mineralstoffarmes Gemüse produziert werde; und weiter einmal ein Bild geben über die Grössenordnung des Gehaltes einzelner Mineralstoffe im wohl wichtigsten Gemüse für unsere Mineralstoffversorgung. Nicht zuletzt mögen sie bei allen jenen Verständnis für die ablehnende Haltung der Versuchsanstalten gegenüber Gesuchen um Bewilligung von Düngern mit Spurenelementen von A bis Z für den Gemüsebau schaffen.

Begreiflicherweise kann der Gehalt an Natrium und Chlor je nach Art und Menge und Zeit der Anwendung von Kalisalzen stark beeinflusst werden, wie sich dies auch aus unseren Untersuchungen an Futterproben von Düngungsversuchen zeigt.

XII. Die organischen Wirkstoffe

Wie die Bildung von Aufbau- und Reservestoffen (Zellstoff, Zucker, Stärke, Eiweiss), ist die Produktion der organischen Wirkstoffe der Pflanzen in beson-

deren Erbanlagen verankert. Zu diesen Stoffen zählen Vitamine, Fermente, Hormone, Biotine, Antibiotika sowie alle möglichen ätherischen und Bitterstoffe. Der Gehalt an einzelnen Stoffen kann nach der Pflanzenart und innerhalb dieser nach der Sorte stark variieren. Soweit die genannten Stoffe industriell rein gewonnen werden, wurde der Gehalt durch züchterische Bearbeitung der Pflanzen stark gesteigert. Es ergaben sich in dieser Hinsicht für den Züchter dankbare Aufgaben, dagegen ist der Einfluss der Kulturmassnahmen von zurücktretender Bedeutung. Wie es nicht möglich ist, durch besondere Kulturmassnahmen aus einer stärkearmen Kartoffelsorte eine stärkereiche Ernte zu erhalten, so wird es nie möglich sein, auf einem Jonatan- oder Sauergrauechapfelbaum — diese liefern bekanntlich vitaminarme Früchte — durch Schnitt oder Düngung oder andere Pflegemassnahmen vitaminreiche Aepfel zu erhalten, wie dies sortenbedingt z.B. von Ontario, Boskop und Goldpermäne zutrifft *(Schaer* [35]*))*.

Nach eigenen Untersuchungen *Gisiger* [17]) wird durch zusätzliche Stickstoffdüngung der Vitamin-C-Gehalt von verschiedenen Spinatsorten praktisch nicht verändert, wohl aber nach *Pfaff* [32]) der *Karotingehalt* erhöht. Nach dem gleichen Autor hat vor allem auch die Kalidüngung eher günstigen Einfluss auf die Bildung und den Gehalt der verschiedenen Vitamine.

Gewiss wird durch überstarke Stickstoffdüngung die Anfälligkeit vieler Kulturen gegen Krankheiten erhöht. Dabei darf aber nicht übersehen werden, dass die Krankheitsresistenz früher bei Neuzüchtungen zu wenig berücksichtigt wurde, jedenfalls nimmt heute die Schaffung erhöhter Resistenz im Programm der Pflanzenzüchtung einen ersten Platz ein, können doch dadurch die Ertragssicherheit und Haltbarkeit der Feldfrüchte erheblich verbessert werden. Leider scheinen aber viele jener Eigenschaften der Kulturen (Armut an Rohfaser und Bitterstoffen, Reichtum an Zucker, Zartheit des Gewebes und der Epidermis usw.), die den Küchen- und vor allem den Gaumenwert der Feldfrüchte erhöhen, die Krankheitsanfälligkeit zu begünstigen. Unzutreffend ist aber die gelegentlich zu vernehmende Auffassung, heute sei die Pflanze kankheitsanfälliger wegen unzweckmässiger Düngung bzw. Nährstoffversorgung.

Den besten Beweis für die Haltbarkeit der Gemüse und des Obstes bringen die ungezählten, jedes Frühjahr bis weit in den Sommer hinein aus unsern Lagerhäusern mit schönem Gemüse und Obst vollgefüllten Eisenbahnwagen. Damit ist eines der Hauptargumente der «Biologischen» widerlegt. Auch liegen heute eindeutige Versuche vor, die gegen eine Ueberlegenheit des «biologischen» gegenüber dem gewöhnlich gedüngten Gemüse sprechen.

Mögen die Bestrebungen der Biologischen — sie sind praktisch identisch mit jenen der Agrikulturchemie und dem angestammten Gemüsebau — achtenswert sein, so muss ihre Methode, dieses Ziel zu erreichen, weil rückständig und in vielen Punkten unzweckmässig und damit aphysiologisch, abgelehnt werden.

Zusammenfassung

Zusammenfassend ergibt sich folgendes:

1. Eine mineralische Vielfalt bildet im Muttergestein ein günstiges Ausgangsprodukt für die Bodenbildung.
2. Der Boden zeigt namentlich an aufnehmbaren Mineralstoffen gegenüber dem Muttergestein eine Anreicherung, allerdings in einem Verhältnis, das zum Nährstoffbedürfnis der Pflanzen umgekehrt proportional ist.
3. Dank günstigem Verhältnis der groben und feindispersen Komponenten (Sand und Ton) sowie reichlicher Niederschläge kann der Boden bei sinnvollem Fruchtwechsel mit Erfolg vielseitig genutzt werden.
4. Leider müssen immer wieder Fälle unzweckmässiger Anwendung der Dünger, vor allem der Gülle, mit entsprechend ungünstigen Folgen festgestellt werden; sie werden von den Versuchsanstalten zur Belehrung bekanntgegeben, berechtigen aber nicht zu einer Verallgemeinerung.
5. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Bodenkunde zeigen die Futteruntersuchungen eine günstige Versorgung des Rauhfutters mit den wichtigsten Spurenelementen bzw. Mikronährstoffen.
6. Sowohl durch die Stalldünger als auch durch Handelsdünger gelangen nebst den Hauptnährstoffen Stickstoff, Phosphorsäure und Kali grosse Mengen der übrigen Makronährstoffe sowie der Mikronährstoffe in den Boden. Gülle, wie sie in der Schweiz hergestellt wird, kann bei massvoller Anwendung am ehesten den Forderungen nach harmonischer Düngung genügen.
7. Mit einem Hinweis auf die Nährstoffzufuhr aus der Luft wird zugleich eine Erklärung dafür gegeben, warum Schwefel, Chlor und Natrium, trotz geringer Festlegung und damit leichter Auswaschung, selbst auf jahrzehntelang nicht gedüngtem Boden in beachtlichen Mengen von den Pflanzen aufgenommen werden können.
8. Die Nährstoffe werden von der Pflanze in Form von Ionen aufgenommen; diese entstehen im Bodenwasser direkt aus den löslichen Handelsdüngern, schwer lösliche müssen durch Bodensäure aufgeschlossen werden, während die Nährstoffe der organischen Dünger erst nach deren Mineralisierung pflanzenaufnehmbar werden.
9. Nur ein Bruchteil der ionisierten Nährstoffe bleibt im Bodenwasser gelöst, der grösste Teil, Anionen ausgenommen, wird von den Bodenkolloiden, vor allem dem Ton, locker absorbiert.
10. Durch jahrhundertealte Auslese und Züchtung wurden Blattgemüse erhalten, die einen besonders hohen Aschegehalt aufweisen mit entsprechendem Gehalt an Makro- und Mikronährstoffen.
11. Trotzdem der Gehalt der Pflanzen an organischen Wirkstoffen in erster Linie durch die Art und Sorte bedingt ist, lässt sich vor allem der Gehalt an Vitaminen durch Stickstoff- und weniger eindeutig durch Kalidüngung erhöhen, während reichliche Phosphorsäureversorgung eher depressiv wirkt.
12. Gesamthaft betrachtet, bietet unser Boden nach Bildung, Pflege und Düngung günstige Voraussetzungen für die Produktion von hochwertigen Feldfrüchten, die entweder direkt oder nach Veredelung als Nahrung dienen.

Literatur

[1]) *Bach, R.*, Die Standorte jurassischer Buchenwaldgesellschaften mit besonderer Berücksichtigung der Böden (Diss.); Berichte der Schweiz. Bot. Ges. **60**; 52 (1950).

[2]) *Bach, R.*, Mitteilung anlässlich der Wintertagung der Pflanzenbaukommission des SLV (1956).

[3]) *Deuel, H.*, Humus und Bodenfruchtbarkeit; Schweiz. Landw. Monatsh. **33**, Sonderdruck (1955).

[4]) *Deuel, H.*, Die Tone des Bodens; Schweiz. Landw. Monatsh. **28**; 392 (1950).

[5]) *Frei, E.*, im Bericht über die Tätigkeit der Eidg. Landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon 1947/48; Landw. Jahrb. der Schweiz **63**; 321 (1949).

[6]) *Geering, J.*, Beitrag zur Kenntnis der Braunerdebildung auf Molasse im schweizerischen Mittelland (Diss.); Landw. Jahrb. der Schweiz **50**; 136 (1935).

[7]) *Geering, J.*, Ueber den Einfluss der Häufigkeit des Wiesenschnittes auf den Nährstoffgehalt . . . ; Landw. Jahrb. der Schweiz **55**; 599 (1941).

[8]) *Gisiger, L.*, Organic Manuring of Grassland; Journ. of the British Grassland Soc. **5**; 63 (1950).

[9]) *Gisiger, L.*, Die Agrikulturchemie im Dienste der Landesverteidigung; Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **71**; 1273 (1943).

[10]) *Gisiger, L.*, Die Bewirtschaftung des Neulandes; Schweiz. Landw. Monatsh. **23**; 29 (1945).

[11]) *Gisiger, L.*, Kalk und Kali, ihr gegenseitiges Verhalten im Boden und ihr Einfluss auf die Nährstoffaufnahme; Landw. Jahrb. der Schweiz **58**; 515 (1944).

[12]) *Gisiger, L.*, Anbau- und Düngungsversuche zu Winterraps; Landw. Jahrb. der Schweiz **65**; 652 (1951).

[13]) *Gisiger, L.*, Versuche zur Abklärung der Wirkung des Stickstoffs auf Ertrag und Qualität der Zuckerrüben; Landw. Jahrb. der Schweiz **5** (**70**); 711 (1956).

[14]) *Gisiger, L.*, Unsere Böden bedürfen keiner besonderen Magnesiadüngung; «Schweizer Bauer» **131**; 4. Nov. 1947.

[15]) *Gisiger, L.*, Herstellung und Pflege der Stalldünger; Handbüchlein zu Wirz-Schreibkalender, Verlag Wirz & Cie., Aarau, S. 29 (1958).

[16]) *Gisiger, L.*, Versuch einer bilanzmässigen Betrachtung der schweizerischen Düngerwirtschaft; Mitt. für die schweiz. Landwirtschaft **5**; 138 (1957).

[17]) *Gisiger, L.*, Die Düngung und ihr Einfluss auf die Güte der Feldfrüchte; «Gesundheit und Wohlfahrt» **30**; 481 (1950).

[18]) *Gisiger, L.*, Die Produktion von Gemüse als Diätnahrung; «Der Gemüsebau» **21**; 55 (1958).

[19]) *Hasler, A.*, Sind unsere Böden magnesiabedürftig ?; Schweiz. Landw. Monatsh. **25**; 280 ((1947).

[20]) *Hasler, A.*, Der Bedarf an Spurenelementen und deren Anwendung; Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **84**; 635 (1956).

[21]) *Hasler, A.*, *Pulver, H.* und *Zuber, R.*, Mangan und andere Spruenelemente in Wiesenfutter; Mitt. Lebensmittelunters. und Hyg. **48**; 483 (1957).

[22]) *Hoffmann, S.*, Die Düngung als hygienisches Problem; Zeitschr. für Präventivmedizin, S. 73 (1958).

[23]) *Högl, O.*, Einfluss der Zubereitung und Technik auf den Wert der Lebensmittel; «Gesundheit und Wohlfahrt», H. **7** (1946).

[24]) *Howald, O.*, Zum 1. August; Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **86**; 919 (1958).

[25]) *Iberg, R.*, Beitrag zur Kenntnis von Tonmineralien einiger schweizerischer Böden; Mitt. der schweiz. Anstalt für forstl. Versuchswesen **30**; 62 (1954).
[26]) *Kästli, P.*, Neuere Entwicklungen in der Landwirtschaft und deren Auswirkungen auf die Milch und Milchprodukte; akademischer Vortrag vom 24. 2. 1956, Bern.
[27]) *Koblet, R.*, Pflanzenbau und Bodenfruchtbarkeit; Schweiz. Landw. Monatsh. **29**; 355 (1951).
[28]) *Leuenberger, R.*, Beitrag zur Kenntnis der Humuskarbonatböden und Rendzinen im Schweizer Jura (Diss.); Jurisverlag Zürich (1950).
[29]) *Niggli, P.*, zit. nach Deuel, H. ([4]).
[30]) *Pahud*, Alimentation et culture; «Médic. et Hyg.», **7**; Sonderdruck (1947).
[31]) *Pallmann, H.*, Der Boden, seine Entstehung und seine Eigenschaften; Sonderdruck aus dem «Schweizer Bauer» (1932).
[32]) *Pfaff, C.*, Die Vitaminbildung der höhern Pflanzen in Abhängigkeit von ihrer Ernährung; Mitt. Lebensmittelunters. und Hyg. **44**; 140 (1953).
[33]) *Richard, F.*, Böden auf sedimentären Mischgesteinen im schweizerischen Mittelland; Mit. der schweiz. Anstalt für forstl. Versuchswesen **26**; 751 (1950).
[34]) *Rossby, C. G.* and *Egnèr, H.*, On the chemical Climate; Tellusverlag No. 1 (1955).
[35]) *Schaer, E.*, Obst und Vitamine; Landw. Jahrb. der Schweiz **56**; 289 (1942).
[36]) *Schnetzer, H. L* und *Hasler, A.*, Die Beeinflussung des Karotingehaltes im Wiesenfutter; Mitt. für die schweiz. Landwirtschaft **4**; 175 (1956).
[37]) *Schnetzer, H. L.*, Der Einfluss der Düngung auf den Karotingehalt grüner Pflanzen; Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **84**; 643 (1956).
[38]) *Schürch, A.*, Die Qualität tierischer Erzeugnisse in Abhängigkeit von der Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere; VII. Intern. Tierz. Kongr. Madrid (1956).
[39]) *Truninger, E.*, Zur Frage der Magnesiadüngung; Landw. Jahrb. der Schweiz **58**; 131 (1944).
[40]) *Tschumi, L.* und *Stalé, J.*, Contribution à l'étude de la reconstitution du vignoble valaisan; Annuaire Agric. Suisse **57**; 290 (1940).
[41]) *Versuchsanstalten*, Jahresberichte der landwirtschaftlichen bzw. agrikulturchemischen Versuchsanstalten Zürich-Oerlikon und Liebefeld-Bern.
[42]) *Zuber, R.*, Spurenelementgehalt des Futters einiger Düngungsversuche; Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **84**; 627 (1956).

Kurzvorträge: S. Hoffmann, Gesundheitsinspektorat, St.Gallen:

Die Düngung als pflanzenphysiologisches und hygienisches Problem

1. Einleitung

Das Kurzreferat ist, nebst einigen Ergänzungen, ein Extrakt aus einer Arbeit, die unter dem Titel «Die Düngung als hygienisches Problem» in der «Zeitschrift für Präventivmedizin» [1]) erschienen ist. Angeregt zu dieser Studie hat einerseits das Faktum, dass man als Lebensmittelinspektor häufig mit «biologisch gedüngtem» Obst und Gemüse in Berührung kommt, und anderseits, dass in der Konsumentenschaft seit Jahren eine beharrliche Strömung gegen die gebräuchliche Düngung besteht. So wird Obst und Gemüse, das weder mit Kunstdünger noch mit Jauche oder frischem Mist und auch nicht mit Schädlingsbekämpfungsmitteln in Berührung gekommen ist, spezieller hygienischer und gesundheitlicher Wert beigemessen. Dann existieren verschiedene Vereinigungen, die sich in Wort und Schrift für eine Düngungsreform einsetzen. Auch unter den Aerzten finden sich namhafte Warner und Reformer.

2. Die heute in der Landwirtschaft gebräuchliche Düngung

Nach der «Düngerlehre» von *Marbach* und *Gisiger* [2]), die als «Leitfaden für den Unterricht an landwirtschaftlichen Schulen» allgemein benützt wird, gelten der Stallmist und die Jauche als Hauptdünger. Nebst den Grundnährstoffen Stickstoff, Phosphor und Kali enthalten sie auch Spurenelemente und Humussubstanzen. Die Intensivierung der Bewirtschaftung erfordert zusätzlich die Anwendung von Hilfs- bzw. Kunstdüngern. *Gisiger* [3]) zieht aus der Tatsache, dass die Kunstdünger in unserer Landwirtschaft nicht von überragender Bedeutung sind, den Schluss, dass Stallmist und Gülle zusammen mit den Ernte- und Wurzelrückständen «zwangsläufig zu einer soliden biologischen Grundlage» führen.

a) Stallmist und Jauche

Der *Stallmist* wird wegen seiner vielseitigen Wirkung, nicht zuletzt auch als Humusbildner, sowohl von der Agrikulturchemie wie von der reformerischen Seite als die eigentliche *Düngergrundlage* betrachtet.

Die *Jauche* übt, im Gegensatz zum Stallmist, eine rasche Nährwirkung aus, weshalb sie allgemein als «triebig» bezeichnet wird. Sie enthält durchschnittlich 0,01 % Phosphor (Stallmist 0,25 %), 0,67 % Stickstoff (0,4 %) und 2,17 % Kali (0,5 %). Jauche ist demnach ausgesprochen phosphorsäurearm, aber stickstoff- und sehr kalireich.

Liechti [4]), alt Vorstand der Agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld, Bern, hat seinerzeit einen 17jährigen Düngungsversuch mit Gülle durchgeführt. Dabei stellte er fest, dass kleine Güllegaben nur geringe Stickstoffwirkung ausüben. Er empfahl deshalb, «sehr grosse Güllemengen» zu verabfolgen. Das hat aber zur Folge, dass die Pflanze mit Kali einen unerhörten Luxuskonsum treibt. So wurden bis zu 7 % Kali in der Futtertrockenmasse gefunden. Das Optimum beträgt 2 %. Weiter stellte er fest, dass die starke Gülledüngung ein Futter hervorruft, das bezüglich Kalkgehalt entschieden minderwertig ist. Ebenso ist die Erdalkaleszens viel zu niedrig. Weiter kommt eine pflanzensoziologisch nachteilige Veränderung der Wiesen hinzu. Die edlen Futtergräser werden durch die typische Gülleflora wie Hahnenfuss, Blacken, Kerbel, Bärenklau usw. verdrängt. *Kästli* [5]), Vorstand der Milchwirtschaftlichen Anstalt Liebefeld, bemerkt hiezu, dass durch dieses schlechte Futter bei den Kühen Darmreizungen auftreten, die häufig «zu einer starken Besiedlung mit toxischen Colistämmen führen», die selbstverständlich auch die Milch infizieren können.

1930 unterzog der neue Vorstand der Agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld, *E. Truninger* [6]), die Güllementalität einer gehörigen Kritik. Rationell düngen heisse, so schrieb er, eine Düngermenge verwenden, die «höchst mögliche Ernten eines an Mineralstoffen gesättigten, aber nicht übersättigten Futters» ergebe. So zu düngen sei aber nur imstande, wer das Düngerbedürfnis des Bodens, den Nährstoffbedarf des Pflanzenbestandes und den Nährstoffgehalt des Düngemittels kenne. Da aber den Landwirten alle diese Voraussetzungen unbekannt seien, erfolge die Düngung gewohnheitsmässig nach der Menge der gerade zur Verfügung stehenden Gülle! «Ist der Landwirt schon bei der Verwendung der Kunstdünger auf eine empirische Düngung angewiesen», so fährt er fort, «ist er es bei der Gülle erst recht.» Mit einer erfreulichen Offenheit stellt hier *Truninger* die ungeheuren Probleme der Pflanzenfütterung zur Schau!

Dass diese Schwierigkeiten auch heute nach bald 30 Jahren unverändert noch bestehen, zeigt zum Beispiel die Sondernummer über die «Wintertagung der Pflanzenbaukommission des SLV» [7]). *Schwendimann* (Liebefeld) spricht hier von einer «eigentlichen Ueberschwemmung der hofnahen Grünfutterwiesen mit Nährstoffen». Bei der Düngung der Kunstwiesen werde «in vielen Fällen ebensosehr gesündigt wie bei derjenigen der Naturwiesen», weshalb er, «besonders im Hinblick auf einen vernünftigen Kalihaushalt in Boden und Pflanze und auch im Tier», eine «sinnvolle Verteilung der Gülle» als notwendig erachtet. *Hassler* stellt anhand der in die Untersuchungsanstalt Liebefeld eingesandten Bodenproben und der in den Begleitschreiben angeführten Angaben über den Düngerverbrauch fest, dass «die Dünger noch häufig nicht recht eingesetzt werden».

In Deutschland hat *Naumann* [8]) die Ergebnisse von 450 Futtermittelanalysen publiziert. Nach diesen soll es an Phosphor in allen Gebieten mangeln, das Ca : P-Verhältnis sei allgemein ungünstig, der Kalianteil übersteige den Bedarf um 300 bis 400 % und der absolute Na-Gehalt trete weit zurück.

b) Die Kunstdünger

Die heftig umstrittenen *Kunstdünger* sind, nach der umfangreichen Literatur der Befürworter und Gegner einer Düngerreform, keineswegs grundsätzlich als aphysiologisch zu betrachten. Die Ergebnisse zahlreicher Düngungsversuche ergeben vielmehr, dass sich eine mässige, physiologisch richtig dosierte Kunstdüngergabe auf einem gut mit Humus versehenen Boden nur vorteilhaft auswirkt. So gezogene Pflanzen haben sich sowohl für die Ernährung von Ratten wie auch von Kleinkindern [9–20]) auf das beste bewährt.

Trotz diesen günstigen Versuchsergebnissen warnen unsere Agrikulturchemiker! Der Altmeister der Agrikulturchemie, *A. Mitscherlich* [21]), hat darauf hingewiesen, dass die Mineralstoffdüngung kein rein chemisches Problem sei, wie die Agrikulturchemie lange Zeit geglaubt habe. Er verweist — analog *Truninger* — auf die vielen entscheidenden, dem Landwirt aber unbekannten Faktoren, wie Humusgehalt des Bodens, Boden-pH, Reaktion des Düngers, Düngerbedürfnis von Boden und Pflanze, Zeitpunkt des Düngerausbringens usw. Nach *Koblet* [7]), Vorstand des Instituts für Pflanzenernährung an der ETH, ist «die Pflanzenernährung in den Grundlagen gut erforscht». Aber die «Anwendung dieser Kenntnisse auf die Düngung der einzelnen Felder bietet nach wie vor bedeutende Schwierigkeiten ... Spielen schon im Idealfall, wo es lediglich um einen Ersatz der entzogenen Nährelemente geht, schwer überblickbare Bodeneinflüsse in unsere Berechnungen hinein, so wird die Sachlage noch wesentlich komplizierter, wenn es dem Boden von Natur aus an einem oder mehreren Nährstoffen mangelt oder wenn durch vorangegangene unharmonische Düngung ein einseitiger Ueberschuss entstanden ist.»

Von ebenfalls entscheidender Bedeutung für die physiologische Abwicklung der Lebensvorgänge ist auch die Berücksichtigung der antagonistischen Wirkung vieler Nährstoffe. So kann Kalk die Versorgung mit Bor und Mangan, übergrosser Kaligehalt die Aufnahme von Kalk und Magnesium erschweren oder verhindern und einen Mangel an Zink hervorrufen usw.

3. Die Folgen der unsachgemässen Düngung

Bereits ist auf die schwerwiegenden mineralstofflichen Mängel der Futterpflanzen hingewiesen worden. *Von Grüniger* [22]) hat als Mitarbeiter der Agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld in einer Publikation auf die «ernste Gefahr für unsere Landwirtschaft» hingewiesen, die aus der viel zu hohen Kaliaufnahme resultiert. Es sind ihm Klagen aus der ganzen deutschsprachigen Schweiz über Erkrankung ganzer Viehbestände zugegangen. Die Lecksucht hat teilweise so schwerwiegende Formen angenommen, dass einzelne Tiere an Herzlähmung eingingen.» Neuestens verwies auch *Hassler* [7]) auf die vielfach hohen Kaligehalte des Futters, die «in vielen Fällen zu Störungen bei den Tieren führen». Ferner bestätigen die beiden ehemaligen Vorstände der Agrikulturchemischen

Anstalt Liebefeld, *Liechti* [4]) und *Truninger* [6]), dann *Boas* [23]), *Tilgner* und *Neumann* [24]), *Gericke* [25]) und andere die Schädlichkeit solchen Futters. So sollen chronische Durchfälle, die Sterilität vieler Kühe, Wachstumsstörungen, schwacher Skelettbau, seuchenhaftes Verwerfen usw. auf solches Futter zurückzuführen sein. Dem Referenten schrieb, nach Erscheinen seiner Publikation [1]), der Präsident der Tierärztlichen Gesellschaft des Kantons St.Gallen, Bezirkstierarzt Dr. *Krapf*, unter anderem: «Die Düngung ist auch für die Veterinär-Medizin von immer grösserer Bedeutung, denn die direkten und indirekten Schäden einer einseitigen Bodenpflege nehmen im Viehstall von Jahr zu Jahr zu!» Schliesslich sei noch an einem konkreten Beispiel gezeigt, wie verheerend sich der Mineralstoffmangel der Pflanzen beim Tier auswirken kann. In einer landwirtschaftlichen Zeitschrift [26]) erliess ein Landwirt folgende Anfrage: «Habe seit 2 Monaten starke Lecksucht unter den Kühen. Solche mit 20 Litern Milch geben heute noch 5 Liter. Auch magern sie stark ab, und trächtig wird keine. Zwei Tierärzte verordneten Pulver, aber bis jetzt ohne Erfolg. Könnte es an der Düngung liegen?» In der Antwort wird bestätigt, dass sowohl die Lecksucht wie die Fruchtbarkeitsstörungen mit der Düngung im Zusammenhang stehen können: «... Wo viel mit Gülle gedüngt wird, kommt es zu einer einseitigen Beeinflussung des Mineralstoffgehaltes im Futter.»

Den Konsumenten müssen diese Auswirkungen im Viehstall nachdenklich stimmen. Die Eidg. Versuchsanstalt für Obst- und Gartenbau in Wädenswil [27]) wies denn auch darauf hin, dass durch «übermässige oder unharmonische Anwendung» der Kunstdünger «keine normale, qualitativ vollwertige Ware gezogen werden könne». Ein bedenkliches Bekenntnis, wenn man weiss, wie ungeheuer schwierig die richtige Wahl und Dosierung der Dünger ist und dass eben deshalb meistens nur «aus dem Handgelenk heraus» gedüngt wird!

Eine weitere Gefahr für den Konsumenten ist die Tatsache, dass infolge falscher Düngung, und zwar hauptsächlich durch Stickstoffüberdüngung, die Pflanzen eine grössere Infektionsanfälligkeit aufweisen [28])[29]). Infolgedessen nimmt die Anwendung von Fungiziden und Insektiziden von Jahr zu Jahr zu. Beide sind, nach *Kästli* [30]), auch milchhygienisch von grosser Bedeutung. So haben chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Milch bei Versuchskälbern schwere Intoxikationen hervorgerufen. *Kästli* hat hier ernsthafte hygienische Bedenken für die Säuglingsernährung. Aehnliche Gefahren sieht *Eichholtz* [31]), Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Heidelberg.

4. Die Notwendigkeit einer Düngungsreform

Als die einzig richtige Düngergrundlage wird in Kreisen, die die Dringlichkeit einer Düngungsreform einsehen, der fachmännisch zubereitete *Kompost* betrachtet. Der Kompost ist ein Konzentrat von Humusstoffen. Der Humus seinerseits ist ein schwer definierbarer Organismus. *Gisiger* [3]) und andere sehen

in ihm die Summe der in Zersetzung begriffenen organischen Materie pflanzlicher und tierischer Herkunft. Jedenfalls ist er keine einheitliche Substanz und lässt sich nicht in einer Formel fassen. Zuverlässiger ist seine *Wirkung* erforscht. *Laatsch* [32]), Vorstand des Laboratoriums für Erdbereitung in Hamburg, betrachtet ihn als den «idealen Dünger, der eine harmonische Ernährung der Pflanzen sichert» und der dort anzuwenden ist, «wo die Qualitätsfrage vor die Quantitätsfrage gestellt werden muss». *Truninger* [6]) hebt seine «besondere und nachhaltige Wirksamkeit» hervor. Nach *Stöckli* [33]), Eidg. Versuchsanstalt Oerlikon, und zahlreichen andern Autoren wirkt Humus stark bodensanierend. So verbessert er die physikalische Bodenstruktur, regt das Wurzelwachstum an, vergrössert das Wasserspeicherungsvermögen und den Adsorptionskomplex des Bodens, übt eine Pufferwirkung aus, regt, sehr im Gegensatz zum Kunstdünger, das Bodenleben an und fördert die für die Assimilation unerlässliche Kohlensäureproduktion. Nach amerikanischen Autoren soll er auch die Bildung von Antibiotika fördern, wodurch die Resistenz der Pflanzen erhöht wird.

Humus wirkt somit grundlegend anders als Kunstdünger, da allein er einem Rückgang der Bodenfruchtbarkeit entgegenwirken kann [33–36]). *Es wäre daher falsch, den Humus lediglich nach seinem Gehalt an Nährstoffen zu beurteilen. Damit wird aber auch die These, es sei belanglos, ob die Pflanzennährstoffe aus organischem Material oder aus Kunstdünger stammen, ad absurdum geführt.*

Der Referent hat verschiedene landwirtschaftliche und gärtnerische Betriebe, die ausschliesslich mit Kompost düngen und vollständig auf die chemische Schädlingsbekämpfung verzichten, einem gründlichen Augenschein unterzogen. Diese Betriebe umfassen 5 bis 84 Jucharten und werden — mit einer Ausnahme — seit über 20 Jahren, einer sogar seit 2 Generationen, in dieser Weise bewirtschaftet. Es sind ausnahmslos gut gedeihende Güter, die die enorme Nachfrage nach ihren Produkten nicht befriedigen können. Damit ist der Beweis erbracht, dass weder technische noch wirtschaftliche Schwierigkeiten einer teilweisen oder völligen Umstellung auf Kompostwirtschaft im Wege stehen.

Zusammenfassung

1. Aus wissenschaftlichen agrikulturchemischen Arbeiten geht hervor, dass die in der Landwirtschaft und im Gartenbau gebräuchliche Düngung nicht physiologisch (nicht biologisch) ist. Entsprechend weisen die Pflanzen schwerwiegende mineralstoffliche Mängel auf, die sich auf die Gesundheit der Milchtiere und auf die Resistenz der Pflanzen gegen Krankheiten und Schädlinge nachteilig auswirken. Auch in bezug auf Obst und Gemüse kann bei «unharmonischer Düngung», so argumentiert die Eidg. Versuchsanstalt für Obst- und Gartenbau in Wädenswil, «keine normale, qualitativ vollwertige Ware produziert werden».
2. Eine Düngungsreform ist daher unerlässlich. Der fachmännisch zubereitete Kompost ist, nach der Erfahrung namhafter Agrikulturchemiker, ein natürlicher, langsam wirkender, die Bodenfruchtbarkeit sichernder, die Pflanzen physiologisch ernährender Dünger.

Summary

In the first place the influence of the manure used in agriculture to-day on feedingstuffs and animals is examined. The present study shows that the manuring as practised to-day is anything but physiological (biological) and therefore apt to do damage to plants, animals, soil and agricultural produce (milk, fruit, vegetables).

A reform of manuring is indispensable. Compost prepared in an expert way is — according to theoretical considerations, as well as practical experience — a fertilizer, which has biologically a favourable influence on both plant and soil.

Literatur

[1]) *S. Hoffmann,* Ztschr. für Präventivmedizin 3 (1958).
[2]) *W. Marbach* und *L. Gisiger,* Düngerlehre, Verlag Wirz (1948).
[3]) *L. Gisiger,* Schweiz. Handelsbörse 8/9 (1950).
[4]) *P. Liechti* und *E. Ritter,* Landw. Jahrb. der Schweiz (1921).
[5]) *P. Kästli,* Bull. der Schweiz. Akademie der med. Wissesnchaften 5/6 (1953).
[6]) *E. Truninger,* Landw. Jahrb. der Schweiz 707 (1930).
[7]) «Die Grüne» (Sondernummer) 21 (1957).
[8]) *K. Naumann,* Landw. Forschungen 8, 38 (1955).
[9]) *L. Schmidt,* Forschungsdienst 4 (1937).
[10]) *M. Ott,* Angew. Chemie 2 (1937).
[11]) *C. Pfaff,* diese Mitt. 140 (1953).
[12]) *W. Schuphan,* Gemüsebau auf ernährungswissenschaftl. Grundlage, Keune (1948).
[13]) *Scheunert* und *Wagner,* Biochem. Ztschr. Bd. 303, S. 200—208, 266.
[14]) *A. Scheunert,* Angew. Chemie 2 (1935).
[15]) *H. Wendt* und *Pies,* Die Ernährung, Bd. 3 (1938).
[16]) *J. Prüfer* und *L. Barth,* Die Ernährung, Bd. 3 (1938).
[17]) *S. Gericke,* Aerztl. Wschr. 7/8 (1949).
[18]) *W. Catel,* Umschau 9 (1952).
[19]) *W. Schuphan* und *F. Dost,* Die Ernährung 9 (1944), zit. nach 12.
[20]) *W. Kollath,* Lehrbuch der Hygiene I, Verlag Hirzel (1944).
[21]) *E. Mitscherlich,* Die Best. der Düngerbedürfnisse des Bodens, Parey (1930).
[22]) *F. von Grüniger,* diese Mitt. 3/4 (1935).
[23]) *F. Boas,* Pflanze, Düngung, Ernährung, Hippokrates-Verlag (1949).
[24]) *K. Tilgner* und *H. J. Neumann,* Mitt. der DLG 70 (1955), zit. nach 8.
[25]) *S. Gericke,* Wert und Wirkung der Phosphorsäuredüngung in der deutschen Landwirtschaft, Tellus-Verlag (1956).
[26]) «Die Grüne» 38 (1957).
[27]) Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil, «Schweizer Garten» 5 (1953).
[28]) *R. Koblet,* Landw. Jahrb. der Schweiz 665 (1947).
[29]) *H. Huber,* Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Gartenbau 7 (1953).
[30]) *P. Kästli,* Schweiz. Archiv für Tierheilkunde 3 (1953).
[31]) *F. Eichholtz,* Die toxische Gesamtsituation auf dem Gebiete der menschlichen Ernährung, Springer-Verlag (1956).
[32]) *W. Laatsch,* Internationaler Landmaschinenmarkt 1 (1955).
[33]) *A. Stöckli,* Schweiz. landw. Monatsh. 12 (1934).

[34]) *Th. Schrader,* Weinberg und Keller 1/3 (1955).
[35]) *F. Osborn,* Our plundered planet, Gosset, NY (1949).
[36]) *R. Furon,* L'érosion du sol, Verlag Payot (1947).

Diskussion

Dr. Gisiger: Wenn für die Diskussion zum Vortrag von Herrn Dr. S. Hoffmann nur 2 Minuten Zeit zur Verfügung stehen, dann ist es am besten, wenn man sich dabei auf seine Schlussätze bezieht. Es wird nie zu erwarten sein, dass für die Düngung (weil zu komplex) ein Idealrezept aufgestellt werden kann. Mag die Forschung noch so viele Erkenntnisse zusammentragen, es bedarf für die zweckmässige Düngung immer des Bodens als deren idealen Treuhänders, der nicht nur aus seinen eigenen Reserven Makro- und Mikronährstoffe freimacht, sondern durch Absorption die in der Düngung verabfolgten leicht löslichen Nährstoffe so festlegt, dass sie vor zu leichter Auswaschung bewahrt werden, anderseits aber den Pflanzen – je nach der Stärke der Düngung – in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Die Technik konnte im Verlaufe früherer Jahrzehnte Dünger entwickeln, die sich insbesondere für die zweckmässige Ergänzung der Hofdünger eignen, ferner konnten Mikronährstoffe ermittelt werden, die für die Ernährung der Pflanzen unentbehrlich sind. Wenn diese aber in den Düngeempfehlungen nur selten erwähnt werden, so deshalb, weil unsere Böden in der Mehrzahl davon ausreichende Mengen zur Verfügung stellen und weiter sowohl in den Hof- als auch Handelsdüngern z.T. beachtliche Mengen davon als reichlicher Ersatz in den Boden gelangen.

Wenn die Agrikulturchemie und Versuchsanstalten feststellen, dass in der Praxis Düngungsfehler gemacht werden, so stützen sie sich dabei auf die bewährten Grundsätze; sie bilden also den Masstab für die Beurteilung der Düngung; die vom Referenten aus dem agrikulturchemisch-pflanzenbaulichen Schrifttum angeführten Düngungsfehler zeugen für die Richtigkeit der Düngerlehre und können keineswegs als Begründung für die Notwendigkeit einer Reform gewertet werden.

H. Streuli, N. C. Mehta, M. Müller und *H. Deuel,* Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich:

Polysaccharide im Boden

Aus einer Braunerde und aus einem Auewaldboden des schweizerischen Mittellandes wurden teils mit verdünnter Natronlauge oder Natriumpyrophosphat (pH 7) bei Raumtemperatur, teils mit heissem Wasser Polysaccharide extrahiert und isoliert. Papierchromatographie nach Hydrolyse zeigte verschiedene Zuckerbausteine auf, wie schon von früheren Forschern gefunden. Die Vielzahl der Bausteine deutet darauf hin, dass es sich bei den isolierten Polysacchariden um Gemische handelt. Tatsächlich konnten wir unsere Polysaccharide weiter auftrennen: einmal durch fraktionierte Fällung mit Cetyltrimethylammoniumbromid bei steigendem pH, wobei die Niederschläge mit 0,25 m NaCl zwecks Reinigung wieder in Lösung gebracht wurden; ein zweitesmal durch Chromatographie an einem Anionenaustauscher (Diäthylaminoäthylcellulose «Eastman-Kodak» in Cl-Form) mit NaCl und NaOH steigender Konzentration als Elutionsmittel.

Bodenpolysaccharide sollen massgeblich beteiligt sein an der Krümelung des Bodens, welche ihrerseits von grösster Bedeutung für die Fruchtbarkeit eines Bodens ist. Die von uns unter mildesten Bedingungen (Natriumpyrophosphat, pH 7) isolierten Polysaccharide besassen ein deutliches Krümelungsvermögen; etwa gleich stark krümeln aber auch andere, mikrobielle und pflanzliche Polysaccharide, die mit dem Boden nichts zu tun haben. Eine Bilanz der Polysaccharide im Boden, im Extrakt und im extrahierten Rückstand zeigt, dass im Rückstand noch Kohlehydrate verblieben waren. Vielleicht besitzen gerade solche Polysaccharide, die stark an den Tonmineralien des Bodens haften und daher schwer extrahierbar sind, auch besonders starkes Krümelungsvermögen. Anderseits erheben sich aber auch Zweifel an der Richtigkeit der Anschauung, dass Polysaccharide das Bindemittel der Bodenkrümel darstellen. Sind es Polysaccharide, welche die Krümel zusammenhalten, oder sind es keine Polysaccharide? — Es gelingt, die meisten Polysaccharide mit Perjodat unter mildesten Bedingungen zu spalten. Wir prüften, wie sich Bodenkrümel gegenüber Perjodat verhalten. Künstlich aus feingesiebter Erde mit verschiedenen Polysacchariden (Guaran, Carubin, Weizenpentosane, Tamarindenschleim, Carboxymethylcellulose, Bodenpolysaccharid aus Braunerde) hergestellte Bodenkrümel zerfielen nach Perjodatbehandlung. Natürliche Bodenkrümel, auf gleiche Weise behandelt, blieben stabil. Verschiedene Möglichkeiten für die Erklärung dieses Befundes sind diskutiert und die Problematik der «Polysaccharid-Hypothese der Bodenkrümelung» ist aufgezeigt worden.

Werden Bodenkrümel nach Perjodatbehandlung mit Säure gekocht, so lassen sich im Hydrolysat merkliche Mengen verschiedener Zucker nachweisen. Es ist daher vorläufig noch nicht ausgeschlossen, dass perjodatresistente Polysaccharide die Bodenkrümel zusammenhalten.

Eine ausführliche Publikation soll erst nach Abschluss der noch laufenden Versuche erscheinen.

Diese Arbeit wird durch Mittel der *Kali AG*, Bern, der *Eidg. Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung* und dem *Zentenarfonds* der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

Diskussion

G. Meyer: Der Literatur ist zu entnehmen, dass Glucosamin etwa 10 % des Totalstickstoffes der Oberflächenböden ausmachen kann. Diese Werte sind viel höher als die von Dr. *Streuli* erwähnten.

Dr. Streuli: hat diese Arbeit auch gesehen. Es ist jedoch zwischen ganzen Böden und Bodenpolysacchariden auseinanderzuhalten. In letzteren finden sich Hexosamine nur in Spuren.

Um 19.45 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum traditionellen Bankett im Casino Schaffhausen. In seiner Präsidialansprache entbot Dr. *Jaag* den Gästen und Mitgliedern den Willkommensgruss. Er gab seiner Freude Ausdruck, dass die Tagung in seiner Heimatstadt stattfinden konnte und würdigte deren Schönheiten mit warmen Worten.

Regierungsrat *Fischer,* Landwirtschaftsdirektor und Direktor des Gemeinde- und Armenwesens, übermittelte den Gruss des Kantons Schaffhausen. In seiner Ansprache wies er vor allem auf die besonderen Grenzverhältnisse des Kantons Schaffhausen und die sich daraus ergebenden Probleme hin.

Stadtpräsident *Bringolf* überbrachte in launigen Worten die Grüsse der Stadt Schaffhausen. Er gedachte des ersten Stadtpräsidenten, Johann Conrad *Fischers,* des Begründers der Georg *Fischer AG,* dem die Stadt 1952 ein Denkmal gesetzt hat. Grossem Gefallen begegneten die Darbietungen der Ballettschüler und -schülerinnen von Mme Kitty *Leclerc.* Zur Unterhaltung trug auch ein neuer Film der *Knorr Nährmittel AG* bei, der in origineller Weise die Werbung für die Rheinlandschaft des Kantons Schaffhausen mit derjenigen für die Knorr-Produkte verbindet. Der wohlgelungene Abend fand seinen Ausklang bei Tanz und angeregter Unterhaltung.

2. Sitzung – 2e séance

Samstag, den 6. September 1958

Am Samstagmorgen um 08.15 Uhr wurden die Kurzreferate fortgesetzt.

H. L. Schnetzer und *A. Hasler,* Eidg. Agrikulturchemische Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern:

„Harmonische" Düngung und Karotingehalt in grünen Pflanzen

Grüne Pflanzen, sei es direkt als Grünfutter oder in Form der Futter-«Konserven» Heu, Emd, Trockengras oder Silage, bilden die Ernährungsgrundlage der landwirtschaftlichen Nutztiere. Jahrzehntelange Forschung und praktische Erfahrung haben dem Landwirt Mittel und Wege aufgezeigt, die Ertragsleistungen von der Flächeneinheit allmählich zu steigern und somit die Futterproduktion auf der betriebseigenen Futterbasis erheblich zu verbessern. Die neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Fütterungslehre hat nun aber die wichtige Erkenntnis gebracht, dass mit der Produktion von Stärkeeinheiten allein den Ansprüchen unserer Hochleistungstiere nicht Genüge getan ist. Immer mehr tritt daher die Frage nach der *Qualität* der Futterpflanzen, d.h. nach ihrem Gehalt an lebenswichtigen Inhaltsstoffen, wie Vitaminen, essentiellen Aminosäuren, Spurenelementen usw., in den Vordergrund. Für Ertragshöchstleistungen ist zweifellos die Versorgung der Pflanzen mit hinlänglichen Mengen aller erforderlichen Mikro- und Makronährstoffe, insbesondere der Hauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, eine wesentliche Vorbedingung. Allgemein weniger geklärt ist hingegen die Wirkung der mit der Düngung zugeführten Nährstoffe auf die Biosynthese der mannigfaltigen Wirkstoffe der Pflanzen.

Schon seit längerer Zeit steht das Karotin im Blickpunkt vermehrten Interesses, weil es neben den Energielieferanten als wert*mit*bestimmender Qualitätsfaktor gilt und auch analytisch verhältnismässig leicht zu erfassen ist. Wegen seiner biologischen Bedeutung für Mensch und Tier war es naheliegend, dass die agrikulturchemische Forschung sehr bald daranging, die Voraussetzungen zu studieren, unter denen die Pflanzen zu vermehrter Karotinproduktion angeregt werden könnten. Ueberschaut man die Ergebnisse dieser Versuche, so ergibt sich zusammengefasst etwa folgendes in Bezug auf die Hauptnährstoffe:

Eine Stickstoffzufuhr in steigenden Mengen wirkt sich bei den meisten Pflanzen günstig auf die Karotinbildung aus [3][4][5]. Phosphorsäure und Kali lassen sich dagegen zur Erreichung von optimalen Karotinwerten nur in gewissen Grenzen steigern. Bei einem Ueberangebot an Kali treten Gehaltsdepressionen auf [4]. Phosphorsäure ist zwar für Karotinbestwerte erforderlich, führt aber bei Steigerung über ein bestimmtes Mass hinaus bei manchen Pflanzen zu einer annähernden Konstanz, bei anderen jedoch zu einer Senkung des Karotin-

gehaltes [1]). Höhere Phosphorsäuregaben haben z.B. bei Spinat keinen nachteiligen Einfluss auf die Karotinbildung (vgl. *Pfaff* l.c.). Nach zum Teil noch unveröffentlichten Vegetationsversuchen von *Hasler* und *Schnetzer* können diese Resultate grösstenteils auch bestätigt werden. Andrerseits wurde in den Versuchen deutlich, dass bei gesteigerter Phosphorsäurezufuhr der Karotingehalt von Knaulgras abnehmende Tendenz aufweist und insbesondere bei Rotklee zu einer signifikanten Senkung des absoluten Karotinspiegels führt, was in der folgenden Tabelle 1 sichtbar zum Ausdruck kommt [6]).

Tabelle 1

Phosphorsäurewirkung auf den Karotingehalt von Rotklee

Grunddüngung: N, K, Ca und B.

P_2O_5 g/Gefäss	Karotingehalt mg/100 g Tz	Trockensubstanz g/Gefäss
0	67,0 ± 5,3	3,8 ± 0,7
0,5	56,8 ± 3,0	14,6 ± 1,2
1,0	41,8 ± 2,6	29,9 ± 2,6
2,0	32,4 ± 1,3	47,6 ± 2,6

Demgegenüber ist aber die günstige Wirkung einer reichlichen Phosphorsäurezufuhr auf die Substanzproduktion bei Rotklee hervorzuheben, welche durch beträchtliche Ertragszunahmen (Spalte 3) unverkennbar wird.

Bei der Durchführung der erwähnten Versuche, die einen Einblick in die Wirkung der Nährstoffzufuhr auf das Karotinbildungsvermögen der Pflanzen gestatten sollten, wurde meist so vorgegangen, dass zu einer konstant gehaltenen Grunddüngung der jeweils zu prüfende Nährstoff-Faktor Stickstoff oder Phosphorsäure oder Kali in steigenden Mengen verabfolgt wurde. Diese Versuchsmethodik machte es nun aber unvermeidlich, dass das Gleichgewicht der Nährstoffe zwangsläufig stark gestört werden musste. Das so sich ergebende Missverhältnis in der Nährstoffzufuhr musste aber im Hinblick auf das zu erreichende Ziel, nämlich den Einfluss eines der Hauptnährstoffe auf die Karotinbildung im einzelnen zu studieren, bewusst in Kauf genommen werden. Man kann sich nun aber fragen, ob die einseitige Uebersteigerung eines Nährstoff-Faktors tatsächlich ein richtiges Bild von der Nährstoffwirkung auf die Karotinbildung wiederspiegelt. Nicht selten wird dann auch in diesem Zusammenhang die Meinung vertreten, dass ein «harmonisch» aufeinander abgestimmtes Nährstoffverhältnis die günstigste Voraussetzung für eine optimale Pflanzenentwicklung schaffe.

Der im folgenden zu besprechende Versuch möchte in orientierendem Sinne einen Einblick in die wechselseitige Funktion der drei Hauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali in ihrem Einfluss auf den Karotingehalt zu ver-

mitteln versuchen. Zu diesem Zweck wurde ein Vegetationsversuch mit Italienisch-Raygras und Berner Mattenplee angelegt. Diese beiden Pflanzenarten wurden deshalb gewählt, weil Gräser und Leguminosen wertvolle Bestandteile des Wiesenfutters darstellen. Bei dem Versuch lag das Hauptaugenmerk weniger auf den *absoluten* Dünger*mengen*, als vielmehr auf dem Verhältnis zu einander, also auf der *«Harmonie»* der Nährstoffe.

Versuchsanordnung:

Als Boden wurde ein schwach humoser sandiger Lehm von schwach saurer Reaktion verwendet. Er zeigte ein ziemlich starkes Düngebedürfnis für Phosphorsäure und Kali. Die Nährstoffe wurden bei Stickstoff in Form von Ammonsulfat, bei Phosphorsäure als Superphosphat und bei Kali als Kaliumsulfat gegeben. Jedes Verfahren wurde dreimal wiederholt. Um eine möglichst eindeutige Vergleichsbasis zu erhalten, wurden die Pflanzen im frischen Zustand gleich nach dem Schnitt analysiert und der Karotingehalt auf die Trockensubstanz umgerechnet. Die Nährstoffverteilung und die absoluten Düngermengen waren bei beiden Pflanzen gleich und sind im folgenden Düngerplan wiedergegeben.

Tabelle 2

Düngungsplan

Verhältnis	Absol. Menge in g pro Gefäss		
N P_2O_5 K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1 : 1 : 1	0,5	0,5	0,5
	1,0	1,0	1,0
	1,5	1,5	1,5
1 . 1 : 2	0,5	0,5	1,0
	1,0	1,0	2,0
	1,5	1,5	3,0
1 : 2 : 1	0,5	1,0	0,5
	1,0	2.0	1,0
	1.5	3,0	1,5
1 : 2 : 3	0,25	0,5	0,75
	0,5	1,0	1,5
	1,0	2,0	3,0

	Italienisches Raygras	Klee
Düngung und Einsaat	3. 4. 56	3. 4. 56
Ernte	11. 6. 56	2. 7. 56

(Mit Rücksicht auf seine schnellere Entwicklung wurde das italienische Raygras früher geerntet).

Karotin-Bestimmung

(modifizierte Methode von *Kuhn* und *Brockmann* [2]))

Die frischgeschnittenen Pflanzen werden möglichst fein vorzerkleinert, gut gemischt und 2,5 g genau eingewogen. Die abgewogene Menge wird in einem Mörser unter Zugabe von etwas Quarzsand portionsweise mit wenig Methanol sehr fein verrieben. Dann wird der methanolische Extrakt auf einer Glasfilternutsche (*Schott* und Gen., 11 G 3) abgesaugt und 2 mal mit Methanol nachgewaschen bis der Rückstand pigmentfrei geworden ist (benötigte Methanolmenge total etwa 50–70 ml). Die methanolische Farbstofflösung wird in einen zylindrischen Scheidetrichter übergeführt. Der scharf abgesaugte Pflanzenbrei wird nochmals in den Mörser zurückgegeben, portionsweise mit Petroläther (Sdp. 40–60° C; benötigte Menge total etwa 30–50 ml) verrieben, abgesaugt, nachgewaschen, die Petrolätherlösung mit der Methanollösung im Scheidetrichter vereinigt und kräftig geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die (untere) Methanolschicht abgelassen und beiseite gestellt (Lösung 1). Die im Scheidetrichter verbliebene Petrolätherschicht wird ohne zu schütteln mit etwa 50 ml Wasser (einspritzen durch eine Düse von oben her) gewaschen, nach Trennung der Phasen die wässerige Schicht in einem Becherglas aufgefangen (Lösung 2) und die Petrolätherschicht in einen Erlenmeyerkolben (200 ml) mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat gegeben. Die beiseite gestellte Methanollösung (1) wird ein zweites Mal mit Petroläther (etwa 10 ml) ausgeschüttelt, Methanol abgetrennt, Petroläther mit Wasser gewaschen (10 ml) und die wässerige Phase zu dem ersten Waschwasser (2) abgelassen. Methanollösung (1) und Waschwasserfraktionen werden vereinigt und noch einmal gemeinsam mit etwas Petroläther ausgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten (dauert einige Zeit) wird die wässerige Methanolphase verworfen, alle Petrolätherauszüge vereinigt und einige Zeit zum Trocknen im Dunkeln sich selbst überlassen. Es ist besonders darauf zu achten, dass alle Petrolätherfraktionen vollkommen methanolfrei gewaschen sind, da sonst bei der Chromatographie keine exakte Trennung der Pigmente erzielt wird.

Die grüne bis grüngelbe Petrolätherlösung wird an einer Säule aus einer Mischung von SEA SORB 43 und Celite Filterhilfsmittel «HYFLO SUPER CEL» (Mischungsverhältnis SEA SORB : HYFLO = 2 : 1) chromatographiert und mit einer Mischung von Petroläther/Aceton = 9 : 1 eluiert. Die Karotinlösung wird auf 100 ml aufgefüllt und in einem Photocolorimeter die Karotinkonzentration gemessen.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Grundsätzlich hat der Versuch folgendes ergeben: Italienisches Raygras und Rotklee haben in bezug auf Karotingehalt und Trockensubstanzproduktion bei genau gleicher Düngung verschieden reagiert. Beiden Pflanzen gemeinsam ist jedoch, dass bei den gewählten NPK-Verhältnissen durch Steigerung der absoluten Nährstoffmengen innerhalb jedes Verfahrens der Ertrag deutlich vermehrt wird. Weiterhin wird erneut erkennbar, dass für eine optimale Trockensubstanzproduktion bei Italienisch-Raygras der Stickstoff und bei Rotklee die Phosphorsäure den Ausschlag geben.

Tabelle 3

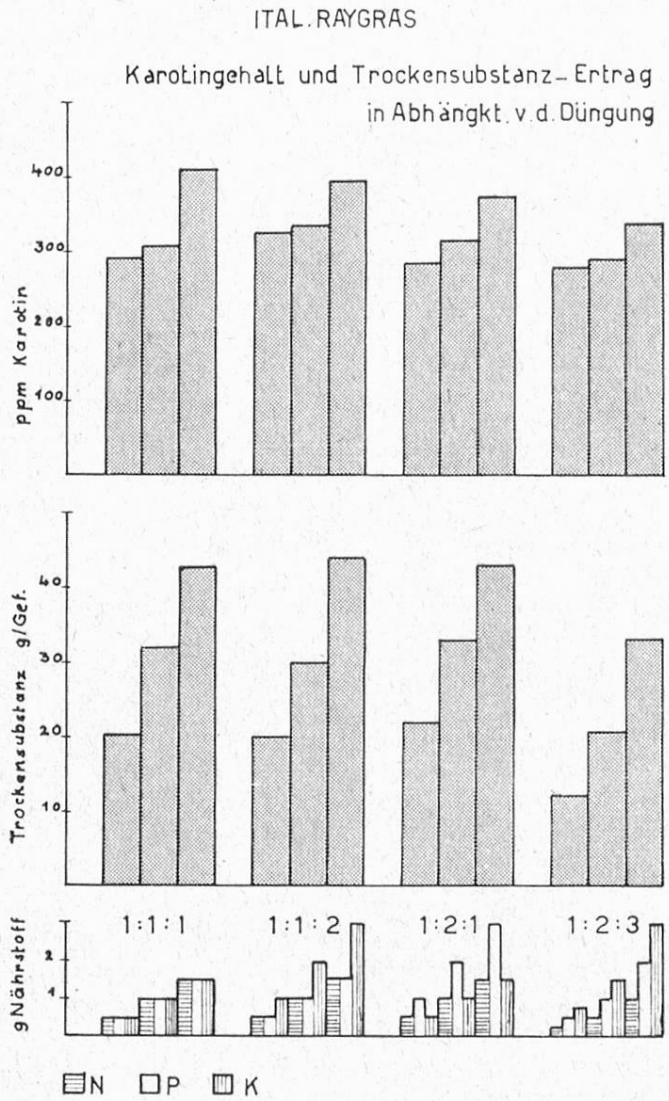
Einfluss verschiedener N : P : K - Verhältnisse auf Karotingehalt und Trockensubstanzertrag von Italienisch-Raygras und Rotklee (Berner Mattenklee)

Mittelwerte aus drei Einzelgefässen

Nährstoffverhältnis	Italienisch-Raygras		Rotklee	
	Karotingehalt mg/kg Tz	Trockensubstanzertrag g/Gefäss	Karotingehalt mg/kg Tz	Trockensubstanzertrag g/Gefäss
$N : P_2O_5 : K_2O$				
1 : 1 : 1				
0,5 0,5 0,5 g	291 ± 12	20,4 ± 0,2	355 ± 13	23.0 ± 0,8
1 1 1	306 ± 9	31,8 ± 1,2	406 ± 15	30,6 ± 1,8
1,5 1,5 1,5	410 ± 9	42,6 ± 0,8	325 ± 10	47,1 ± 1,4
1 : 1 : 2				
0,5 0,5 1 g	329 ± 4	19,7 ± 0,9	355 ± 4	19,7 ± 2,7
1 1 2	332 ± 15	30,3 ± 0,9	347 ± 12	26,8 ± 1,2
1,5 1,5 3	394 ± 8	44,1 ± 0,8	341 ± 17	45,0 ± 1,9
1 : 2 : 1				
0,5 1 0,5 g	284 ± 1	21,9 ± 2,0	356 ± 9	30,3 ± 1,2
1 2 1	316 ± 11	33,2 ± 2,8	350 ± 4	50,5 ± 2,1
1,5 3 1,5	375 ± 11	43,0 ± 1,0	300 ± 4	67,7 ± 1,3
1 : 2 : 3				
0,25 0,5 0,75 g	283 ± 8	12,4 ± 0,2	302 ± 12	21,1 ± 1,2
0,5 1 1,5	293 ± 4	21,0 ± 0,3	390 ± 18	30,6 ± 2,8
1 2 3	337 ± 14	33,1 ± 1,1	335 ± 16	58,2 ± 3,4

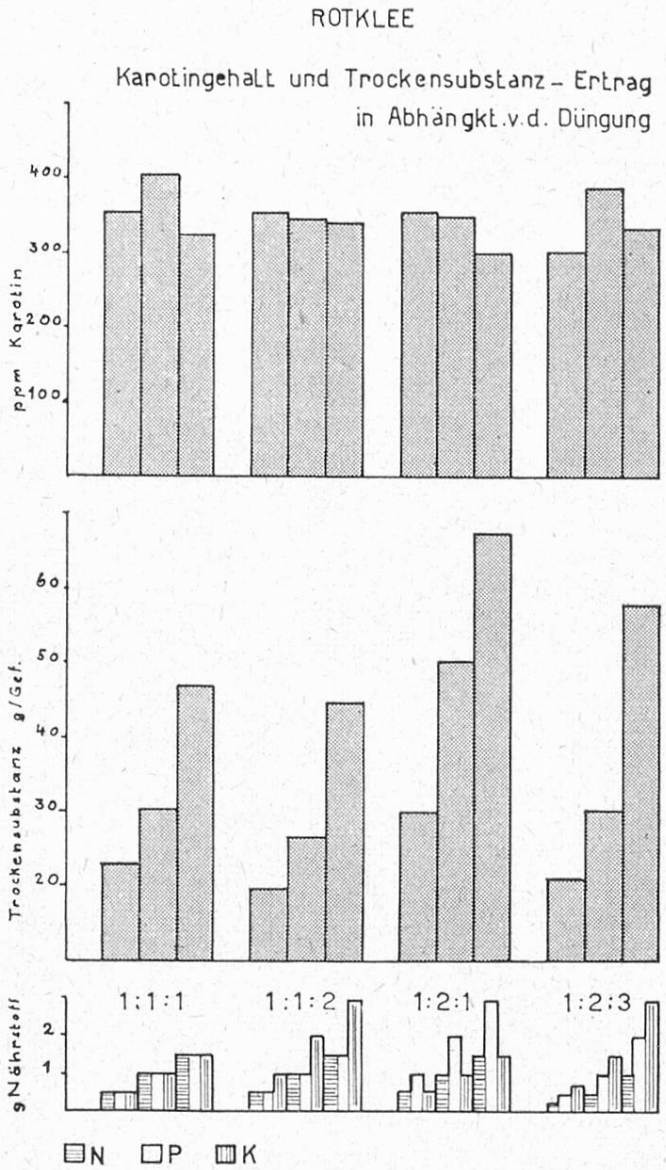
Zur Veranschaulichung dieser Tabelle wird auf die Graphiken 1 und 2 weiter unten verwiesen.

In bezug auf den Karotingehalt ist festzuhalten: Beim Italienisch-Raygras besteht eine deutliche Parallelität zwischen verabreichter Düngermenge und der Höhe des Karotingehaltes. Bei jedem der einzelnen NPK-Verhältnisse wird mit der grössten Stickstoffgabe der höchste Karotingehalt erreicht. Unabhängig von Düngerverhältnis zeigt es sich jedoch hier erneut, dass für die Höhe des Karotinspiegels weitgehend das Stickstoffangebot bestimmend ist. Wenn nämlich bei gleichbleibender Stickstoffmenge einmal das Kali und das andre Mal die Phosphorsäure verdoppelt werden, so ist im Karotingehalt praktisch kein Unterschied erkennbar. Das heisst m.a.W., dass eine Steigerung der Phosphorsäure- und Kaligaben ohne gleichzeitige Erhöhung der Stickstoffzufuhr bei italienischem Raygras keinen positiven Ausschlag im Karotingehalt bewirkt (Graphik 1).



Graphik 1

Es ist schon erwähnt worden, dass für Rotklee die Phosphorsäure ertragsstimulierend ist. Ein gleiches kann jedoch für die Karotinproduktion nicht konstatiert werden. Mit den höchsten Düngermengen sind hier keineswegs Karotinoptima zu erreichen. Steigerung der Phosphorsäurezufuhr vermag auch bei Klee, obwohl damit erhebliche Ertragszunahmen verbunden sind, das Karotinbildungsvermögen offensichtlich nicht anzuregen (Graphik 2).



Graphik 2

Zusammenfassung

Im ganzen betrachtet zeigt das Ergebnis dieses Gefässversuches einmal, dass auch bei einem «harmonischen» Nährstoffverhältnis Leguminosen und Gräser auf gleiche Düngermengen in ihrer Karotinproduktion verschieden ansprechen; zum andern ist es an sich überraschend, dass die Erkenntnisse aus den eingangs erwähnten Versuchen mit einseitig gesteigerten Nährstoff-Faktoren im grossen und ganzen bestätigt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass einem «harmonisch» abgestimmten Düngerverhältnis wohl doch nicht die entscheidende Bedeutung für eine optimale Pflanzenentwicklung zukommen kann, die man ihm oft einräumt; denn der Versuch zeigt erneut, dass für die Karotinsynthese im allgemeinen die Höhe des Stickstoffangebotes allein bestimmend ist und dass daneben dem Verhältnis von Phosphorsäure und Kali ein ziemlich breiter Spielraum bleibt, ohne dass die Höhe des Karotinspiegels dadurch wesentlich verändert wird. Das zeigt sich auch bei Rotklee, wo eine Stickstoffzufuhr durch Düngung ohnehin geringere Bedeutung hat, darin, dass der Karotingehalt bei allen vier Verfahren ziemlich ausgeglichen ist. Sobald jedoch durch erhöhte Phosphorsäuregaben starke Ertragszunahmen erreicht werden, wird im Karotingehalt eine abnehmende Tendenz spürbar.

Die hier kurz mitgeteilten Ergebnisse bringen erneut die Problematik des sehr komplexen Begriffes «harmonische Düngung» zum Ausdruck und lassen erkennen, wie schwierig es ist, ein «harmonisches» Nährstoffverhältnis anzugeben, das sowohl eine optimale Substanzproduktion und gleichzeitig auch den bestmöglichen Aufbau an lebenswichtigen Inhaltsstoffen in den verschiedenen Pflanzenarten gewährleistet. Anders ausgedrückt bedeutet das, und damit schliessen wir uns auch der Meinung von *Virtanen* [7]) und anderen an, dass eine zweckmässige Ernährung der Pflanzen wohl ein wesentlicher Faktor sein kann, dass aber letzlich für eine ausreichende Versorgung mit dem wichtigen Provitamin Karotin die richtige Erntezeit, die Konservierungsmethoden, sofern die Pflanzen nicht frisch verzehrt werden können, die Lagerungsbedingungen der «Konserven» und nicht zuletzt die Auswahl der Pflanzen selber, von weittragenderer Bedeutung sind als die Düngung.

Literatur

1) *E. Hofmann* und *E. Wolf*, Einfluss der Phosphorsäuredüngung auf Ertrag und Karotingehalt bei Futtergemenge; Die Phosphorsäure **13** (1953), 313.

2) *R. Kuhn* und *H. Brockmann*, Z. physiolog. Chem. **206**, 41-64 (1932).

3) *C. Pfaff* und *G. Pfützer*, Ueber den Einfluss der Ernährung auf den Karotin- und Ascorbinsäuregehalt verschiedener Gemüse- und Futterpflanzen; Angew. Chem. **50** (1937), 181.

4) *C. Pfaff*, *G. Pfützer* und *H. Roth*, Die Vitaminbildung der höheren Pflanze in Abhängigkeit von ihrer Ernährung; Landw. Forschg. **4** (1952), 105.

5) *K. Scharrer* und *R. Bürke*, Der Einfluss der Ernährung auf die Provitamin A- (Carotin-) Bildung in landw. Nutzpflanzen; Z. Pflanzenern. Düng. u. Bdk. **62** (1953), 244 ff.

6) *H. L. Schnetzer*, Der Einfluss der Düngung auf den Karotingehalt grüner Pflanzen; Schw. Landw. Z. **84**, (1956), 313.

7) *A. I. Virtanen*, Unsere Düngungsmassnahmen im Blickpunkt der modernen Ernährungsforschung; Agrochimica **1** (1957), 289.

H. Mohler, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel:

Die Bedeutung der Enzyme in der Lebensmittelindustrie

Einleitung

Die meisten bei Tieren und Pflanzen vorkommenden organischen Stoffe sind in isoliertem Zustand bei Zimmertemperatur beständig, oder sie verändern sich nur sehr langsam. Sobald sie mit der lebenden Substanz in Berührung kommen, werden sie aber mit grosser Geschwindigkeit umgesetzt, indem sie gespalten und schliesslich zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden, oder sie dienen als Bausteine für grössere Moleküle. Der lebende Organismus ist in seiner dissimilatorischen und assimilatorischen Tätigkeit ausserordentlich vielgestaltig. und er bringt es zustande, komplizierte Auf- und Abbaureaktionen bei einer Temperatur von nur etwa 37° C und normalem Druck in kurzer Zeit durchzuführen. Unsere heutige hochentwickelte Laboratoriumstechnik kann die bei solchen biologischen Vorgängen auftretenden Zwischenprodukte meist erst nach mühseliger Arbeit und in oft nur geringer Ausbeute herstellen. So ist die biologisch glatt verlaufene stufenweise Oxydation von Glucose zu CO_2 und H_2O oder nur zu CO_2 und Alkohol, unter Einhaltung der von der lebenden Substanz durchschrittenen Zwischenstufen, im Laboratorium nicht möglich. Im chemischen Experiment kann Glucose, wie jedes andere Kohlenhydrat, erst bei hoher Temperatur in CO_2 und H_2O übergeführt werden, ohne jedoch die Zwischenstufen dabei erfassen zu können. Bei 37° C findet die Oxydation von Glucose, auch in Gegenwart von reinem Sauerstoff, nicht statt, d.h. sie ist unmessbar klein *). Andererseits sind die biologischen Reaktionen einer bestimmten Substanz recht mannigfaltig. Je nach dem biologischen Agens, mit welchem Glucose in Kontakt gebracht wird, kann der Zucker in CO_2 und H_2O oder in Alkohol und CO_2 bzw. in Milchsäure oder in Essigsäure übergeführt werden.

Enzyme als Katalysatoren

Die Werkzeuge, mit denen die lebende Substanz diese auffallenden chemischen Leistungen vollbringt, sind bekanntlich die *Fermente*. Der seit altersher bekannte fermentative Vorgang ist die Gärung des Zuckers, und «Ferment» ist der ursprüngliche Name des Agens, das die alkoholische Gärung auslöst. Dass Hefe ein lebender Organismus ist, wurde erst später erkannt (*Cagniard de Latour* und *Schwann*). Für lösliche Fermente, die ausserhalb der Zelle, z.B. in Verdauungssäften, wirksam sind, hat *Kühne* den Namen *Enzym* eingeführt. Als

*) Diese Reaktionsträgheit organischer Moleküle in Gegenwart von Sauerstoff ist äusserst wichtig; ohne dies würden Kohlenstoffverbindungen überhaupt nicht existenzfähig sein und statt dessen Oxyde des Wasserstoffs, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in der Natur vorkommen.

dann *Buchner* zeigte, dass auch die alkoholische Gärung auf der Wirkung von Stoffen beruht, die von der Zelle abgetrennt werden können, erübrigte sich diese Unterscheidung. «Ferment» und «Enzym» sind heute synonym *). Sie finden sich überall im Organismus und spielen dort die Rolle von Katalysatoren. Die Wirksamkeit der Enzyme, besonders im kristallisierten Zustand, ist bisweilen sehr gross. Beispielsweise werden von einem einzigen Katalasemolekül mehr als zwei Millionen Wasserstoffperoxydmoleküle in der Minute zersetzt.

Nach der bekannten Definition *Ostwalds* ist die Katalyse die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes, der nicht in der Reaktionsgleichung auftritt. Nach dieser Definition ist es die Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch den Katalysator verändert wird, so dass die Reaktion auch ohne Katalysator verlaufen würde, jedoch nur sehr langsam. Dafür gibt die physikalische Chemie eine Reihe von Beispielen, insbesondere hydrolytische Spaltungen. Auf die Enzyme übertragen, ist jedoch die Definition von *Ostwald* zu eng, denn es gibt wichtige Stoffwechselvorgänge, die nur in Gegenwart bestimmter Enzyme stattfinden und in Abwesenheit des Enzyms unmöglich sind. Man muss also annehmen, dass die Bedingungen für den Reaktionsablauf erst durch das Enzym geschaffen werden. Da es sich um Gleichgewichtsvorgänge handelt, sind statt Abbau- auch Aufbaureaktionen möglich, und zwar mit dem gleichen Enzym.

Aktivierte Moleküle

Jedes chemische System reaktionsfähiger Stoffe strebt einem bestimmten Gleichgewichtszustand oder Endzustand zu, der auf Grund thermodynamischer Gesetze für ein gegebenes System berechnet werden kann. Man ordnet jedem Zustand eine bestimmte potentielle Energie zu. Ebenso wie ein Körper im Gravitationsfeld der Erde eine möglichst tiefe Lage, d.h. einen Zustand geringster potentieller Energie anstrebt, verändern sich auch chemische Systeme von selbst nur im Sinne abnehmender Energie.

Eine thermodynamisch mögliche Reaktion kann eintreten, sie muss es aber nicht. In der physikalischen Chemie wird gezeigt, dass nur solche Moleküle in Reaktion treten, die einen zusätzlichen Energiebetrag aufweisen, d.h. «aktiviert» sind. Diese Vorstellung geht bekanntlich auf *Arrhenius* bei seiner Untersuchung der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen zurück. Für den Geschwindigkeitskoeffizienten k erhält man den Ausdruck

$$k = Ae^{-\frac{RT}{\Delta E}}.$$

Darin ist ΔE der auf ein Grammol bezogene Energieüberschuss, der für den in

*) Es gibt jedoch Enzyme, die an das Plasmaeiweiss gebunden sind.

Frage stehenden Vorgang erforderlich ist *). Er heisst «Aktivierungsenergie»; wenn man ihn in Kalorien ausdrückt, auch Aktivierungswärme. Die Grösse A ist ziemlich temperaturunabhängig; man nennt sie auch Frequenzfaktor. Sie steht in Beziehung zur Stosszahl der Moleküle. Ihr Wert liegt in der Grössenordnung infraroter Frequenzen, die durch Schwingungen der Atome im Molekül hervorgerufen werden. Man sieht daher in der Aktivierungsenergie eine Schwingungsenergie. Die Aktivierungswärme kann von 10 bis 100 kcal/mol variieren. Werte über 100 kcal/mol sind selten, während Aktivierungswärmen von weniger als 10 kcal/mol bei Reaktionen auftreten, die so schnell verlaufen, dass sie nicht messend verfolgt werden können.

Die Anzahl der Zusammenstösse von beispielsweise Jodwasserstoffmolekülen liegt in der Grössenordnung 10^{28} pro cm^3 und pro sec, so dass, wenn alle Zusammenstösse zur Reaktion führen würden, mehr als ein explosionsartiger Zerfall eintreten müsste. Dass der Vorgang viel langsamer verläuft **), hängt damit zusammen, dass nur ein geringer Bruchteil der aufprallenden Moleküle eine genügende kinetische Energie besitzt, um getroffene Moleküle in den aktivierten Zustand zu bringen. Durch Temperatursteigerung wird die kinetische Energie erhöht, daher nimmt mit der Temperatur auch die Zahl der wirksamen Stösse und damit die Zahl der aktivierten Moleküle zu. Diese Tatsache erklärt die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Erwärmen eines Systems ***).

Auf Grund der geschilderten Tatsachen ist es zweckmässig, einen chemischen Vorgang statt durch

$$\text{Ausgangsstoffe} \rightarrow \text{Endprodukte}$$

durch

$$\text{Ausgangsstoffe} \xrightarrow[\text{langsam}]{} \text{aktivierte Moleküle} \xrightarrow[\text{schnell}]{} \text{Endprodukte}$$

darzustellen.

Um sich ein mechanisches Bild zu geben, denke man sich eine Kugel, die an einem Hang in einer Mulde liegt. Sie rollt solange nicht den Hang hinunter, als sie nicht über den Rand der Mulde gehoben worden ist. Die Lage der Kugel auf dem Rand der Mulde entspricht dem aktivierten Zustand, die Arbeit, die nötig ist, die Kugel auf den Rand zu heben, der Aktivierungsenergie ****). Die Verhältnisse sind in Fig. 1 für eine exotherme Reaktion schematisch dargestellt.

---

*) Für das einzelne Molekül ist ΔE um den Faktor $1/N_L$ (N_L = Avogadrosche Zahl = $6{,}023 \cdot 10^{23}$) kleiner. An Stelle von R tritt R/N_L = Boltzmannsche Konstante.

**) Von allen stattfindenden Zusammenstössen führt nur der Bruchteil $5 \cdot 10^{-18}$ zum Erfolg (Temperatur: 283° C, Konzentration: 1 mol pro 22,4 l).

***) Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt auf das Zwei- bis Dreifache, wenn die Temperatur um 10° C erhöht wird.

****) Die Höhe des Muldenrandes ist vergleichbar mit einem Bergpass, der zwei Täler von verschiedener Meereshöhe trennt. Zwischen der Reaktionswärme einer chemischen Reaktion und ihrer Aktivierungsenergie besteht aber nicht mehr Zusammenhang wie zwischen der Niveaudifferenz der beiden Täler und dem sie trennenden Bergpass (*Hinshelwood*).

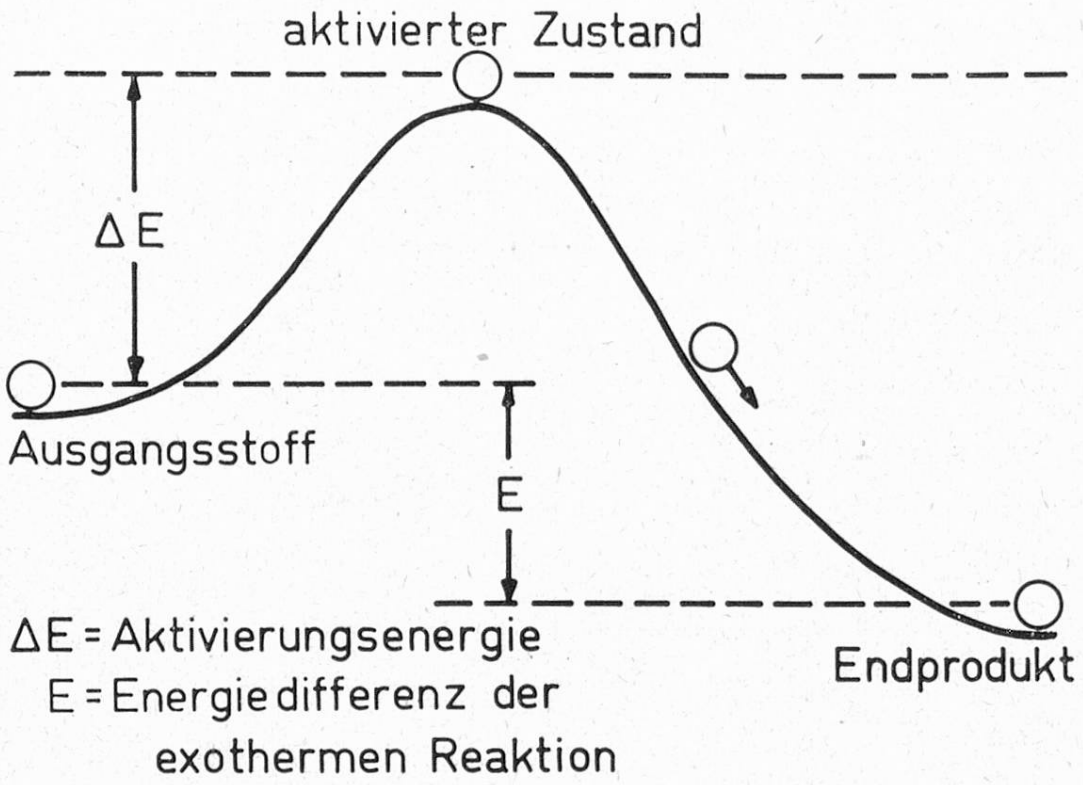


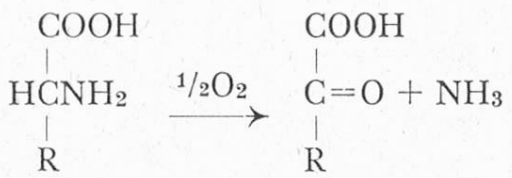
Fig. 1
Verlauf einer exothermen Reaktion

Die Wirkung der Katalysatoren beruht nun darauf, dass sie sich mit den Substratmolekülen *) verbinden und dadurch deren Aktivierungsenergie verkleinern. Die Schwingungsfrequenz wird durch die Vergrösserung des Gesamtkomplexes herabgesetzt. Während ohne Katalysator aktivierte Zustände nur durch sehr heftige Stösse entstehen, die hohe Temperaturen voraussetzen, genügen durch die Verbindung von Katalysator mit Substrat zur Auslösung der Reaktion schon Stösse viel geringerer Energie, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur auftreten.

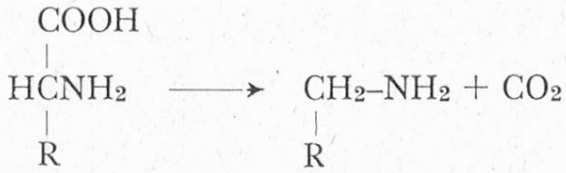
*) Als Substrat bezeichnet man den Stoff, der in Gegenwart eines Enzyms umgesetzt wird.

Spezifität der Enzyme

Die Aktivierung führt zur Lockerung chemischer Bindungen. Erfolgt die Aktivierung durch Temperaturerhöhung, so ist sie nicht spezifisch. Sie führt zur Lockerung derjenigen Bindungen, die unter den gegebenen Bedingungen beeinflussbar sind. Die Aktivierung durch Enzyme ist dagegen spezifisch. Denn ein bestimmtes Enzym wirkt nur auf bestimmte Bindungen der Substratmoleküle. Wenn z.B. eine α-Aminosäure mit Aminosäureoxydase reagiert, so wird die Aminogruppe als Ammoniak abgespalten, und es entsteht die entsprechende α-Ketosäure (I). Ist jedoch das Enzym eine Decarboxylase, so wird die Carboxylgruppe abgespalten, und es entsteht das um ein C-Atom ärmere Amin (II):



(I)



(II)

Nachdem es gelungen ist, verschiedene Enzyme in kristallinem Zustand zu erhalten (z.B. Urease und verschiedene Verdauungsenzyme) und alle diese Stoffe Proteine sind, nimmt man heute allgemein an, dass allen Enzymen Eiweisscharakter zukommt und sie daher hitzeempfindlich sind. Die chemische Reaktionsbereitschaft der Enzyme hängt von relativ niedrig molekularen Verbindungen nicht eiweissartiger Natur ab, die man als prosthetische Gruppen oder als Coenzyme bezeichnet, im Gegensatz zum Enzymprotein, das man Apoenzym nennt. Die Verbindung beider ist ein «Proteid». Isoliertes Coenzym und isoliertes Apoenzym sind unwirksam, erst die Vereinigung beider gibt das wirksame Enzym, das Holoenzym *):

Prosthetische Gruppe	Protein	Proteid
Coenzym	Apoenzym	Holoenzym

Bei bestimmten Enzymen (z.B. Pepsin und Trypsin) ist es bis jetzt nicht gelungen, eine prosthetische Gruppe festzustellen.

*) Es gibt noch andere Unterscheidungen, jedoch wird heute die erwähnte, von *H. v. Euler* stammende am meisten gebraucht.

Die Spezifität der Enzyme, d.h. ihre Eigenschaft, nur ganz bestimmte Substrate anzugreifen, ist so gross, dass z.B. die Konfigurationsänderung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms genügt, um das Substrat unangreifbar zu machen. Glucose ist z.B. auch Substrat für das Enzym Hexokinase. Wenn nun in 3-Stellung der Glucose eine Methylgruppe eingeführt wird, so ist dieses Produkt bereits zu gross und nicht mehr Substrat. In anderen Fällen genügt die Substitution einer Methylgruppe durch eine Aethylgruppe, um die Enzymreaktion zu verhindern. Diese und andere Beobachtungen führten dazu, das Enzym mit einem Schlüssel zu vergleichen, der nur zu einem bestimmten Schloss (Substrat) passt (*E. Fischer*). Man ging sogar so weit, den komplizierter gebauten Bart mit dem Coenzym, der Wirkgruppe, den Griff dagegen mit dem Enzymeiweiss in Parallele zu stellen (Fig. 2). Dabei wird allerdings nicht berücksichtigt, dass auch letzterem für die Auslösung der Enzymreaktion spezifische Funktionen zukommen und er nicht die untergeordnete Rolle eines Schlüsselgriffes spielt. Man vergleicht das Enzym auch mit einer Art Gussform (template), in die das Substrat passen muss, damit die Enzymreaktion eintreten kann. In der «polyaffinity» Theorie wird eine mehrfache Ausrichtung von Enzymgruppen gegen Gruppen des Substrats angenommen.

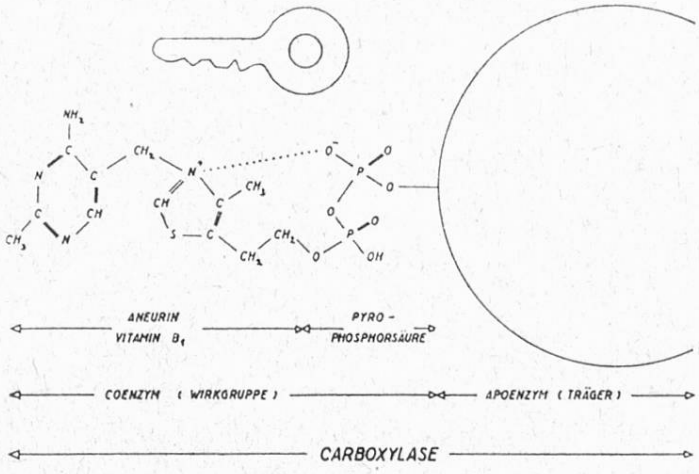


Fig. 2
Carboxylase. Zum Vergleich ein Schlüssel. Nach *Frey-Wissling*

Ein schwacher Punkt dieser Theorie ist die Tatsache, dass zu kleine Verbindungen wohl in die Gussform passen, aber trotzdem nicht reagieren. Phosphotransacetylase reagiert z.B. mit der Acetyl-, Propyl- und Butylgruppe, nicht aber mit der ähnlichen, aber kleineren Formylgruppe. Hier setzt *Koshlands* Theorie der induzierten Passung («induced fit») ein. Statt der Form eines vollkommenen Negativs des Substrates ordnet *Koshland* dem Enzym die Struktur eines beweglichen Makromoleküls zu. Nähert sich das Substrat dem Enzym, so werden dessen aktive Gruppen durch korrespondierende Gruppen des Substrats derart orientiert, dass eine zum Substrat komplementäre Form entsteht. Beim

richtigen Substrat ist die katalysierende Gruppe des Enzyms dort, wo sie eine chemische Bindung im Substrat derart beeinflussen kann, dass die gewünschte Reaktion stattfindet (Fig. 3, oberes Bild). Fehlt im Substrat eine anziehende

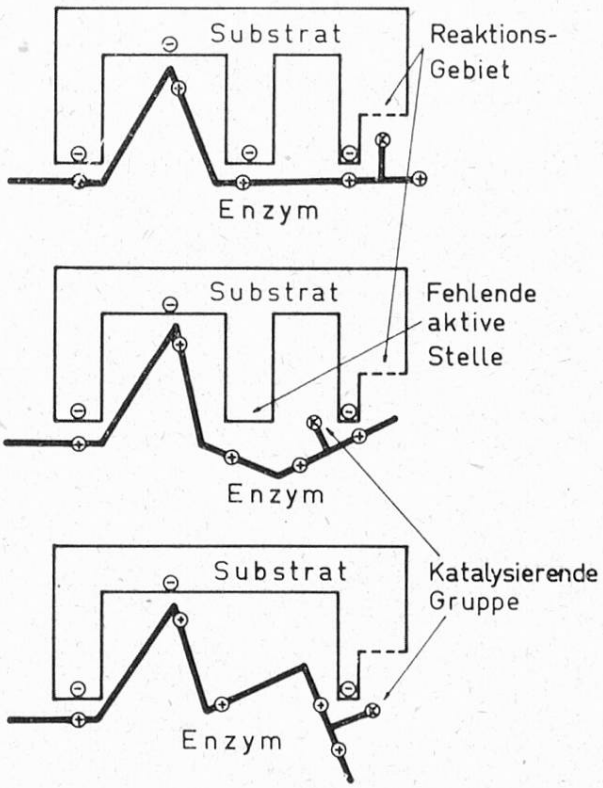


Fig. 3
Schema zur «induzierten Passung». Nach *Koshland*

Gruppe, dann ist eine Bindung des Enzyms nicht fixiert und die katalysierende Gruppe erhält nicht die richtige Lage zur reaktionsfähigen Seite des Substrats (Fig. 3, mittleres Bild). Gleiches tritt ein, wenn eine zur Reaktion befähigte Gruppe des Enzyms sich nicht betätigen kann (Fig. 3, unteres Bild). Dem Enzym nicht entsprechende kleinere Moleküle können oberflächlich absorbiert werden, eine Reaktion findet aber wegen der unrichtigen Lage der katalytischen Gruppe nicht statt. Ein abschliessendes Urteil über diese Theorie ist erst nach Vorliegen weiterer Experimente (Tracer-Methode) möglich.

Beziehungen zu Viren, Genen und Krebs

Die Bedeutung der Enzyme für unsere Ernährung und unser Leben überhaupt kann heute nur angenähert überblickt werden. Bevor wir auf das eigentliche Thema eintreten, sei auf einige neuere Forschungsrichtungen hingewiesen *). So zeigen die Arbeiten von *H. Fischer*, dass Arzneistoffwirkungen ohne

*) Dass Enzyme für die richtige Verdauung unerlässlich sind, sich an Hormonsynthesen und an Vitaminwirkungen beteiligen, ist allgemein bekannt.

die Einbeziehung von Enzymen mit spezifischen prosthetischen Gruppen nicht erklärt werden können. Ferner ist sicher gestellt, dass die Erbfaktoren oder Gene ihre Wirksamkeit über spezifische Fermente entfalten. Zwischen Genen und Viren besteht ebenfalls eine Beziehung. Viren haben die Fähigkeit, sich zu vermehren und zu mutieren. Das Tabakmosaikvirus ist ein kristallisierbares Nucleoproteid, das sich ebenfalls vermehren und mutieren kann. Ein Nucleoproteid ist aber eine chemische Verbindung, die hier lebend ist. Damit ist der Unterschied zwischen lebenden und leblosen Dingen gefallen; zudem wurde festgestellt, dass einige Viren kleiner sind als gewisse Eiweissmoleküle *). Heute wissen wir, dass die Lücke zwischen den Molekülen des Chemikers und den Organismen der Biologen von den Viren ausgefüllt wird. Die Tatsache, dass Viren in Zellen für Generationen verharren können, gibt, wie *Stanley* an der 7. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau am 2. Juli 1957 ausführte, Veranlassung, die Verwandtschaft zwischen Viren und Genen zu erwägen. Gene zeigen die Grösse eines mittleren Virus.

Andererseits mehren sich die experimentellen Befunde, dass Krebs und Viren ursächlich zusammenhängen. Es ist nach *Stanley* möglich, dass Gene als Viren und Viren als Gene in Erscheinung treten und Viren Krebs verursachen, je nach den äusseren Bedingungen. Experimente weisen darauf hin, dass Viren, Gene und Krebs direkt von der Struktur der Nucleinsäuren abhängig sind. Nucleinsäure ist eine prosthetische Gruppe, die, in den erwähnten Körpern, analog einem Enzym, mit einem Protein verbunden ist.

Nucleinsäuren sind Stoffe von hohem Molekulargewicht. Sie entstehen durch Zusammenlagerung von Nucleotiden (Base-Kohlehydrat-Phosphorsäure), wobei der Phosphorsäurerest des einen Nucleotids esterartig an eine Hydroxydgruppe im Kohlenhydrat des folgenden Nucleotids gebunden wird (*Todd*). Beispielsweise scheinen die Desoxyribosenucleinsäuren aus langen Ketten von Mononucleotiden zu bestehen:

```
              O                    O                    O
              ||                   ||                   ||
... —O—P—O—Pentose—O—P—O—Pentose—0—P—O— ...
              |                    |        |           |
              OH      Base         OH       Base        OH
```

(Base = Purin- oder Pyrimidinkörper)

Die Enzyme teilt man nach den Substraten ein **), die sie angreifen. Danach unterscheidet man zwei grosse Gruppen: Die erste umfasst die Hydrolasen, welche Hydrolysen, d.h. Spaltungen unter Aufnahme von Wasser beschleunigen. Hieher gehören die Kohlenhydrate, Fette und Eiweiss spaltenden Enzyme. Die

*) Es gibt auch Viren mit zellartiger Struktur.

**) Der Name des Enzyms wird in der Regel von seinem Substrat abgeleitet, indem man dem Namen des Substrates das Suffix «-ase» gibt.

zweite Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, dass chemische Bindungen ohne Mitwirkung von Wasser gespalten werden. Diese Enzyme nennt man «Desmolasen». Sie bewirken den oxydativen Abbau, bei welchem beträchtliche Energien frei werden. Hydrolytische Spaltungen sind weniger tiefgreifend und liefern nur wenig Energie. Zu den Hydrolasen zählt man auch die Phosphorylasen, deren Aktivität nicht an die Gegenwart von Wasser, sondern von Phosphorsäure gebunden ist. Es ist aber nicht zu verkennen, dass die Einteilung in zwei Hauptgruppen nur als erste Orientierung über die vielgestaltigen Enzymwirkungen dienen kann und eine streng wissenschaftliche Klassifizierung der Enzyme heute noch fehlt. Auf die Vorschläge von *Hoffmann-Ostenhof* kann hier lediglich hingewiesen werden.

Unerwünschte Enzymwirkungen

Enzyme sind teils ausserhalb der lebenden Zelle wirksam (Lyoenzyme), teils sind sie, wie wir gesehen haben, an das Plasmaeiweiss gebunden. Die Wirkung dieser Enzyme (Desmoenzyme) hört mit dem Absterben der Zelle nicht auf, denn sie bauen dann ihren eigenen Zelleib ab, so dass er zerfällt und in Lösung geht. Diese sog. Autolyse tritt bei allen Geweben auf, die keine Hitzebehandlung erfahren haben. Dem inneren Abbau geht eine äussere Einwirkung durch Mikroorganismen voraus. Die autolytischen Vorgänge, die zur Bildung von Kohlensäure und Wasser führen, sind nicht an die Gegenwart von Wasser gebunden, Desmolasen sind daher auch in trockenen Geweben wirksam. Das durch die Autolyse von Geweben entstehende Wasser ermöglicht eine Aktivität vorhandener, ohne Wasser unwirksamer Hydrolasen, die schliesslich das Zellgewebe verflüssigen. Autolyse und anschliessende Hydrolyse führen, z.T. kombiniert mit anderen enzymatischen Vorgängen, zur Wertverminderung und Verderbnis des Produktes.

Fleisch und Fische fallen hauptsächlich der zersetzenden Wirkung der Proteasen, Lipasen und Nucleasen anheim. Daneben wirken z.T. auch die Enzyme des Kohlenhydratabbaus. Oxydasen bewirken z.B. die Verfärbung des Fischfleisches nach Bräunlich-Rosa. Das Eiklar wird durch das ihm eigene Trypsin verflüssigt. Im Dotter finden sich neben Proteasen fett-, kohlenhydrat- und esterspaltende Enzyme. Fette werden seifig, talgig und ranzig, woran neben rein chemischen Vorgängen fettverseifende und -oxydierende Enzyme (Lipasen und Lipoxydasen) beteiligt sind, die z.T. aus dem Fett selbst, z.T. aus Schimmelpilzen und Bakterien stammen. Mahlprodukte erleiden bei längerem Aufbewahren geschmackliche Veränderungen durch Enzyme, welche aus den Aleuron- und Keimlingszellen stammen, wie Lipasen, Phosphatasen, Peroxydasen und Lipoxydasen. In Obst und Gemüse können z.B. durch stärke- und eiweisspaltende Enzyme und durch Veratmung des Zuckers Verluste an Nährwert eintreten, durch pektinspaltende Enzyme (Pektinasen und Pektase) kann das Gefüge erschlaffen, und durch die Aktivität der Oxydasen können Farb- und Geschmacksveränderungen eintreten (*B. Hottenroth*).

Um diese unerwünschten Vorgänge zu verhindern, werden die in Lebensmitteln vorhandenen Enzyme inaktiviert oder sogar abgetötet, sei es durch Hitze oder Kälte oder chemische Einwirkungen oder durch Wasserentzug. In der dadurch erreichten Stabilisierung der Lebensmittel sah die Lebensmitteltechnologie lange Zeit ihre Hauptaufgabe.

Erwünschte Enzymwirkungen

In neuerer Zeit zeichnet sich eine andere Richtung ab, die ihre Aufgabe nicht mehr in der wahllosen Zerstörung der Enzyme in Lebensmitteln, sondern in der isolierten Hemmung der zum Verderben dieser Produkte führenden Enzyme sieht, im übrigen aber bestrebt ist, Enzyme nach Möglichkeit in ihren Dienst zu stellen. Dabei soll hier nicht die Gewinnung und Zubereitung von Brot, Käse, Essig, alkoholischen Getränken und anderen Lebensmitteln, die der Mensch schon früh unbewusst mit Hilfe enzymatischer Vorgänge vornahm, behandelt werden, sondern die Anwendung von Mikroorganismen mit bekannten enzymatischen Eigenschaften oder von industriell erzeugten Enzympräparaten. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wir greifen im folgenden drei Beispiele heraus, nämlich die enzymatische Synthese der L-Glutaminsäure, die enzymatische Analyse dieser Säure und drittens die enzymatische Aromabildung in Lebensmitteln.

Enzymatische Synthesen

Wirtschaftlich bedeutungsvolle enzymatische Synthesen auf dem Gebiet der Lebensmittel sind die Darstellung von L-Lysin und L-Glutaminsäure *) Durch L-Lysin kann der Nährwert von beispielsweise Broteiweiss erheblich verbessert werden. Die chemische Synthese, für die es zahlreiche Methoden gibt, liefert stets das Razemat. Die Spaltung wird häufig mit Hilfe der L-Glutaminsäure durchgeführt. Diese Razematzerlegung wird überflüssig durch ein Verfahren der Firma *Chas. Pfizer,* USA, bei dem auf fermentativem Wege Diaminopimelinsäure hergestellt wird, die dann durch Aerobacter aerogenes zu L-Lysin decarboxyliert wird.

Die Verwendung der L-Glutaminsäure in der Lebensmittelindustrie hat heute beträchtliche Ausmasse erreicht. Nach amerikanischen Angaben werden gegenwärtig etwa 20 Millionen Pfund (lb) jährlich produziert. Die Herstellung erfolgt üblicherweise durch Isolierung der natürlich vorkommenden L-Glutaminsäure aus Weizen- oder Maiskleber, Soyaeiweiss oder entzuckerter Melasse. Der stän-

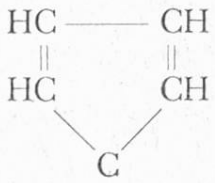
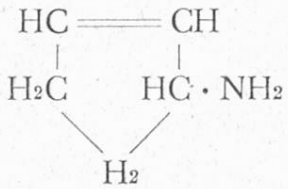
*) Theoretisch sollte es möglich sein, jede Aminosäure auf mikrobiologischem bzw. enzymatischem Wege herzustellen.

Tabelle 1

Uebersicht industrieller Enzympräparate

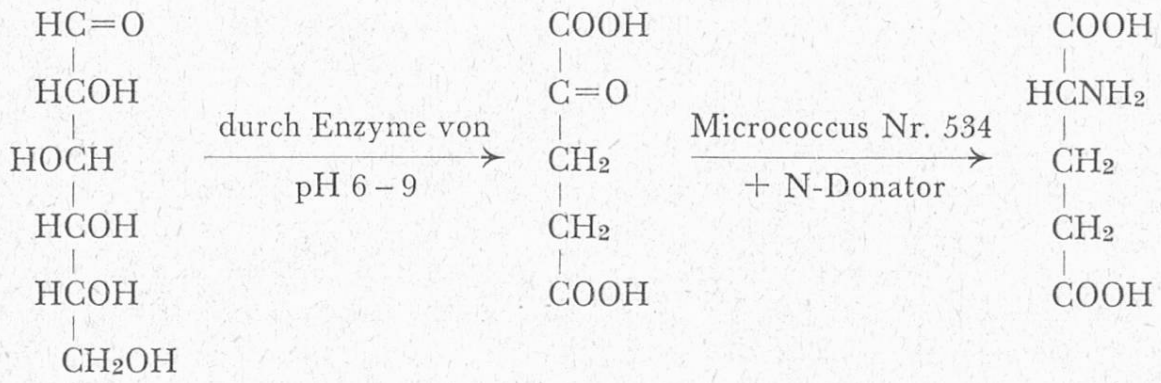
Bezeichnung	Wirkungsweise	Verwendung in
Hydrolytische Enzyme (wirken in vivo meistens ausserhalb der Zelle)		
Amylasen (aus Bakterien, Pilzen, Tieren oder Pflanzen)	Hydrolysieren Stärke in unterschiedlichem Ausmass. Einige bauen nur bis zu Dextrinen ab, andere verzuckern. Vielfache Unterschiede, z.B. in Hitzebeständigkeit, pH-Optimum usw.	Brauerei; Brennerei; Bäckerei; Klebstoff-, Papier- und Textilindustrie
Proteasen (aus Bakterien, Pilzen, Tieren oder Pflanzen)	Hydrolysieren Proteine in unterschiedlichem Ausmass. Teilweise spezifisch für bestimmte Peptidbindungen. Unterschiede in Hitzebeständigkeit, pH-Optimum usw.	Gerberei, Bäckerei, Milch- und anderen Lebensmittelindustrien, Würzeherstellung, Fischleberöl; Kältestabilisierung von Bier, Weichmachung von Fleisch
Pektinasen (aus Pilzen)	Hydrolysieren Pektin. Können Methylgruppen abspalten und Polygalakturonsäurebindungen hydrolysieren.	Fruchtsaft- und Weinbereitung
Lipasen (aus Pilzen und Tieren)	Hydrolysieren Fette. Die Geschwindigkeit ist abhängig von der Zusammensetzung der Glyzeride.	Käseherstellung
Nichthydrolytische Enzyme (wirken in vivo meistens innerhalb der Zelle)		
Glukose-Oxydase (aus Schimmelpilzen)	Oxydiert ausschliesslich Glukose in Gegenwart von Sauerstoff zu Glukonsäure.	Aromenstabilisierung; zusammen mit Katalase zur Sauerstoffentfernung in Kleinpackungen; zur Stabilisierung von Trockenei
Katalase (aus Schimmelpilzen und Tieren)	Zerlegt Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff.	Lebensmittelkonservierung, besonders bei Milchprodukten; ausserdem zusammen mit Glukoseoxydase (siehe oben)
Lipoxydase (aus Pflanzen)	Katalysiert die Autoxydation von ungesättigten Fetten. Durch Bildung von Peroxyden kann in Sekundärreaktion Carotin oxydiert werden.	Bleichen von Brot

dig wachsende Bedarf hat die Entwicklung geeigneter chemischer Synthesen veranlasst. Der Firma *Du Pont* wurde das folgende mehrstufige Verfahren patentiert:

Verfahrensschritt	*Substanz*
1. Das Cracken von Petroleum oder Teer liefert handelsübliches Dicyclopentadien, das durch Hitze depolymerisiert wird.	 Cyclopentadien
2. Umsatz mit HCl	3-Chlor-cyclopenten
3. Umsatz mit NH_3	 3-Amino-cyclopenten
4. Schutz der Aminogruppe	z.B. N-(3-cyclopentyl-)phtalamid
5. Oxydation mit HNO_3	Maskierte DL-Glutaminsäure
6. Hydrolyse	DL-Glutaminsäure

Das als Endprodukt anfallende Razamat, die DL-Glutaminsäure lässt sich mit einer optisch aktiven Base in üblicher Weise in die beiden Antipoden trennen *).

Auch diese Synthese kann durch einen enzymatischen Prozess überflüssig werden. Ein geeigneter Mikroorganismus wurde in Japan gefunden. Ohne Isolierung von Zwischenprodukten werden vergärbare Zucker jeder Art in Gegenwart von Ammoniumsalzen zu L-Glutaminsäure umgesetzt bei einer Ausbeute von 20 bis 30 %. Ueber den enzymatisch gesteuerten Reaktionsablauf ist bekannt, dass er mindestens in zwei Stufen zerfällt:



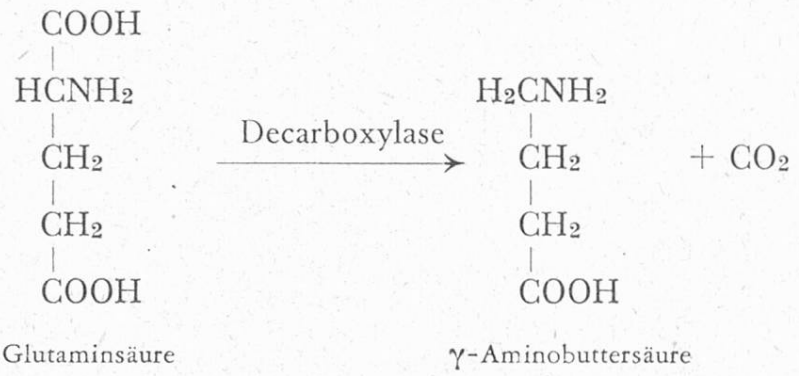
D-Glucose — α-Ketoglutarsäure — L-Glutaminsäure

*) Es ist auch Trennung durch fraktionierte Kristallisation möglich.

Enzymatische Analyse

Auf Grund ihrer hohen Spezifität zieht man Enzyme auch zur Analyse von Naturprodukten heran. Ein bekanntes Beispiel ist die Prüfung auf Phosphatase der Milch zur Feststellung des Ausmasses der Pasteurisierung. Als weiteres Beispiel sei die L-Glutaminsäure erwähnt.

L-Glutaminsäure kann chemisch, optisch, papierelektrophoretisch oder enzymatisch durch die dieser Säure entsprechende Decarboxylase auf Grund folgender Reaktion bestimmt werden:



Aus 1 mol L-Glutaminsäure wird 1 mol CO_2 gebildet, so dass aus der Menge CO_2 die Glutaminsäurekonzentration berechnet werden kann. Die Decarboxylase wird von Bakterien (Escherichia coli) und höheren Pflanzen (z.B. schwarzer Winterrettich) gebildet. Die Kohlensäure wird in einer *Warburg*-Apparatur manometrisch gemessen und auf L-Glutaminsäure umgerechnet. Die Methode ist einfach, rasch ausführbar und genau. Sie eignet sich für die Bestimmung der L-Glutaminsäure in Eiweisshydrolysaten, Nahrungsmitteln und Razematen.

Aromabildende Enzyme

Jeder Teil unseres Verdauungstraktus reagiert auf bestimmte Speisen und ihre Reize. Warum das so ist, lässt sich wissenschaftlich nicht genau erklären. «Das Tier frisst, der Mensch isst, der Kulturmensch speist.» Je differenzierter ein Mensch, um so differenzierter reagiert sein Verdauungstraktus. Man schmückt den Tisch mit Blumen, garniert Speisen farbig, weil schon das Sehen der Speisen den Appetit anregt, d.h. Speichel- und Magendrüsen zur Sekretion veranlasst. In gleicher Weise wirkt der Geruch der Speisen. Je stärker der Appetit durch die psychischen Eindrücke angeregt wird, desto reichlicher ist die Sekretion der Verdauungssäfte. Wenn auch die heutige Generation ein gesteigertes Verlangen nach vorbereiteten Nahrungsmitteln mit nur geringer Kochzeit zeigt, so ist es andererseits das Bestreben der modernen Lebensmittelindustrie, dieses Ziel durch schonende Vorbehandlung der Rohprodukte zu erreichen und die Aromastoffe weitgehend zu erhalten und sogar zu entwickeln.

In den Vereinigten Staaten ist vor allem die Armee, als grösster Lebensmittelverbraucher, an diesen Problemen interessiert, und sie verfügt über eigene

Forschungsinstitute, die in letzter Zeit in Verbindung mit anderen Forschungszentren interessante Ergebnisse erzielten, worüber zum Schluss referiert werden soll.

Im amerikanischen Sprachgebrauch spielt in diesem Zusammenhang der Begriff «flavor», der die Begriffe «odor-flavor» und «taste-flavor» umfasst, eine grosse Rolle. Sie lassen sich, wenn auch nicht sehr treffend, durch «Aroma», «Geruchs-Aroma» und «Geschmacks-Aroma» übersetzen. Daneben kennt man den Begriff «off-flavor», worunter man ein Aroma versteht, das in einem bestimmten Lebensmittel normalerweise nicht auftritt, wohl aber in anderen Lebensmitteln als normaler Bestandteil erscheinen kann.

Die charakteristischen Aromastoffe von frischen Früchten und Gemüsen sowie von anderen frischen tierischen oder pflanzlichen Produkten werden durch Stoffwechselprozesse erzeugt. Es wird angenommen, dass die Aromastoffe aus anderen chemischen Substanzen gebildet werden, die man Aroma-Vorläufer (flavor precursors) genannt hat. Diese Substanzen sind wieder aus anderen Stoffen (pre-precursors) gebildet worden, so dass man sich eine Kette von Reaktionen vorstellen kann, die mit Kohlendioxyd, Sonnenlicht, Wasser und Mineralstoffen beginnt. Diese chemischen Reaktionen werden durch Enzyme ermöglicht. Oft sind sie sehr spezifisch für einzelne Reaktionen der ganzen Kette, durch welche ein Aroma-Vorläufer aufgebaut und in einen Aromastoff übergeführt wird. Das gesamte Aroma eines Lebensmittels setzt sich meist aus mehreren Aromastoffen zusammen, von denen jeder für seine Biosynthese einen besonderen Aroma-Vorläufer und ein besonderes Enzymsystem benötigt.

Die amerikanische Forschergruppe (*Hasselstrom, Stahl, Hewitt, Mackay, Königsbacher* u.a.) hat Enzyme, welche Aroma-Vorläufer in Aromastoffe umwandeln, als «aromatisierende» Enzyme («flavorese») bezeichnet. Dadurch soll angezeigt werden, dass diese Enzyme die Bildung von Aromastoffen katalysieren, während üblicherweise die Bezeichnung der Enzyme auf das Substrat hinweist. Ausser den aromatisierenden Enzymen muss es in frischen Lebensmitteln auch Enzyme geben, welche die Bildung der Aroma-Vorläufer katalysieren, die ihrerseits einen Vorläufer besitzen, der ebenfalls enzymatisch gebildet wird. Biologisch verwandtes Material besitzt auch ähnliche Enzymsysteme. So entwickelte sich das Aroma getrockneter Brunnenkresse in Wasser nach Zusatz eines aus Senfsamen gewonnenen Enzyms in wenigen Minuten. Beide Pflanzen gehören zur Familie der Kreuzblütler. Auch bei Kohl und anderem pflanzlichem Material war es möglich, das Aroma in analoger Weise zu entwickeln. Das passende Enzym ist von Fall zu Fall herauszufinden und aus dem betreffenden frischen oder verwandelten Material zu gewinnen.

Schema zur Illustration des Überdauerns der Aroma-Ausgangsprodukte und deren Vorläufer bei den üblichen Wärmebehandlungen.

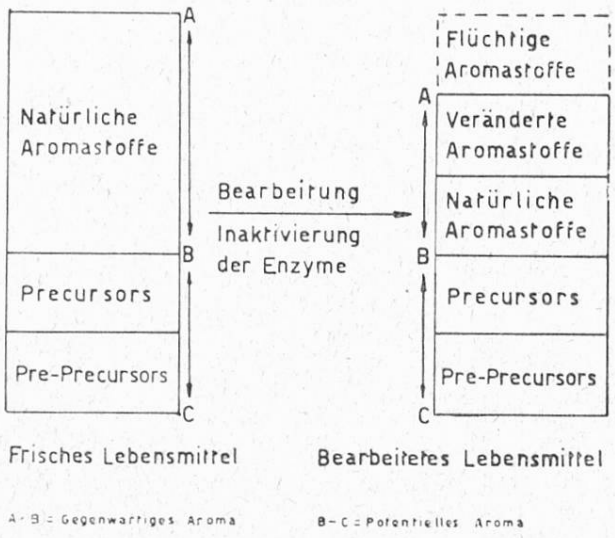


Fig. 4

Schema zur Illustration der Enzymwirkung auf Aromaausgangsprodukte und deren Vorläufer in bearbeiteten Lebensmitteln.

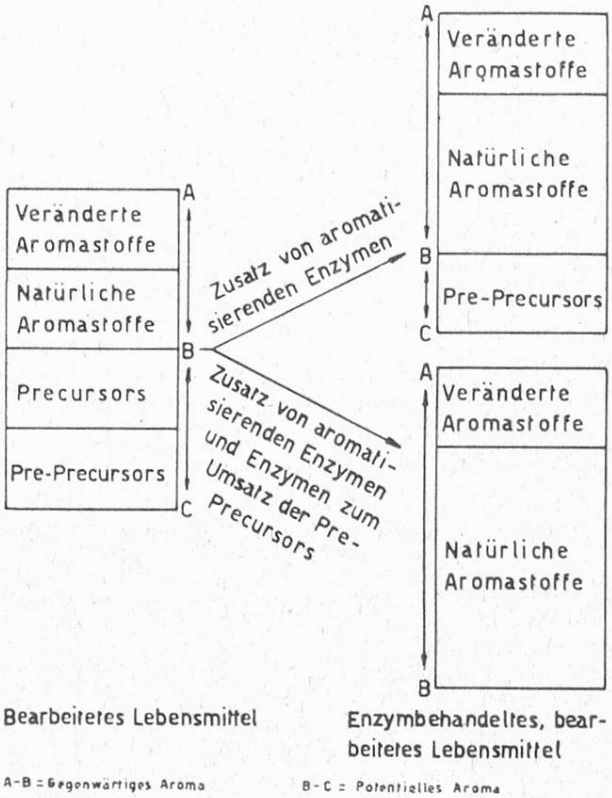
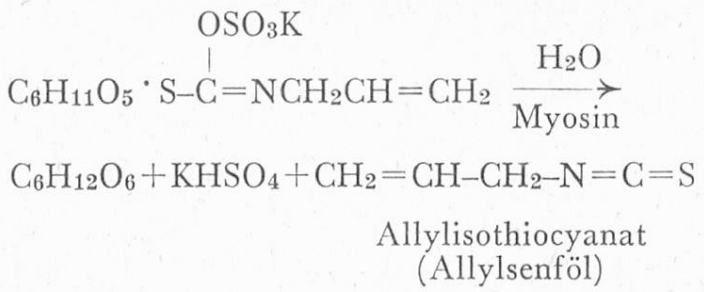


Fig. 5

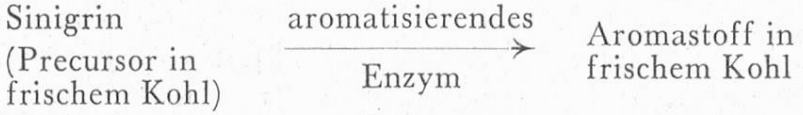
Das Prinzip des Vorgehens ergibt sich aus den Abb. 4 und 5. Ein frisches Lebensmittel besteht, wenn wir nur die Aromaseite berücksichtigen, aus: Pre-Precursors, Precursors und natürlichen Aromastoffen. Durch die Bearbeitung des Lebensmittels wird ein Teil des natürlichen Aromas verflüchtigt, ein anderer Teil wird verändert und ein letzter Teil bleibt erhalten. Precursors und Pre-Precursors bleiben ebenfalls erhalten. Durch die Zerstörung der Enzyme kann aus den beiden letzteren kein neues Aroma entwickelt werden (Abb. 4). Neues Aroma lässt sich bilden durch Zusatz von Enzymen, die auf die Precursors und Pre-Precursors ansprechen (Abb. 5). Daraus ergibt sich, dass lebensmitteltechnologische Prozesse so zu lenken sind, dass Substanzen, die zur Neubildung von Aromastoffen erforderlich sind, erhalten bleiben.

Die Wirkung aromatisierender Enzyme sei an zwei Beispielen gezeigt.

Sinigrin, ein Glykosid, findet sich in den Samen des schwarzen Senfs, in der Wurzel von Meerrettich und auch im Kohl. Es wird durch das Enzym Myosin hydrolisiert:



Schematisch:



Dieser Vorgang ist nicht nur für die Aromabildung von Interesse, denn es zeigte sich, dass aus Glykosiden von Kreuzblütler und anderen Pflanzen in Freiheit gesetzte Senföle stark antibiotisch wirksam sind (*Virtanen*).

Das zweite Beispiel betrifft den von *Stoll* und *Seebeck* aus Knoblauch isolierten Precursor von Allicin, den sie als Alliin bezeichneten. Das verantwortliche Enzym wurde von *Stoll* und *Seebeck* als Alliinase bezeichnet, während *Hoffmann-Ostenhof* den Namen Alliin-lyase vorzieht. Auch hier entstehen antimikrobielle Verbindungen.

Die Forschungen über die Rückgewinnung des Aromas behandelter Lebensmittel steht erst in den Anfängen, sie eröffnet jedoch interessante Aspekte.

Für Mitarbeit danke ich den Herren Dr. *F. W. Conti* und cand phil. *P. Tschichold.*

Literatur

Ausgewählte Kapitel aus der Allgemeinen Biochemie, 3. Teil, 2. Heft. Ueber Wesen und Wirkungen der Fermente, Wissenschaftliches Bureau Sandoz AG, Basel.

Bersin, Th., Kurzes Lehrbuch der Enzymologie, Leipzig 1954.

Daniels, F., Outlines of Physical Chemistry, New York, London, 1948.

Dateo, G. P. et al., Identification oft the Volatile Sulfur Components of Cooked Cabbage and the Nature of the Precursors in the Fresh Vegetable, Food Research 22 (1957) 440.

Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie, Zürich 1948.

Enzymes Are Something Special, Chem. Eng. News 36 (1958) No. 6, S. 66.

Enzymes Are Something Special, Chem. Eng. News 36 (1958) No. 6,5. 66.

Fieser, L. F. und *Fieser, M.*, Lehrbuch der organischen Chemie, Weinheim 1957.

Fischer, H., Ueber neuere Probleme und Forschungsmethoden in der Pharmakologie, Vjr. Naturf. Ges. Zürich 103 (1958), Abhandlg. Nr. 2.

Frey-Wissling, A., Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen, Zürich 1945.

Fruton, J. S. und *Simmonds, S.*, General Biochemistry, New York-London 1953.

Hasse, K. et al., Bestimmung von L-Glutaminsäure, Z. anal. Chem. 137 (1953) 433.

Hewitt, E. J., MacKay, D. A. M., Königsbacher, K. und *Hasselstrom, T.*, The Role of Enzymes in Food Flavors, Food Techn. 10 (1956) 487.
Hoffmann-Ostenhof, O., Enzymologie, Wien 1954.
Hottenroth, B., Grundlagen enzymatischer Lebensmittel-Veränderungen, Fette · Seifen · Anstrichmittel 57 (1955) 528.
Kirchner, J. G. The Chemistry of Fruit and Vegetable Flavors, Advances in Food Research 2 (1949) 259.
Klotz, I. M., Some Principles of Energetics in Biochemical Reactions, New York 1957.
Koshland, D. E., New Theory Explains Enzyme Action, Chem. Eng. News 35 (1957) 60 und 65.
Landgrebe-Wolff, I., Die Revolution in der Küche, Die Ernährungswirtschaft 1957, S. 164.
Leuthardt, F., Lehrbuch der Physiologischen Chemie, Berlin 1957.
Merck Enters New Field, Chem. Eng. News 36 (1958) No. 18, S. 21.
Mitchell, J. H. et al., Chemistry of Natural Food Flavors, Washington 1957.
Mohler, H., Nahrung und Ernährungsformen, 50 Jahre Knorr Thayngen, 1957.
Neukomm, H., Ueber die technische Herstellung und Anwendung von Natriumglutamat, Chimia 10 (1956) 203.
Patton, St. et al., A Method for Determining Significance of Volatile Flavor Compounds in Foods, Food Research 22 (1957) 316.
Proctor, B. E., Food Horizons, Food Techn. 10 (1956) 393.
Renis, H. E. und *Henze, R. E.*, Cysteine Derivates in Mature Onion Bulbs, Food Research 23 (1958) 345.
Rickenbacher, H. R. und *Brenner, M.*, Zur Verbesserung des Nährwertes von Broteiweiss durch Lysin-Beigabe, Chimia 11 (1957) 293.
Stanley, W. M., Relations between Virus and Cancer, 7. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau, 2. Juli 1957.
Stoll, A. und *Seebeck, E.*, Ueber Alliin, die genuine Substanz des Knoblauchöls, Helv. Chim. Acta 31 (1948) 189; Ueber den enzymatischen Abbau des Alliins und die Eigenschaften der Alliinase, Helv. Chim. Acta 32 (1949) 197.
Todd, A. R., Some Observations on Nucleotide Coenzymes, 8. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau, 30. Juni 1958.
Virtanen, A. I., Ueber antimikrobielle Substanzen in Kulturpflanzen und deren Bedeutung für die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen und für die Ernährung der Haustiere und des Menschen, 8. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau, 2. Juli 1958.
What's ahead in Fermentation? Chem. Eng. News 35 (1957) No. 48, S. 47.

W. Schoch und *M. Roulet,* Gutsverwaltung und Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern:

Die Dauer der Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad und ihr Einfluss auf die Zuckerbestimmung

I. Einleitung

Die Bestimmung der Saccharose auf Grund ihres Reduktionsvermögens nach erfolgter, 30 Minuten dauernder Inversion im siedenden Wasserbad ergibt zu niedrige Resultate, wenn der zu invertierenden Lösung zu wenig oder aber zu viel Säure zugesetzt wird. Die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen, über die wir früher berichteten [1]), ergaben, dass eine quantitative und von keinen störenden Umsetzungen begleitete Inversion unter den genannten Bedingungen dann zu erwarten ist, wenn die zu untersuchende Saccharoselösung durch Zusatz von Salzsäure auf einen pH-Wert, der zwischen 1 und 2 liegt, eingestellt wird.

Zur einfachen und sicheren Einstellung dieses pH-Bereiches wird der zu untersuchenden geklärten Saccharoselösung nach Zusatz einiger Tropfen 0,1%iger wässeriger Metanilgelblösung (Umschlagsbereich zwischen pH 1,2 und 2,3) soviel normale Salzsäure zugegeben, dass ein deutlicher Farbumschlag des Indikators von gelb nach rot eintritt, und bei Zusatz eines weiteren Tropfens der normalen Salzsäure keine Aenderung der roten Farbe mehr wahrgenommen wird. Der auf diese Weise erreichte pH-Wert der Lösung liegt zwischen 1,4 und 1,7. Weist die zu untersuchende Lösung eine starke Eigenfärbung auf, so ist es zweckmässig, die erforderliche Säuremenge an einem aliquoten Teil bei im übrigen gleichem Vorgehen zu bestimmen.

Die Resultate einiger Untersuchungen, die von *H. Hadorn* [2]) durchgeführt wurden, bestätigten die Richtigkeit dieser Feststellungen und die Eignung des erwähnten Vorgehens.

Nachdem der für eine vollständige Inversion der Saccharose einzustellende pH-Bereich ermittelt war, interessierte es uns noch, zu prüfen, welchen Einfluss die Dauer der Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad auf die Zuckerbestimmung hat; wir wollten insbesondere ermitteln, ob eine quantitative Inversion bereits nach weniger als 30 Minuten mit Sicherheit erzielt werden kann. Diese Prüfung erschien angezeigt, weil nach den Befunden von *Th. von Fellenberg* [3]) sowie von *H. Hadorn* [2]) damit zu rechnen ist, dass die unter den genannten Bedingungen erfolgende Hydrolyse von Lösungen, die neben Saccharose auch Lactose, Maltose oder Dextrine enthalten, an den zuletzt genannten Kohlenhydraten Veränderungen hervorruft, durch die bei der Zuckerbestimmung ein zu hoher Saccharosegehalt vorgetäuscht wird. Es war somit naheliegend

gend, auch der Frage nachzugehen, ob sich diese Veränderungen nicht durch eine Verkürzung der Dauer der Hydrolyse der zu untersuchenden Zuckerlösungen weitgehend oder ganz vermeiden lassen.

Zur teilweisen Abklärung dieser Frage führten wir entsprechende Untersuchungen an Lactose und Maltoselösungen durch.

Es wurde darauf verzichtet, den Einfluss der Temperatur auf die Vollständigkeit der Inversion von Saccharose und auf das Reduktionsvermögen von Lactose und Maltose zu prüfen; wir beschränkten uns vielmehr darauf, die Inversion bzw. Hydrolyse der Zuckerlösungen im siedenden Wasserbad vorzunehmen, dessen Temperatur leichter und zuverlässiger unter Kontrolle gehalten werden kann, als diejenige eines weniger stark erwärmten Bades.

II. Saccharosebestimmung bei verschiedener Dauer der Inversion (pH der Lösungen = 1–2) im siedenden Wasserbad sowie nach Inversion gemäss der «Zollvorschrift»

In 4 Versuchsreihen wurden zunächst je 50 ml etwa 1 %iger reiner Saccharoselösungen, die durch Zusatz von normaler Salzsäure auf ein pH von 1 bis 2 eingestellt worden waren, während 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten im siedenden Wasserbad invertiert, daraufhin abgekühlt, neutralisiert und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die anschliessend durchgeführte Zuckerbestimmung wurde damals noch gravimetrisch nach den Angaben des Schweizerischen Lebensmittelbuches (4. Aufl., 1937) vorgenommen; die Berechnung des Saccharosegehaltes erfolgte nach der Tabelle von *Munson* und *Walker* [4]).

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen, deren Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 1 eingetragen sind, liessen erkennen, dass die Inversion der Saccharose unter den dargelegten Bedingungen sehr rasch erfolgt. Die statistische Prüfung ergab, dass keiner der bestimmten Mittelwerte von den übrigen Mittelwerten gesichert verschieden war; die Saccharoseinversion konnte somit bereits nach 5 Minuten als beendet betrachtet werden. Der niedrige Mittelwert, der nach 5 Minuten dauernder Inversion erhalten wurde (97,29 % der Einwaage) sowie die hohe zugehörige Standardabweichung s der Einzelbestimmungen (± 2,72 %) wiesen uns jedoch darauf hin, dass diese kurze Inversionsdauer im Einzelfall zu unbefriedigenden Ergebnissen der Zuckerbestimmung führen kann. Die bei dieser kurzen Inversionsdauer aufgetretene Unsicherheit ist unseres Erachtens namentlich darauf zurückzuführen, dass die Dicke des Glases der Messkölbchen, in denen die Saccharoselösungen invertiert wurden, recht verschieden war; die Erwärmung der Lösungen bei so kurzdauerndem Einstellen ins siedende Wasserbad ohne Temperaturkontrolle der einzelnen Lösungen erwies sich daher, trotz wiederholten Umschwenkens, bei Verwendung dickwandiger Kölbchen als ungenügend.

Wir folgerten daher aus unseren Versuchsergebnissen, dass die Saccharoseinversion in Lösungen mit einem pH von 1 bis 2, die ins siedende Wasserbad

eingestellt und während der ersten Minuten wiederholt umgeschwenkt werden, bereits nach 10 Minuten beendet ist, und dass eine Inversionsdauer, die zwischen 10 und 30 Minuten liegt, zu gleichen Ergebnissen der Zuckerbestimmung führt.

Tabelle 1

Ergebnisse orientierender Versuche über den Einfluss der Dauer der Inversion von 50 ml etwa 1 %iger Saccharoselösungen mit einem pH-Wert von 1 bis 2 im siedenden Wasserbad auf die Zuckerbestimmung

(Mittelwerte aus 4 Versuchsreihen)

Dauer der Inversion in Minuten	Saccharose in % der Einwaage		
	Mittelwerte $\bar{x}$	Standardabweichung s der Bestimmungen	Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ der Mittelwerte $\bar{x}$
5	97,290	± 2,724	± 1,362
10	100,343	± 0,787	± 0,394
15	100,955	± 1,009	± 0,505
20	99,950	± 0,791	± 0,395
25	99,445	± 0,984	± 0,492
30	99,845	± 0,959	± 0,480

Prüfung nach dem «t-Test»: Die Differenzen zwischen den Mittelwerten $\bar{x}$ sind in keinem Fall gesichert (Sicherheitsschwelle $>$ 5 %).

Wir nahmen uns nun vor, diese Feststellung an einer grösseren Zahl von Lösungen genau eingewogener reiner Saccharose (Sucrose, Analytical reagent, The British Drug Houses Ltd., London N 1) auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Alle Lösungen wurden nach dem in der Einleitung dargelegten Vorgehen auf ein pH von 1 bis 2 angesäuert und durch Einstellen ins siedende Wasserbad während 30 Minuten (Verfahren I) oder während 10 Minuten (Verfahren II), unter wiederholtem Umschwenken während der ersten Minuten, invertiert. Zum Neutralisieren der in kaltem Wasser abgekühlten invertierten Lösungen wurde nach Zusatz einiger Tropfen 0,04 %iger alkoholischer Bromthymolblaulösung soviel etwa normale Natronlauge zugegeben, dass eine schwach grünliche Färbung (Mischfarbe von Metanilgelb und Bromthymolblau) auftrat.

Ausserdem wurden einige Saccharoselösungen vergleichsweise auch nach der «Zollvorschrift» [5][6]) unter jeweiliger Kontrolle der Temperatur des Inhaltes der Messkölbchen invertiert (Verfahren III) und die Resultate der daraufhin erfolgten Zuckerbestimmungen auf ihre Genauigkeit geprüft.

Für die Bestimmung des Zuckergehaltes der Lösungen wandten wir nun durchwegs die von *M. Potterat* und *H. Eschmann* [7][8][9]) ausgearbeitete, sehr handliche und exakte komplexometrische Titrationsmethode an.

Die Durchschnittswerte der gewonnenen Ergebnisse, die jeweils aus Doppelbestimmungen ermittelt und in Prozent der eingewogenen Saccharose ausge-

drückt wurden sowie die Standardabweichungen s der Resultate und die Standardabweichungen $s_{\bar{x}}$ der Mittelwerte sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Sie bestätigen die oben gemachte Feststellung, wonach die Saccharosebestimmung, die auf Grund des Reduktionsvermögens von Lösungen, die bei einem pH von 1 bis 2 im siedenden Wasserbad während 30 Minuten (Verfahren I) oder aber während 10 Minuten (Verfahren II) invertiert werden, zu den gleichen Ergebnissen führt (99,416 ± 0,402 % bzw. 99,604 ± 0,390 % der Einwaage); diese Resultate fallen nach unseren Untersuchungen um 0,584 ± 0,402 % bzw. um 0,396 ± 0,390 % der tatsächlich vorhandenen Saccharose zu niedrig aus.

In den nach der «Zollvorschrift» (Verfahren III) invertierten Lösungen wurden Saccharosegehalte gefunden (100,633 % der Einwaage), die im Mittel um 0,633 ± 0,222 % der Einwaage zu hoch waren und auf Grund der, nach dem «t-Test» vorgenommenen Prüfung der Differenz zwischen den Mittelwerten, im Durchschnitt gesichert höher waren als bei den unter den erwähnten Bedingungen im siedenden Wasserbad behandelten Lösungen.

Tabelle 2

Zuckerbestimmung nach verschieden durchgeführter Inversion von Saccharoselösungen

1. Inversionsverfahren	I	II	III (Zollvorschrift)
Volumen der Saccharoselösungen	50 ml	50 ml	75 ml
mg Saccharose in den untersuchten Lösungen (= Einwaage)	100,6 bis 195,4 mg	97,8 bis 166,0 mg	129,7 bis 171,4 mg
Salzsäurezusatz zu den Saccharoselösungen	bis pH = 1—2	bis pH = 1—2	5 ml 37%iger HCl (d = 1,19)
Temperatur während der Inversion	98—100° C	98—100° C	67—70° C
Dauer der Inversion	30 Minuten	10 Minuten	5 Minuten
2. Zuckerbestimmung nach M. Potterat und H. Eschmann (Jedes Ergebnis stellt das Mittel aus 2 Analysen [Doppelbestimmung] dar.)			
Anzahl Ergebnisse	14	22	6
Mittelwert $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der Einwaage	*99,416 %*	*99,604 %*	*100,633 %*
Standardabweichung s der einzelnen Ergebnisse in % der Einwaage	± 0,402 %	± 0,390 %	± 0,222 %
Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ des Mittelwertes $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der Einwaage	± 0,107 %	± 0,083 %	± 0,091 %

Prüfung nach dem «t-Test»:

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und II erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch nicht gesichert (Sicherheitsschwelle > 5 %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $< 0{,}1$ %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren II und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $< 0{,}1$ %).

Aus diesen Befunden schlossen wir, dass eine im siedenden Wasserbad vorgenommene, nur 10 Minuten dauernde Inversion von Saccharoselösungen, die einen zwischen 1 und 2 eingestellten pH-Wert aufweisen, bei anschliessender Bestimmung des Zuckergehaltes nach *M. Potterat* und *E. Eschmann* zu gut reproduzierbaren und recht genauen Resultaten führt (99,604 ± 0,390 % der Einwaage); dieses Vorgehen bei der Inversion der Saccharose ist mindestens ebenso zuverlässig wie die beiden anderen geprüften Verfahren.

III. Einfluss der bei der Inversion von Saccarose einzuhaltenden Bedingungen auf das Reduktionsvermögen von Lactose- und von Maltoselösungen

Es war nun weiterhin festzustellen, welchen Einfluss die bei der Inversion von Saccharoselösungen geprüften Bedingungen auf das Reduktionsvermögen von Lactose- und Maltoselösungen bzw. auf das Resultat der Zuckerbestimmung in diesen Lösungen ausüben. Zu diesem Zweck stellten wir uns Lösungen aus reiner Lactose (Bacto-Lactose; Difco Laboratories Inc., Detroit, Michigan) und reiner Maltose (Maltose puriss., E. Merck, Darmstadt) her, deren Gehalt wir vor und nach der Hydrolyse, die unter den bei der Saccharoseinversion herrschenden Bedingungen vorgenommen wurde, bestimmten.

Die Mittelwerte der Ergebnisse unserer Untersuchungen, in Prozent der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose und Maltose ausgedrückt, sowie die Standardabweichung s der aus Doppelbestimmungen ermittelten Analysenresultate und die Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ der Mittelwerte wurden in Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, traten bei 30 Minuten dauernder Hydrolyse im siedenden Wasserbad (Verfahren I) sowohl in den Lactose- als auch in den Maltoselösungen Veränderungen auf, die gegenüber der vor der Hydrolyse vorgenommenen Zuckerbestimmung zu einem deutlich erhöhten Reduktionsvermögen dieser Disaccharide und damit zur Vortäuschung eines etwas zu hohen Lactose- bzw. Maltosegehaltes führten (im Mittel 101,334 ± 0,709 % bzw. 101,937 ± 0,560 % der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose bzw. Maltose). Die gleiche Erscheinung trat auch dann auf, wenn die Lactose bzw. die Maltoselösungen nach der «Zollvorschrift» (Verfahren III) hydrolysiert wurden (im Mittel 101,352 ± 0,389 % bzw. 101,668 ± 0,449 % der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose bzw. Maltose).

Im Gegensatz dazu konnten bei 10 Minuten dauernder Hydrolyse der auf ein pH von 1 bis 2 eingestellten Lactose- und Maltoselösungen im siedenden Wasserbad nur geringe durch diese Behandlung bedingte Veränderungen des Reduktionsvermögens dieser Zucker festgestellt werden (Verfahren II); die anschliessend erzielten Resultate waren, verglichen mit den vor der Hydrolyse gefundenen Ergebnissen (=100,00 %), im Mittel nur wenig erhöht (100,377 ± 0,399 % bzw. 100,631 ± 0,302 %).

Tabelle 3

Zuckerbestimmung nach verschieden durchgeführter Hydrolyse von Lactose- und von Maltoselösungen

1. Hydrolyseverfahren	I	II	III (Zollvorschrift)
Volumen der Lactose- bzw. Maltoselösung	50 ml	50 ml	75 ml
mg Zucker in der Lösung (= vor der Hydrolyse bestimmt)			
Lactose	106,5 bis 201,6 mg	106,5 bis 214,4 mg	164,1 bis 248,4 mg
Maltose	92,9 bis 196,7 mg	92,9 bis 197,2 mg	166,6 bis 265,4 mg
Salzsäurezusatz zu der Lactose- bzw. Maltoselösung	bis pH = 1—2	bis pH = 1—2	5 ml 37%ige HCl (d = 1,19)
Temperatur während der Hydrolyse	98—100° C	98—100° C	67—70° C
Dauer der Hydrolyse	30 Minuten	10 Minuten	5 Minuten
2. Zuckerbestimmung nach M. Potterat und H. Eschmann:			
(Jedes Ergebnis stellt das Mittel aus 2 Analysen [Doppelbestimmung] dar.)			
a) Lactoselösungen:			
Anzahl Ergebnisse	7	23	13
Mittelwert $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose	*101,334 %*	*100,377 %*	*101,352 %*
Standardabweichung s der einzelnen Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose	± 0,709 %	± 0,399 %	± 0,389 %
Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ des Mittelwertes $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Lactose	± 0,268 %	± 0,083 %	± 0,108 %

Prüfung nach dem «t-Test»:

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und II erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $<$ 0,1 %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch nicht gesichert (Sicherheitsschwelle $>$ 5 %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren II und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $<$ 0,1 %).

b) Maltoselösungen			
Anzahl Ergebnisse	7	23	13
Mittelwert $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Maltose	*101,937 %*	*100,631 %*	*101,668 %*
Standardabweichung s der einzelnen Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Maltose	± 0,560 %	± 0,302 %	± 0,449 %
Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ des Mittelwertes $\bar{x}$ aller Ergebnisse in % der vor der Hydrolyse bestimmten Maltose	± 0,212 %	± 0,063 %	± 0,124 %

Prüfung nach dem «t-Test»:

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und II erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $<$ 0,1 %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren I und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch nicht gesichert (Sicherheitsschwelle $>$ 5 %).

Die Differenz zwischen den nach Verfahren II und III erhaltenen Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch gesichert (Sicherheitsschwelle $<$ 0,1 %).

Tabelle 4

Zuckerbestimmung in Lösungen, die neben Saccharose auch Lactose und Maltose enthielten

(Inversion der Saccharose bei pH 1-2 während 10 Minuten im siedenden Wasserbad; Zuckerbestimmung nach *M. Potterat* und *H. Eschmann;* Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

Lösung Nr.	10 ml der zu untersuchenden Lösungen enthielten				Nach den Angaben der Tabellen 2 und 3 waren bei der Analyse von 10 ml Lösung zu erwarten (berechnet)					Die Analyse von 10 ml Lösung ergab	
	Saccharose mg	Lactose mg	Maltose mg	Total mg	99,604 % der Saccharose mg	100,377 % der Lactose mg	100,631 % der Maltose mg	Total mg	Total in % des wirklichen Gehaltes	Total mg	Total in % des wirklichen Gehaltes
	als Invertzucker berechnet				als Invertzucker berechnet					als Invertzucker berechnet	
1	4,94	3,55	3,54	12,03	4,920	3,563	3,562	12,045	100,125	11,98	99,584
2	9,88	3,55	3,54	16,97	9,841	3,563	3,562	16,966	99,976	16,81	99,057
3	4,46	3,36	2,26	10,08	4,442	3,373	2,274	10,089	100,089	10,10	100,198
4	13,38	3,36	2,26	19,00	13,327	3,373	2,274	18,974	99,863	18,92	99,579
5	5,80	4,23	3,86	13,89	5,777	4,246	3,884	13,907	100,122	13,88	99,928
6	11,60	4,23	3,86	19,69	11,554	4,246	3,884	19,684	99,970	19,72	100,152
7	14,50	4,23	3,86	22,59	14,443	4,246	3,884	22,573	99,925	22,62	100,133
					Mittel $\bar{x}$				100,010		99,804
					Standardabweichung s der einzelnen Ergebnisse				± 0,103		± 0,420
					Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ des Mittelwertes				± 0,039		± 0,159

Prüfung nach dem «t-Test»: Die Differenz zwischen den Mittelwerten $\bar{x}$ ist statistisch nicht gesichert (Sicherheitsschwelle > 5 %).

Aus diesen Feststellungen folgerten wir, dass ein 10 Minuten dauerndes Erwärmen von 50 ml Zuckerlösung, die auf ein pH von 1 bis 2 eingestellt wurden, im siedenden Wasserbad nicht nur, wie weiter oben dargelegt, eine quantitative Inversion der Saccharose, sondern überdies eine zuverlässige Zuckerbestimmung in Auszügen, die neben Saccharose auch Lactose und Maltose enthalten, ermöglicht.

Um auch diese Folgerung auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen, wurden verschiedene Anteile von Saccharose-, Lactose- und Maltoselösungen, deren Zukkergehalt, als Invertzucker berechnet, bekannt war, zu Mischlösungen vereinigt. In diesen Mischlösungen wurde nach erfolgter Einstellung auf ein pH von 1 bis 2 und 10 Minuten dauernder Inversion bzw. Hydrolyse im siedenden Wasserbad der Zuckergehalt wiederum als Invertzucker bestimmt. Anderseits berechneten wir aus dem uns bekannten Gehalt dieser Lösungen an Saccharose, Lactose und Maltose und den Angaben der Tabellen 2 und 3, welche Resultate bei der Analyse dieser Mischlösungen zu erwarten waren.

Tabelle 4

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt worden. Sie zeigen, dass durch die Analyse im Mittel 99,804 ± 0,420 % des in diesen Lösungen enthaltenen Gesamtzuckers gefunden wurden, während nach den in den Tabellen 2 und 3 gegebenen Unterlagen im Mittel 100,010 ± 0,103 % hätten bestimmt werden sollen. Die Prüfung nach dem «t-Test» ergab, dass die Differenz zwischen diesen beiden Ergebnissen nicht gesichert ist und die beiden Mittelwerte somit übereinstimmen.

Diese Resultate bestätigen somit, dass eine 10 Minuten dauernde Inversion von Saccharose bei einem pH von 1 bis 2 im siedenden Wasserbad auch in Lösungen, die gleichzeitig Lactose und Maltose enthalten, einwandfrei verläuft und dabei an den zuletzt genannten Disacchariden keine Veränderungen eintreten, die eine wesentliche Erhöhung ihres Reduktionsvermögens zur Folge haben.

IV. Ueber die Genauigkeit der Uebereinstimmung von Resultaten aus Doppelanalysen bei Anwendung der Titrationsmethode nach *M. Potterat* und *H. Eschmann*

Nach den besprochenen Untersuchungen war es uns abschliessend möglich, auf Grund der gewonnenen Analysenergebnisse auch eine statistische Prüfung der Genauigkeit der Uebereinstimmung von Resultaten, die bei der Durchführung von Doppelbestimmungen unter Anwendung der komplexometrischen Titrationsmethode nach *M. Potterat* und *H. Eschmann* [7][8][9]) ermittelt wurden, vorzunehmen. Ihre Ergebnisse sind aus Tabelle 5 zu ersehen.

Tabelle 5

Reproduzierbarkeit der Resultate von Zuckerbestimmungen nach der Methode von M. Potterat und H. Eschmann

(Anzahl Mittelwerte aus Doppelanalysen bei der Bestimmung von Saccharose = 42, von Lactose = 43 und von Maltose = 43; Bereich des Gehaltes von 10 ml der untersuchten Lösungen an Saccharose = 9,78 bis 19,54 mg, an Lactose = 10,65 bis 24,84 mg und an Maltose = 9,29 bis 26,54 mg).

Bei Doppelbestimmungen an je 10 ml Zuckerlösung	Mittelwert	Standardabweichung s der Einzelresultäte
1. *Durchschnittliche Differenz zwischen den beiden Einzelresultaten und zugehörige Standardabweichung s*		
a) Alle Bestimmungen: in ml 0,02-molarer Komplexon-III-lösung	0,054 ml	± 0,049 ml
b) Saccharosebestimmung: in mg Saccharose	0,037 mg	± 0,030 mg
c) Lactosebestimmung: in mg Lactose	0,066 mg	± 0,061 mg
d) Maltosebestimmung: in mg Maltose	0,053 mg	± 0,051 mg
2. *Standardabweichung s der beiden Einzelresultate von ihrem Mittelwert M*		
a) Alle Bestimmungen: in ml 0,02-molarer Komplexon-III-lösung	M ml	± 0,037 ml
b) Saccharosebestimmung: in mg Saccharose	M mg	± 0,024 mg
c) Lactosebestimmung: in mg Lactose	M mg	± 0,045 mg
d) Maltosebestimmung: in mg Maltose	M mg	± 0,037 mg

Bei Verwendung einer in 1/20 ml geteilten Bürette betrug die *durchschnittliche Differenz* zwischen zwei Titrationsergebnissen bei der Untersuchung von je 10 ml der gleichen Zuckerlösung im Mittel aller Bestimmungen 0,054 ± 0,049 ml 0,02-molarer Komplexon-III-lösung. Da die einzelnen Zuckerarten ein verschiedenes Reduktionsvermögen aufweisen, entsprach diese Differenz bei den von uns untersuchten Lösungen im Gehaltsbereich von rund 10 bis 25 mg Zukker pro 10 ml Lösung dem Gewicht von 0,037 ± 0,030 mg Saccharose bzw. von 0,066 ± 0,061 mg Lactose bzw. von 0,053 ± 0,051 mg Maltose.

Die Einzelresultate von Doppelbestimmungen weisen im untersuchten Gehaltsbereich dementsprechend eine Standardabweichung von ihrem jeweiligen *Mittelwert* von ± 0,037 ml 0,02-molarer Komplexon-III-lösung bzw. von ± 0,024 mg Saccharose bzw. von ± 0,045 mg Lactose bzw. von ± 0,037 mg Maltose auf. Im Durchschnitt aller Untersuchungen betrug die Standardabweichung s der Einzelresultate von Doppelbestimmungen ± 0,215 % von ihrem jeweiligen Mittelwert.

Diese Befunde lassen die Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit der mit der Zuckerbestimmungsmethode nach *M. Potterat* und *H. Eschmann* gewonnenen Resultate erkennen.

V. Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die Inversion von Saccharose in Lösungen, die durch Salzsäurezusatz auf ein pH von 1 bis 2 eingestellt wurden, durch Erwärmen im siedenden Wasserbad und unter wiederholtem Umschwenken während der ersten Minuten bereits nach 10 Minuten beendet ist (Tabelle 1). Die auf Grund des Reduktionsvermögens der so invertierten Saccharose vorgenommene Zuckerbestimmung ergibt zuverlässige Resultate, mit einer Genauigkeit von 99,604 ± 0,390 % des wirklichen Gehaltes (Tabelle 2).

Werden Lactose- oder Maltoselösungen einer dem erwähnten Vorgehen bei der Saccharoseinversion entsprechenden Behandlung unterworfen, so wird das Reduktionsvermögen dieser Zucker in nur sehr geringem Masse erhöht; im Mittel werden nach der 10 Minuten dauernden Hydrolyse dieser Lösungen 100,377 ± 0,399 % der Lactose und 100,631 ± 0,302 % der Maltose, die vor der Hydrolyse auf Grund ihres Reduktionsvermögens bestimmt wurden, ermittelt (Tabelle 3).

Die Berechtigung der Schlussfolgerung, wonach das geprüfte Verfahren mit einer 10 Minuten dauernden Saccharoseinversion im siedenden Wasserbad selbst dann ohne störende Umsetzungen angewendet werden kann, wenn in den Zukkerlösungen neben Saccharose auch Lactose und Maltose vorhanden sind, ist an Lösungen, die alle drei Zuckerarten in bekannten Mengen enthielten, bestätigt worden (Tabelle 4).

Die statistische Auswertung von insgesamt 128 Mittelwerten aus Doppelbestimmungen zeigt, dass die Anwendung der von uns benützten Zuckerbestimmungsmethode von *M. Potterat* und *H. Eschmann* zu genauen und gut reproduzierbaren Resultaten führt (Tabelle 5).

Literatur

1) *W. Schoch* und *N. Alschwang*, diese Mitt. **42**, 242; 1951.
2) *H. Hadorn*, diese Mitt. **43**, 211; 1952.
3) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **38**, 265; 1947.
4) Tabelle von *Munson* und *Walker*, siehe Official Methods of Analysis of the A.O.A.C., 7. Aufl., Seite 814; Washington D.C., 1950.
5) «Zollvorschrift», cit. nach *H. Hadorn*, diese Mitt. **43**, 211; 1952.
6) Amtliche Verordnungen und Erlasse: Bestimmung des Gesamtzuckers; Zeitschrift für analytische Chemie, **42**, 30; 1903.
7) *M. Potterat* und *H. Eschmann*, diese Mitt. **45**, 312; 1954.
8) *M. Potterat*, Internat. Fachschrift für die Schokolade-Industrie, **10**, 4; 1955.
9) *M. Potterat*, Bereinigte Tabelle zur Berechnung der Zuckermengen, die verschiedenen Volumina 0,02-molarer Komplexon-III-lösung entsprechen (vom Autor erhaltene Copie).

Dr. Wyler teilt ergänzend mit, dass in Mischungen von Saccharose und Dextrin das Dextrin praktisch nicht angegriffen wird. Er bestätigt im übrigen die Ausführungen des Referenten.

Dr. Streuli erkundigt sich, wie sich die beschriebene Methode bezüglich Einfluss des Dextrins mit der sog. «Zollvorschrift» vergleichen lässt.

Dr. Wyler: Wird nach der deutschen «Zollvorschrift» gearbeitet, so werden Dextrine stärker angegriffen.

O. Högl, Eidg. Gesundheitsamt, Bern:

Ueber einige nichtflüchtige Extraktstoffe des Kaffees

In den Jahren 1947/48 haben sich Herr Dr. *Wyler* und der Sprechende bereits mit der Untersuchung von Kaffee-Extrakten befasst, wobei unter anderem die sog. «Oxydations- oder Aromazahl» abgeleitet wurde. Schon damals haben wir nach Möglichkeiten zur Untersuchung und Beurteilung von Kaffee-Extrakten in verschiedener Richtung gesucht. Koffein und Asche konnten als recht zuverlässige Kennzahlen für Extrakte betrachtet werden. Der Koffeingehalt als Masstab versagt natürlich bei koffeinfreiem Kaffee-Extrakt, so dass es mir schon lange vorschwebte, weitere charakteristische Inhaltsstoffe des Kaffees zu isolieren.

Vor etwa zwei Jahren griffen nun *Werner Mosimann* und ich neuerdings dieses Thema auf, wobei wir von Anfang an beabsichtigten, die neuen analytischen Methoden, vor allem die Papierchromatographie, in dieser Richtung einzusetzen.

Nachdem *Staudinger* und *Reichstein* schon vor vielen Jahren die *flüchtigen Extraktstoffe,* d.h. den Kaffeegeruch recht eingehend analysiert und sehr interessante Komponenten gefunden hatten, wandten wir uns bewusst den *nichtflüchtigen Anteilen* zu, d.h. denen, welche unter anderem den Geschmack, die tiefbraune Farbe und einige physiologische Wirkungen des Kaffeeaufgusses ausmachen. Im Laufe der Arbeit ergab sich die Trennung in 3 Stoffgruppen, die vor allem bearbeitet wurden:

a) die mineralischen Anteile
b) die Bräunungsstoffe
c) einige nichtgefärbte mit Diisopropyläther extrahierbare Substanzen.

Auf die Gruppen a) und b) kann ich heute nicht eingehen. Wir werden Sie darüber nächstens in einigen Publikationen unterrichten. In Isopropyläther gehen vor allem verschiedene phenolartige und heterozyklische Hydroxyverbindungen über, unter denen wir folgende isolieren und mehr oder weniger genau bestimmen konnten:

1. Maltol
2. Hydroxymethylfurfurol
3. Brenzkatechin
4. Hydrochinon
5. Pyrogallol.

Bei den drei letzteren handelt es sich um Substanzen, die als Komponenten des Röstkaffees bisher unbekannt waren.

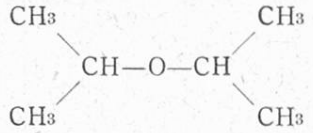
Ich möchte wieder einschränken und von Maltol und Hydroxymethylfurfurol nicht sprechen, obwohl auch hier in analytischer Hinsicht einiges zu sagen wäre, was Interesse bietet. Dagegen zeigt die Dreier-Gruppe:

Brenzkatechin – Hydrochinon – Pyrogallol

soviel des Interessanten, besonders in Bezug auf die chromatographische Methodik und die Genese dieser Stoffe, dass ich hier etwas weiter ausholen möchte.

Diisopropyläther, $C_6H_{14}O$, (Formelbild 1) eignet sich als Perforationsmittel besser als der übliche Diäthyläther.

Formelbild 1



Diisopropyläther

Er ist wesentlich weniger wasserlöslich (0,2 g pro 100 g Wasser) als der gewöhnliche Aether, welcher sich zu 7,5 Teilen in 100 Teilen Wasser auflöst. Infolgedessen wurde mit Isopropyläther rasch ein recht sauberes, von Bräunungsstoffen, Koffein und andern stickstoffhaltigen Komponenten nahezu freies Perforat erhalten, welches sich, nach Verdampfen des Aethers, ausgezeichnet chromatographieren liess. Der Extraktionsrückstand betrug etwa 3 % des Gesamtextraktes. Nach der Entwicklung des Chromatogramms mit Butanol-Eisessig-Wasser (25 : 5 : 10) hatte sich schon bei der Untersuchung auf Maltol gezeigt, dass bei Behandlung mit Eisen-III-Chlorid neben dem violetten Maltolfleck ein oder mehrere graublaue Flecke auftraten. Da dieselben nicht ganz eindeutig zu identifizieren waren, versuchten wir es mit andern Reagenzien zum Sichtbarmachen, vor allem mit Silbernitrat. Hierbei zeigte es sich, dass einige Substanzen ein sehr starkes Reduktionsvermögen aufweisen mussten, indem eine Schwärzung des Silbernitrates schon ohne Alkali (1 % $AgNO_3$ in 10 Teilen Wasser und 90 Teilen Azeton) im Dunkeln auftrat. Man konnte direkt eine Art Zeitreaktion zur Bestimmung des Redoxpotentials ausbauen, indem einzelne Flecken fast sofort, andere erst nach einiger Zeit, weitere schliesslich erst nach Alkalizusatz sichtbar wurden. Da zunächst keineswegs sicher war, ob bei den Silbernitrat- und Eisenchlorid-Flecken Identität vorlag, glaubten wir, es könnte

sich um nichtphenolische, stark reduzierende, beim Rösten entstandene Substanzen handeln, wie z.B. Redukton, dessen Redoxpotential etwa dem der Ascorbinsäure entspricht. Bekanntlich kann es diese letztere vortäuschen.

Tabelle 1

Silbernitratreaktion (mit 20 µg-Mengen)

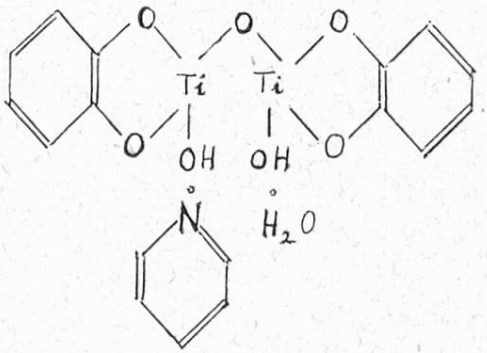
Ascorbinsäure (statt Redukton)	momentane Schwärzung
Pyrogallol Hydrochinon	Schwärzung innerhalb weniger Minuten
Brenzkatechin Kaffeesäure	Schwärzung nach 10 bis 20 Minuten

Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften einiger der geprüften Substanzen. In Anbetracht dieser Feststellungen versuchten wir nun zunächst, die bekannten Reagenzien auf Vitamin C anzuwenden, und zwar einerseits das Dichlorphenol-Indophenol (Tillmann's Reagens), andererseits die Titantrichlorid-Reaktion.

Tillmann's Reagens gab eine stark positive Reaktion, erwies sich aber für die papierchromatographische Analyse in anderer Hinsicht als nicht sehr günstig. Ausgezeichnet eignete sich dagegen die Titanreaktion.

Nach *Weygand* und *Csendes* (1952) soll nicht nur mit der Endiol-Gruppe von Redukton und Ascorbinsäure eine Färbung auftreten, sondern auch mit Orthodiphenolen ein gefärbter Komplex entstehen (Formelbild 2).

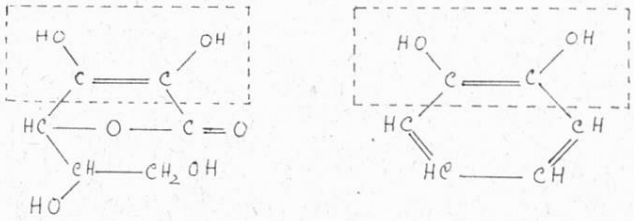
Formelbild 2



Brenzkatechin-Titan-Pyridinkomplex

Wenn wir die Endiol-Gruppierung mit einem Orthodiphenol vergleichen, fällt die Möglichkeit des Eintritts der gleichen Reaktion sofort auf:

Formelbild 3



Ascorbinsäure Brenzkatechin

Wir traten daher systematisch mit chromatographischen Methoden an die Prüfung der hier in Frage stehenden Verbindungen heran (Abb. 1 und 2).

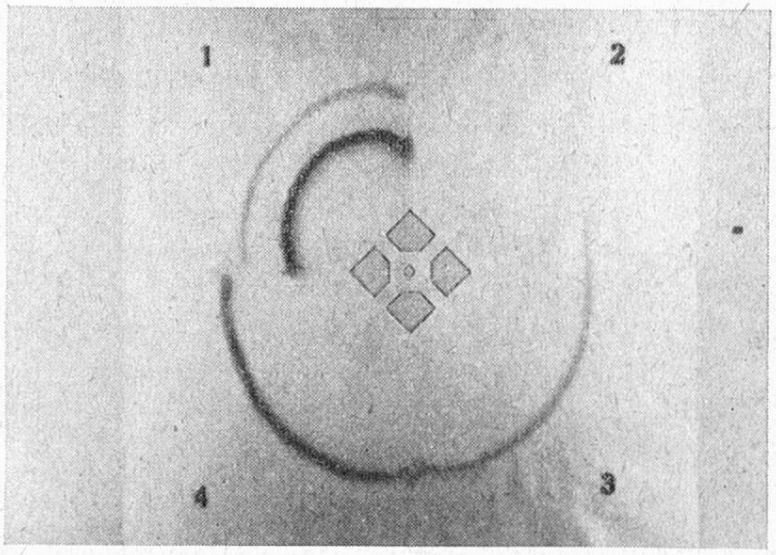


Abb. 1

1. Kaffeesäure 2. Zimtsäure 3. Resorzin 4. Brenzkatechin

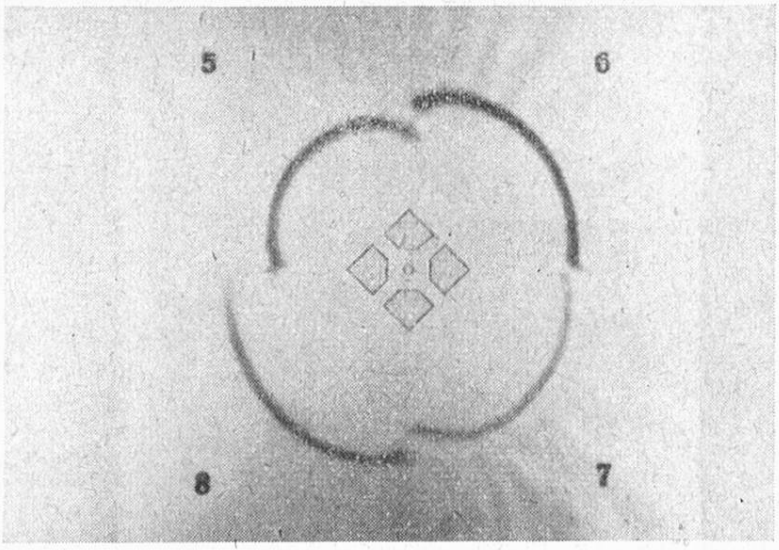


Abb. 2

5. Gallussäure 6. Pyrogallol 7. Phlorogluzin 8. Hydrochinon

(Laufmittel : Eisessig-Wasser [1 : 9])

Tabelle 2

	Titanreaktion
Brenzkatechin	stark pos.
Kaffeesäure	stark pos.
Pyrogallol	stark pos.
Gallussäure	stark pos.
Ascorbinsäure	stark pos.
Hydrochinon	sehr schwach pos.
Resorzin	sehr schwach pos.
Phloroglucin	sehr schwach pos.
Maltol	negativ
Zimtsäure	negativ

Die Aufstellung zeigt, dass nur die Endiol-Gruppierung eine wirklich starke Titanreaktion ergibt.

Damit stand fest, dass für die Schnelligkeit, mit welcher die Schwärzung mit Silbernitrat eintrat, das Redoxpotential, für die Intensität der Titanreaktion die Endiol-Gruppierung massgebend waren. Es musste nun nur noch festgestellt werden, welcher dieser verschiedenen Körper vorlag. Einige Beobachtungen, so vor allem die erwähnte Zeitreaktion mit Silbernitrat und die Art der Titanfärbung, veranlassten uns, in Brenzkatechin den Hauptanteil der Phenolfraktion zu vermuten.

Um diese Vermutung zu bestätigen, fanden weitere Reagenzien auf Phenole Anwendung, wobei der Isopropylätherextrakt aus Kaffee (unten) jeweils neben reinem Brenzkatechin (oben) entwickelt wurde (Abb. 3 und 4).

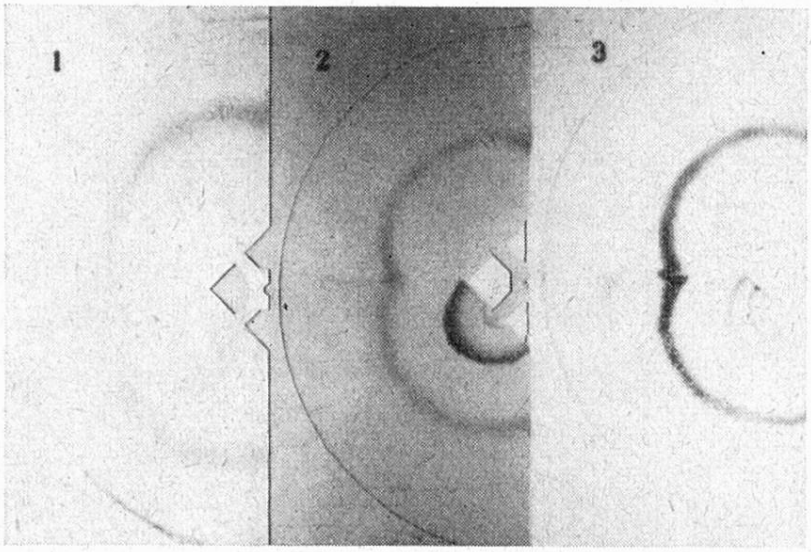


Abb. 3

1. Titantrichlorid
2. Diazosulfanilsäure
3. Silbernitrat

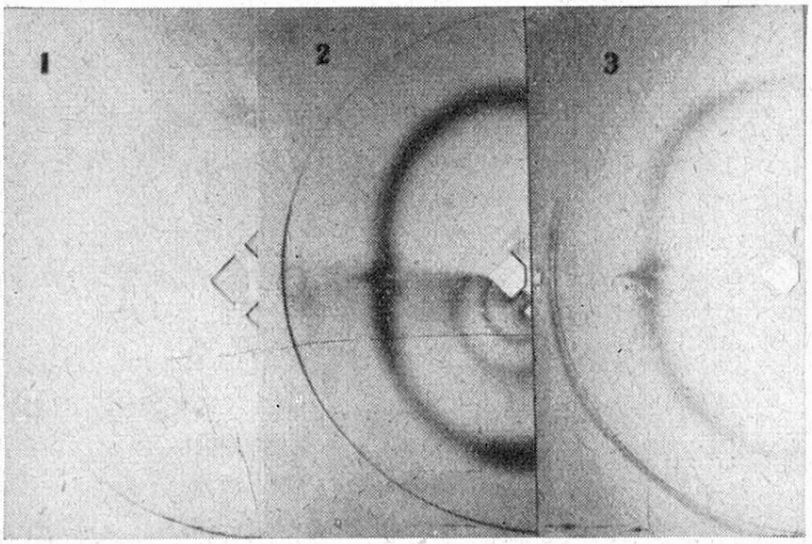


Abb. 4

1. Ammoniummolybdat
2. Phosphormolybdänsäure + Ammoniak
3. Eisen III-Chlorid

Die Hauptzone konnte eindeutig als Brenzkatechin identifiziert werden, sowohl im R_f-Wert, als auch in der Farbnuance. Nach Elution wurde diese Substanz noch spektrophotometrisch überprüft (Abb. 5).

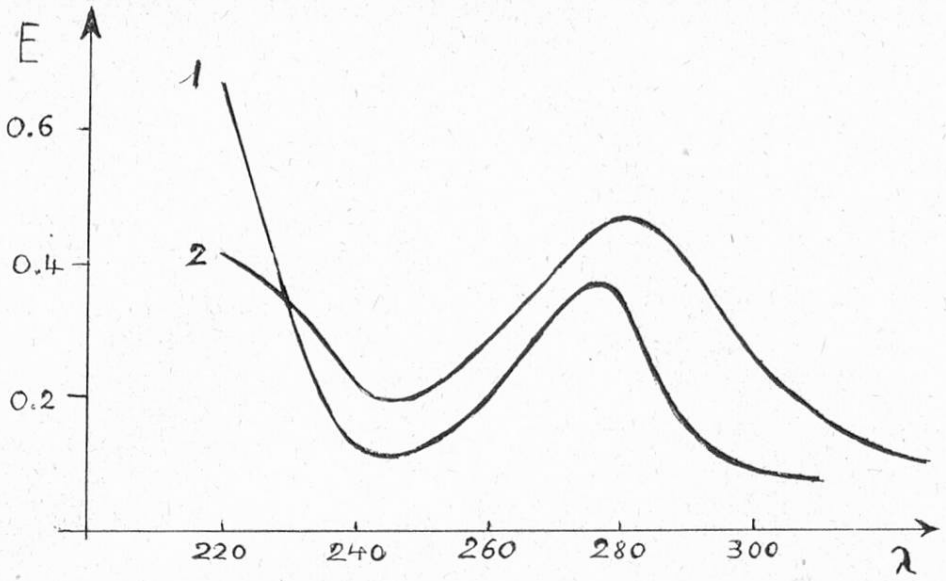


Abb. 5

Extinktionskurve von Brenzkatechin

1. Kristallisierte Testsubstanz (1 mg in 100 ml 50 % Aethanol)
2. Eluat aus Papierchromatogramm in geeigneter Verdünnung.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich nun, dass neben Brenzkatechin offenbar noch weitere Polypenole im Kaffee-Extrakt vorhanden waren. Um die Zone aufzutrennen, musste nach neuen Laufmitteln gesucht werden. Eine saubere Trennung gelang Herrn *Mosimann* mit dem Gemisch:

Benzol – Eisessig – Wasser (2 : 2 : 1)

unter Anwendung der Radialtechnik. Mit Silbernitrat und im UV-Licht konnten etwa 5 Zonen festgestellt werden (Abb. 6).

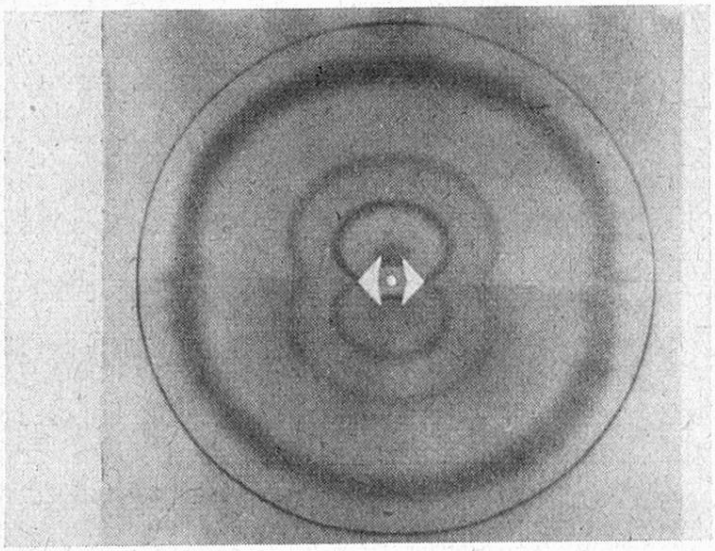


Abb. 6

Turnbulls Blau-Reaktion

oben: 50 µg Brenzkatechin
je 2 µg Hydrochinon und Pyrogallol
4 µg Kaffeesäure

unten: 30 µl Konzentrat aus reinem Kaffee-Extrakt

(Sprühreagens: Frisch bereitetes Gemisch von Eisen-III-Chloridlösung und Kalium-Eisen-III-Cyanidlösung)

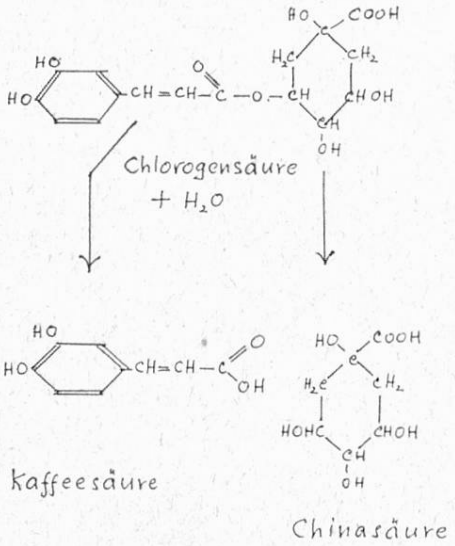
Der chromatographische Vergleich liess folgende Deutung zu:

			Test	im Extrakt
innen:	Zone 1	Pyrogallol	2 µg	1—5 mg %
	Zone 2	Kaffeesäure		weniger als 1 mg %
	Zone 3	Hydrochinon	2 µg	1—5 mg %
	Zone 4	unbekannt		geringe Menge
aussen:	Zone 5	Brenzkatechin	20-50 µg	20—50 mg %

Rohkaffee zeigt bei genau gleicher Behandlung eine einzige schwache Zone: Kaffeesäure. Kaffee-Ersatzprodukte ergaben bei gleicher Behandlung keines dieser Polyphenole.

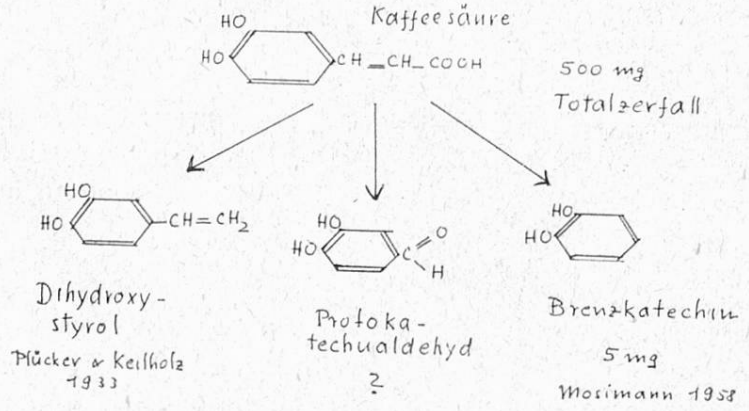
Es war nun noch besonders interessant, die Genese der Substanzen zu verfolgen. Da als Ausgangsmaterial die Chlorogensäure des Rohkaffees zu vermuten war, die beim Rösten zu einem beträchtlichen Teil verschwindet, könnte folgender Zerfall angenommen werden:

Formelbild 4



Um die weitere Umwandlung der beiden Zerfallsprodukte der Chlorogensäure, der Kaffeesäure und Chinasäure zu verfolgen, wurden je 500 mg dieser Substanzen im Modellversuch einfach eine gewisse Zeit auf die Rösttemperaturen erhitzt. Nach der Literatur soll *Kaffeesäure* Dihydroxystyrol (*Plücker* und *Keilholz*, 1933) und Protokatechualdehyd ergeben. Die beiden genannten Substanzen konnten wir nicht identifizieren, dagegen in sehr deutlicher Art das bereits gefundene *Brenzkatechin*.

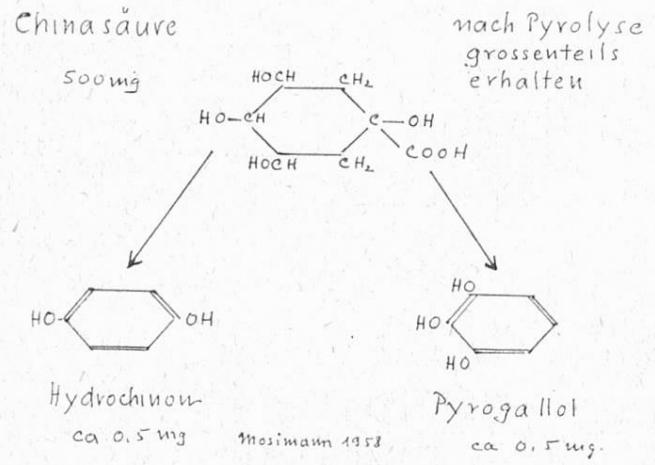
Formelbild 5



Dihydroxystyrol wurde übrigens auch von andern Autoren gesucht, jedoch nicht sicher identifiziert. Es soll sehr stark zur Polymerisation und Bildung von Bräunungsstoffen neigen. Die Kaffeesäure war nach dem Erhitzen praktisch vollständig verschwunden.

Chinasäure ist als hydroaromatischer Körper wesentlich resistenter. Nach der Pyrolyse konnten noch beträchtliche Mengen davon nachgewiesen werden. Es ist daher verständlich, dass auch die Menge der Zerfallsprodukte wesentlich geringer ist.

Formelbild 6



Das im Chromatogramm ersichtliche Mengenverhältnis der 3 Substanzen: Brenzkatechin, Hydrochinin und Pyrogallol, ist damit einigermassen erklärt. Da Chlorogensäure in den meisten Kaffee-Ersatzprodukten fehlt, ist auch das Fehlen der Zerfallsprodukte leicht erklärlich.

Damit wird aber noch ein anderes, aktuelles Thema angeschnitten: die Bildung von Bräunungsstoffen im gerösteten Kaffee. Ich will dieses Thema heute nicht aufrollen, da dafür die Zeit keineswegs ausreicht. Soweit wir aber die Verhältnisse zurzeit überblicken können, sind wir der Meinung, dass ausserordentlich verschiedene Stoffe letzten Endes daran beteiligt sind. Den Polyphenolen dürfte dabei auch eine gewisse Bedeutung zukommen.

Literatur

Högl O., Deutsche Lebensm. Rundschau **49**, 101 (1953)
Plücker W. und *Keilholz W.*, Z.U.L. **66**, 200 (1933)
Staudinger H. und *Reichstein Th.*, Handbuch der Lebensmittelchemie (Bömer, Juckenack, Tillmans) Band VI, S. 21
Weygand F. und *Csendes E.*, Ber. D. Chem. Ges. **85**, 45 (1952)
Wyler O. und *Högl O.*, diese Mitt. **39**, 351 (1948)

P. Urech, Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie AG, Neuhausen:

Beitrag zum Problem der Spurenanalyse

Einer der wesentlichen Entwicklungszüge der modernen analytischen Chemie ist die Suche nach Verfahren zur raschen quantitativen Bestimmung kleinster Gehalte. Die zunehmenden Kenntnisse über die Aktivität kleinster Substanzmengen in chemischen und biochemischen Prozessen sowie die anwachsenden Forderungen an die Werkstoffe der Technik haben dem analytischen Chemiker die Aufgabe zu deren möglichst genauen Bestimmung überbunden.

Zur Bestimmung dieser geringen Gehalte bieten sich die optischen Analysenverfahren an und von diesen vor allem die spektrochemische Emissionsanalyse. Sie hat den Vorteil, dass in kurzer Zeit eine grosse Zahl von Elementen nebeneinander qualitativ und quantitativ bestimmt werden können. Es muss jedoch von vorneherein darauf hingewiesen werden, dass die spektrochemische Analyse keine Universalmethode ist und sich auf gewisse Elemente hauptsächlich die Kationen des periodischen Systems beschränkt. Aus Gründen der Einfachheit und der Sauberkeit bedient man sich insbesondere bei Metallen des direkten Abfunkens der Analysenprobe. Die Forderungen, die sich bei der Bestimmung von Spurenelementen an die Empfindlichkeit der Emissionspektralanalyse ergeben, werden nicht immer erfüllt. Es ergibt sich dann die Notwendigkeit des Einsatzes eines Anreicherungsverfahrens. Hier besteht wieder die grosse Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen und anderseits die Möglichkeit von Verlusten durch Occlusion, Adsorption usw. Es drängt sich deshalb die Frage auf, welche Methoden sich zur Spurenanalyse ausser der Emissionspektralanalyse noch eignen. Es ergibt sich, dass dazu die *Spektrophotometrie bzw. Kolorimetrie* vorzüglich eignet. Mit ihr gelingt es oft, ohne besondere Anreicherungsverfahren Gehalte von 0,1 p.p.m. (0,00001 %) zu bestimmen. Die Erfassungsgrenze hängt aber stark mit der Empfindlichkeit der Farbreaktion zusammen. In gewissen Fällen leistet auch die *Flammenphotometrie,* zu der heute ausgezeichnete Geräte zur Verfügung stehen, gute Dienste. So lassen sich die Alkali- und zum Teil auch die Erdalkalimetalle nach dieser Methode bestimmen. Die Erfassungsgrenze der Flammenphotometrie ist je nach Element verschieden. Schwierigkeiten bereiten hier hauptsächlich die auftretenden Interferenzen.

Schliesslich kann auch die *Polarographie* in gewissen Fällen mit Vorteil zur Spurenanalyse herangezogen werden. Sie eignet sich besonders zur Bestimmung von Spuren von Zink z.B. in Bauxit, Tonerde, Metallen usw. (Tabelle V).

Als weitere Methode für die Spurenanalyse speziell für extra kleine Gehalte steht uns heute die *Aktivierungsanalyse* zur Verfügung. Die Erfassungsgrenze der Methode liegt in den meisten Fällen unter 0,05 p.p.m. Die Analysenprobe wird durch Bestrahlung mit Neutronen im Reaktor aktiviert. Aus den zu bestimmenden Elementen entstehen durch Transmutation Radioisotope. Diese lassen sich durch anschliessende Strahlungsmessung bestimmen. Die Methode erlaubt

lineare Extraprolation in weiten Grenzen. Nach erfolgter Aktivierung können Verunreinigungen aus Gefässen und Reagentien usw. das Resultat nicht mehr beeinflussen, was bei anderen Methoden die Spurenanalyse oft stark beeinträchtigt. Versuche, die von Herrn Prof. *Buser*, Bern, mit Hilfe des Swimming-Pool-Reaktors in Würenlingen ausgeführt wurden, ergaben für die Bestimmung von Cu in diversen Al-Proben folgende Ergebnisse:

Tabelle 1

	Probe					
p.p.m. Cu	F 746	Al 40	Al 203	Al 7	Al 31	S 14/5
Urech Kolorimetrie	172	30	1,8	26	16	< 0,5
Buser Aktivierung	160	32	1,3	25	15	0,3
Beitrag zum Problem der Spurenanalyse						
Vergleich von Untersuchungsresultaten Kolorimetrie/Aktivierungsmethode					10253 1853	

Ferner wurden vergleichende Untersuchungen von *Albert Dimitrov* und *Le Héricy* ausgeführt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist.

Wir haben auch halbquantitative Aktivierungsanalysen in Oak Ridge USA ausführen lassen. Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit den unsrigen ist allerdings weit schlechter als bei den angeführten Beispielen. Durch Steigerung des Neutronenflusses kann die Nachweisgrenze gesteigert werden. In Würenlingen ist gegenwärtig ein Neutronenfluss von 10^{12} Neutronen/cm²/sec. verfügbar, in Oak Ridge ein solcher von 10^{13}/cm²/sec., in Harwell ein solcher von 10^{12}/cm²/sec. Zum Schluss muss auf eine Methode aufmerksam gemacht werden, die wohl als die bis heute empfindlichste Methode bezeichnet werden muss, liegt doch die Nachweisgrenze für die meisten Elemente in Aluminium bei 0,003 p.p.m. Es handelt sich hier um die *Massenspektrographie*. Es kann hier nicht auf die Theorie der Massenspektrographie eingegangen werden; bekanntlich werden hier Gasionen verschiedener Masse durch Einwirkung geeigneter elektrischer und magnetischer Felder getrennt und proportional ihrer Häufigkeit elektrometrisch zur Anzeige gebracht. Massenspektrographen zur Analyse von Gasproben speziell Kohlenwasserstoffgemischen sind schon seit etwa 1940 im Handel. Die Anwendung der Methode auf feste Substanzen konnte erst in den letzten Jahren realisiert werden. Hier ist vor allen die Metropolitan-Vickers in Manchester zu nennen, die einen für die Metallanalyse geeigneten Massenspektrographen herausgebracht hat.

Tabelle 2

Éléments dosés	Titres conventionnels			Auteurs et techniques utilisées	
	99,992	99,998	purifiés par la méthode «Z»		
Silicum	50	9	—	Gadeau-color.	
	40	10	—	Urech-color.	
	37±5 (·)	15±5 (·)	<3	Act. à la pile	
Fer	40	2	—	Gadeau-color.	
	30	4	—	Urech-color.	*Analyses des aluminiums de haute pureté*
	25 à 30 (·)	2 à 5 (·)	6 et <2 (·)	Caron Colorimétrie	
Cuivre	10	3	—	Gadeau-color.	Résultats exprimés en partie par million: 1 p.p.m. 0,0001 %
	20	2	—	Urech-color.	
	12 à 3 (·)	2±0,2 (·)	0,5 à 0,05 (·)	Act. à la pile	
Zinc	4	—	—	Farhan-color.	*P. Albert*
	5 (·)	2	—	Caron-polar.	*O. Dimitrov*
Magnésium	15	—		Farhan-color.	*J. Le Héricy*
Arsenic	<0,1 (·)	—	—	Act. à la pile	Revue de Métallurgie *54*, Déc. 1957
Manganèse	<0,5 (·)	≃0,15	—	Act. à la pile	
Gallium	< 2	—	—	Farhan-spect.	
	<0,5 (·)		—	Act. à la pile	
Nickel	< 2 (·)	—	—	Caron-Polar.	
Sodium	6 à 7 (·)	4±1 (·)	0,2 (·)	Act. à la pile	
Azote	4 à 7	—	—	Farhan-color.	10252
Carbone	1 à 2 (·)	1 à 2 (·)	1 à 2 (·)	Act. au cyclotr.	1852

Es ist eine Besonderheit und ein grosser Vorteil der Massenspektrographie, dass die Empfindlichkeit von Element zu Element sich nur wenig ändert. Zur halbquantitativen Analyse nimmt man eine Reihe von Massenspektrogrammen mit abgestuften Expositionen auf. Die Exposition, bei der ein Element eben noch anspricht, steht in umgekehrt proportionalem Verhältnis zu seiner Konzentration. Wir haben bei Metropolitan-Vickers in Manchester verschiedene Al-Proben massenspektrographisch untersuchen lassen und erhielten verglichen mit unseren eigenen Resultaten folgende Werte:

Tabelle 3

Probenbezeichnung	Gehalte in p.p.m.					
	Si		Fe		Cu	
	Urech Kolorim.	*Waldron* M'spektr.	*Urech* Kolorim.	*Waldron* M'spektr.	*Urech* Kolorim.	*Waldron* M'spektr.
Q 203 N	37	90	9,1	9,5	1,6	10,8
S 1	3.9	54	3,9	3,1	1	0,3
F 564	25	21	6	9,1	3	1,2
Q 213/3	11	21	14,5	35	26	27
ZS 10	0	33	1,0	0,2	1	0,2
Vergleich von Untersuchungsresultaten Kolorimetrie/Massenspektrographie					10251 1851	

Die Uebereinstimmung kann mit Ausnahme der Si-Werte der Proben Sl und ZS 10 als befriedigend bis gut bezeichnet werden. Metallproben und Photoplatte müssen während der Aufnahme im Hochvakuum sein. Die Spektrogramme können photometriert werden. Für genaue Analysen kann mit Standardproben gearbeitet werden. Neben den Elementen Si, Fe und Cu sind im Analysenbericht von Metropolitan-Vickers über unsere Reinstaluminiumproben 35 andere Elemente ausdrücklich aufgeführt. Das sich gegenüber Raffinal und Superraffinal stark unterscheidende Verhalten von zonengeschmolzenen Aluminium z.B. in Hinsicht auf die Rekristallisation, wird aus diesen Untersuchungsergebnissen besser verständlich als aus einem Vergleich ihrer Si, Fe und Cu-Gehalte.

Tabelle 4

	Begleitelemente in p.p.m.			
	Raffinal	Super-Raffinal	ZR - Al	
Th	0,13	0,04	<0,02	Massenspektrographische Untersuchungsresultate von *Waldron* Metropolitan-Vickers
Bi	0,08	0,08	<0,02	
Pb	0,15	0,15	0,03	
Tl	0,03	0,03	<0,02	
Nd	0,5	0,25	<0,1	
Pr	0,1	0,05	<0,01	
Ce	0,5	0,2	<0,01	
La	0,05	0,05	<0,01	
Ba	0,1	0,1	0,1	
Sb	1,4	0,4	0,02	
As	0,4	1,4	<0,03	
Ga	0,1	0,1	<0,1	
Ni	0,2	0,2	<0,08	
Co	<0,06	<0,06	<0,06	
Cr	<0,6	<0,6	<0,6	
Ti	0,3	0,3	0,3	
P	1,0	0,1	<0,1	10254
B	0,4	0,04	<0,04	1854

In Tabelle 4 sind einige Elemente, über deren Anwesenheit und Konzentration wir bisher z.T. gar nichts wussten, die mittleren Werte in Raffinal, Superraffinal und zonengeschmolzenem Aluminium aufgeführt. Dieses Ergebnis darf uns nicht erschrecken. Wir müssen uns an die Theorie der Allgegenwart aller Elemente von *Noddak* erinnern. Der positive oder negative Ausfall der Anzeige eines Elementes ist weitgehend eine Frage der Nachweisempfindlichkeit der angewandten Methode. Aus diesem Grund haben qualitative Analysenergebnisse nur einen Sinn, wenn man dazu die Erfassungsgrenze der benützten Methode angibt. Es ist ganz natürlich, dass wir mit einer Methode, deren Erfassungsgrenze bei 0,003 p.p.m. (Massenspektrographie) liegt, wesentlich mehr Elemente nachweisen können, als mit einer Methode, deren Erfassungsgrenze bei 0,2 bis 20 p.p.m. liegt (Spektralanalyse).

Tabelle 5

Element	DR Spektr. F. Funken ASTM	DR Spektr. Bogen ASTM	Spektrogr. Bogen AIAG	Kolorimet. Lumetron AIAG	Flammen-Photomet. AIAG	Polarograph AIAG	
Cu	3	0,5	1	0,5			
Si	5	0,8	3	1			
Fe	4	3	10	0,5			
Zn	10	5	20			2	
Mg	0,6	0,5	0,5		2		
Mn	2	0,5	0,5	0,5			
Ti	3	5	5	0,5			
Pb	10	20	—	10		8	*Nachweisgrenzen verschiedener Elemente in Al*
Na	0,4	0,3	5		2,5		
Ca	0,4	0,4	2				
P	—	—	—	0,5			
S	—	—	—	0,5			nach verschiedenen Methoden in p.p.m. (0,0001 %)
B	2	3	—	10			
Ba	10	—	—	—	—	—	
Be	1	1	1				
Ni	3	1					
Sn	10	2					
Ag	5	5					
Cr	5	2					
Cd	100	10					
Co	10	1					
Zr	6	10					
Bi	10	2					
Vd	10	10					
Ga	10	2	10	10			10255 1855

H. U. Weiss, Friedrich Steinfels AG, Zürich:

Ueber gegenwärtig in der Seifenindustrie aktuelle analytische Probleme

Die umwälzende, wissenschaftlich-technische Entwicklung der neuesten Zeit hat auch die Seifenindustrie erfasst, wo immer mehr ursprünglich gewerbliche Betriebe reorganisiert und in moderne Industriebetriebe umgewandelt werden.

Diese Umgestaltung manifestiert sich vor allem durch die Einführung modernster Produktionsmethoden und durch die Anwendung neuartiger Rohstoffe, wie kondensierte Phosphate, synthetische Waschrohstoffe, optische Aufheller, um nur die wichtigsten dieser Stoffklassen zu nennen.

Parallel mit dieser technischen Entwicklung wurden auch die Anforderungen an die zur Ueberwachung der Produktion benötigten Untersuchungsmethoden immer grösser.

Der Eigengesetzlichkeit des Industriebetriebes entsprechend, dessen Hauptfunktion die Erzeugung industrieller Produkte aus Rohstoffen eventuell über Zwischenprodukte darstellt, erstreckt sich die analytische Untersuchung in der technischen Abteilung über folgende Gebiete:

1. *Ueberwachung der Produktion, d.h. Untersuchung der Rohstoffe, Zwischenprodukte und Fertigfabrikate*
2. *Analytische Verfolgung von Entwicklungs- und Forschungsarbeiten*
3. *Kontrolle der verkaufsfertigen Produkte durch die sog. Gebrauchsprüfung*
4. *Untersuchung von Konkurrenzprodukten*
5. *Abklärung von Reklamationen und Schadenfällen aus der Wäschereipraxis.*

Da Forschung und industrielle Entwicklung unaufhaltsam weiter gehen und stets neue Stoffe und Produktionsmethoden angewendet werden, während andere Stoffe aus dem Fabrikationsprogramm verschwinden, sind die analytischen Untersuchungsmethoden periodisch dem Stand der industriellen Entwicklung und analytischen Forschung anzupassen.

Die analytischen Methoden, welche für die Ueberwachung der Produktion Verwendung finden, müssen absolut zuverlässig, rasch durchführbar und möglichst einfach in der Anwendung sein, so dass sie auch von weniger geübtem Personal ohne weiteres angewendet werden können.

Die *Fabrikationskontrolle* hat die Aufgabe, die Erzeugung von Produkten stets gleichbleibender Qualität sicher zu stellen.

Besondere Sorgfalt ist schon der Musterziehung zu widmen. Als Beispiele seien hier speziell die Bemusterung von Kesselwagen und von Fässern mit unhomogenem zum Teil ausgesalzenem Inhalt angeführt. Erfahrungsgemäss entfällt die Mehrzahl der Fehlbestimmungen auf unrichtig gezogene Muster und weniger auf Fehler in der analytischen Methodik.

An Rohstoffen kommen zur Untersuchung hauptsächlich Fettrohstoffe, Waschrohstoffe, Alkalien, Salze und Parfümstoffe.

Eine besonders eingehende Prüfung erfordern vor allem die Fettstoffe.

Ein vordringliches, zur Zeit international behandeltes Problem der Fettstoffuntersuchung besteht in der vorzeitigen Erkennung von Fettstoffen, welche beim Verseifen einen Farbumschlag ergeben. Diese Prüfung ist vor allem für Seifenindustriebetriebe, welche Fettstoffe direkt verseifen, von wesentlicher Bedeutung.

Im Jahre 1943 schlugen *Daniel* und *Parsons* [1]) vor, diesen Farbumschlag durch vergleichende Farbmessung zahlenmässig zu erfassen und als Methode in die Fettrohstoffuntersuchung aufzunehmen. Nach eingehenden Untersuchungen dieser Autoren handelt es sich bei diesen färbenden Stoffen, neben verschiedenen andern Oxydationsprodukten aldehydischer und ketonischer Natur, vor allem um α- und β-Diketone, welche sich in alkalischer Lösung zu intensiv braunrot gefärbten Produkten ringförmiger Struktur, welche chinoide Gruppen enthalten, kondensieren.

Während die Peroxydzahl den momentanen, je nach Lagerbedingungen sich ändernden Gehalt eines Fettstoffes an Peroxyden anzeigt, lässt der Verseifungsfarbwert Rückschlüsse auf die Bildung gewisser sekundärer Oxydationsprodukte zu.

Diese beiden Bestimmungen genügen in den meisten Fällen, zusammen mit der Sinnenprüfung, für die Beurteilung eines technischen Fettstoffes auf seinen Frischezustand.

Ein weiteres Problem ist die Bestimmung der Farbe von Fettstoffen. Infolge der Vielzahl der vorgeschlagenen und auch angewendeten Messmethoden herrscht gegenwärtig eine Unsicherheit in der Farbbeurteilung. Gegenwärtig sind in der internationalen Kommission zum Studium von Fettstoffen innerhalb der I.U.P.A.C. Bestrebungen im Gange, die Farbmessmethoden unter Berücksichtigung der spektrophotometrischen Methode zu vereinheitlichen.

Besonders aktuell ist gegenwärtig auch der Zusatz von Antioxydantien zu Speisefetten zwecks Verlängerung der Lagerbeständigkeit, und es ist mit dem Erscheinen ähnlicher Stoffe auch in technischen Fettstoffen zu rechnen. In diesem Zusammenhang sei hier darauf hingewiesen, dass einige Antioxydantien, wie beispielsweise Oktylgallat und Nordihydroguajaretsäure, in der geringen, praktisch angewendeten Konzentration bereits merkliche Verseifungsfarbwerte ergeben können.

Nicht leicht zu erbringen ist oft der Nachweis erfolgter chemischer Bleichung von technischen Fettrohstoffen. Hinweise können der Verseifungsfarbwert und insbesondere Bleichversuche mit Bleicherden geben, wobei sich der gebleichte Fettstoff nicht mehr wesentlich aufhellen lässt.

Von einer gewissen Aktualität ist auch die Verfälschung technischer Fettstoffe mit preislich günstigeren Oelen und Fetten, obwohl Verfälschungen dieser Art infolge geringerer Preisdifferenzen nicht die gleiche Bedeutung zukommt, wie dies in der Speisefettstoffindustrie der Fall ist. Die für den Verschnitt verwendeten Fettstoffe können selbstverständlich je nach Marktverhältnissen än-

dern. Praktisch in Frage kommen gegenwärtig Verfälschungen tierischer Fettstoffe wie Talge und Schweinefett mit minderwertigen Abfallfetten.

In den folgenden Ausführungen sei auf ein paar wesentliche analytische Probleme hingewiesen, wie sie sich aus der Untersuchung von *Fertigprodukten* ergeben.

Unter dieses Stoffgebiet fallen praktisch sämtliche von der Waschmittelindustrie erzeugten Produkte, wie Seifen, seifenhaltige und synthetische Waschmittel, Waschrohstoffe, Einweich und Vorwaschmittel, Scheuermittel, Abwasch- und Entkalkungsmittel.

In den letzten Jahren zeichnete sich die Hauptentwicklungsrichtung auf dem Rohstoffsektor vor allem durch die Verwendung kondensierter Phosphate und synthetischer Waschrohstoffe aus, weshalb die Untersuchung dieser Stoffklassen vor allem als Komponenten von Fertigprodukten hier etwas eingehender besprochen werden soll.

Zunächst seien die wichtigen kondensierten Phosphate erwähnt, die vielfach einen Hauptbestandteil der nach dem Heisszerstäubungsverfahren erzeugten synthetischen Waschmittel in Beadform, d.h. in Hohlkugelform, darstellen.

Durch ungünstige Zerstäubungsbedingungen kann ein grosser Teil des zugesetzten Natriumtripolyphosphats zu Pyro- und Orthophosphat hydrolysieren. Diese Letztern können starke Verkrustungen des Gewebes verursachen, da sie mit den Kalzium- und Magnesiumionen des Wassers unlösliche Niederschläge geben und somit das Komplexbildungsvermögen des noch vorhandenen Natriumtripolyphosphats praktisch aufheben.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Ortho, Pyro-, Tripoly- und Polymetaphosphat in Waschmitteln wurde in der Neuausgabe des Buches «Seifen und Waschmittel» [13]) eingehend behandelt. Die dort angeführten Methoden ermöglichen eine genügend genaue Bestimmung der erwähnten Phosphationen.

Eine Lücke bestand noch in der Erfassung mittel-kondensierter Phosphattypen mit einem Kondensationsgrad von etwa 4 bis 10, welche als Entkalkungsmittel ausgedehnte Verwendung finden. Diese Phosphatkomponenten werden nach den für Polymetaphosphat angewendeten Bestimmungsmethoden höchstens teilweise erfasst und werden daher in den bisher bekannten Analysengängen, welche die Differenzmethode verwenden, als Tripolyphosphat bestimmt.

Wie *Thilo* [2]) und *Ebel* [3]) gezeigt haben, lässt sich diese Klasse von Stoffen papierchromatographisch einwandfrei erfassen. Ebenso kann, wie *Crowther* [4]) nachgewiesen hat, die papierchromatographische Methode für die qualitative und quantitative Bestimmung kondensierter Phosphatkomponenten in Waschmitteln verwendet werden.

Nach neuesten Arbeiten von *Weiser* [5]) ist auch die säulenchromatographische Methode für die quantitative Trennung von Gemischen kondensierter Phosphate verwendbar.

Da diese Methode mit grösseren Einwaagen in nur schwach saurer Lösung arbeitet, werden im Vergleich zur Papierchromatographie eher genauere Trennungen, insbesondere für Ortho- und Pyrophosphat, erzielt.

An synthetischen Waschrohstoffen werden in der Waschmittelindustrie vorwiegend waschaktiven Stoffe des anionaktiven und nichtionogenen Typs verwendet. Die analytische Untersuchung dieser Stoffklassen umfasst die Bestimmung des Gehaltes an reiner waschaktiver Substanz und an inerten Stoffen, ferner Nachweis und quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten in komplex zusammengesetzten waschaktiven Substanzen. Dabei handelt es sich bei diesen Einzelkomponenten keineswegs um einheitliche, chemisch reine Substanzen, sondern vielmehr um Isomerengemische von unterschiedlichem Molekulargewicht.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von Waschrohstoffgemischen genügt die Bestimmung der vorliegenden Isomerengemische, wobei die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Methoden ausserdem noch Angaben über die mittlere Länge des hydrophoben Restes ermöglichen.

Für die Untersuchung von einzelnen Waschrohstoffen stehen eine genügende Zahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Erwähnt seien hier die Extraktions-, Titrations- und Hydrolysenmethoden.

Für die Trennung von Gemischen grenzflächenaktiver Stoffe sind ebenfalls schon eine Reihe von Analysengängen publiziert worden. Angeführt seien hier die Analysengänge von *Wurzschmitt* [6]), *Van der Hoeve* [7]) und der in «Seifen und Waschmittel» [13]) erschienene Trennungsgang.

Nach dem in «Seifen und Waschmittel» [13]) erschienenen Trennungsgang ist beispielsweise die quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten eines Gemisches von Seife, Alkylsulfat, Alkylarylsulfonat und Fettsäurekondensationsprodukt durchaus möglich.

Schwierigkeiten bietet noch die Bestimmung kleiner Mengen von Aethylenoxydadukten im Gemisch mit anionaktiven Substanzen, was bei der Vielfalt dieser Verbindungsklasse auch ohne weiteres verständlich ist.

In neueren Arbeiten haben *Winterscheidt* [8]) und *Rosen* [9]) festgestellt, dass sich nichtionogene Netzmittel mittels Ionenaustauscher von den anionaktiven Komponenten trennen lassen, so dass es möglich sein dürfte, auch geringe Mengen solcher Stoffe noch einwandfrei zu bestimmen. Für die Trennung von Gemischen nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe, insbesondere des Aethylenoxydpolymerisattyps, existieren unseres Wissens dagegen noch keine sicheren Methoden.

Es wurde stets als eine Lücke empfunden, dass bei der Analyse von Waschmitteln keine zuverlässige Methode für die Bestimmung des Gehaltes an Karboxymethylzellulose zur Verfügung stand. Bisher wurde in Waschmitteln, welche als alkoholunlösliche Komponente nur Karboxymethylzellulose enthielten, der Gehalt dieser Substanz vielfach durch Veraschung des bei hoher Temperatur getrockneten alkoholunlöslichen Rückstandes bestimmt. Diese Methode gibt jedoch oft unzuverlässige Werte, besonders dann, wenn Stoffe vorhanden sind, welche durch die Veraschung unter Gasentwicklung reagieren. Neuerdings

haben *Hintermaier* [10]) und *Black* [11]) festgestellt, dass sich Karboxymethylzellulosen mit α-Naphtol bzw. Anthron in schwefelsaurer Lösung kolorimetrisch bestimmen lassen.

Weitere wesentliche Probleme sind ferner

Nachweis und Bestimmung von Komplexonen in Gegenwart von kondensierten Phosphaten und die Bestimmung von Bikarbonaten neben Karbonaten in Waschmitteln.

ferner

Nachweis und Bestimmung von optischen Aufhellern, Hautschutz, Ueberfettungs- und Faserschutzmitteln, Korrosionsschutzstoffen, Desinfektions- und Konservierungsmitteln in Seifen und Waschmitteln.

Für die Beurteilung eines Waschmittels auf seine Wirksamkeit dient vor allem die sogenannte *Gebrauchsprüfung*. Sie soll eine Beurteilung darüber erlauben, ob ein Waschmittel sämtlichen Anforderungen genügt, wie sie sich später beim Gebrauche desselben in der Praxis ergeben. Die zu diesem Zweck anzuwendenden Prüfungsmethoden haben die Bedingungen der Praxis möglichst praxisnahe wiederzugeben, einer Voraussetzung, die gar nicht so leicht zu erfüllen ist.

Die wichtigste Gebrauchsprüfung eines Waschmittels ist naturgemäss die Prüfung auf seine Waschwirksamkeit. Am praxisnächsten ist die direkte Prüfung des Waschmittels in der Wäscherei nach verschiedenen Waschmethoden unter Verwendung der in der Praxis anfallenden grundsätzlich verschieden beschmutzten Wäschearten. Diese Methode ermöglicht für den Einzelfall eine sichere Beurteilung, ist jedoch nicht reproduzierbar, da es praktisch kaum möglich ist, zwei Wäschechargen zusammenzustellen, welche in bezug auf Art und Intensität gleich beschmutzt sind.

Um eine bessere Reproduzierbarkeit der Bestimmungen gewährleisten zu können, wurden Laboratoriumswaschmethoden entwickelt, welche an Stelle von beschmutzter Wäsche künstlich beschmutzte Testgewebe von konstantem Beschmutzungsgrad anwenden, wobei die erzielten Wascheffekte optisch ausgemessen werden. Diese Methoden sind bis zu einem gewissen Grade reproduzierbar und eignen sich zur Auswahl günstiger Waschmittelkombinationen. Eine direkte Uebertragung der erhaltenen Messwerte auf die Praxis kann jedoch zu Fehlbeurteilungen führen, da die künstlichen Beschmutzungsarten die wesentlichen Bedingungen, wie sie praktisch vorliegen, oft nicht wirklichkeitsnahe wiederzugeben vermögen.

Neben der Prüfung auf Waschwirksamkeit ist auch das Korrosionsverhalten eines Waschmittels von Wichtigkeit. Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass Waschmittel, welche synthetische Netzmittel in Kombination mit kondensierten Phosphaten und Natriumperborat enthalten, die zur Herstellung von Waschmaschinen bisher verwendeten Konstruktionsmetalle, vor allem verzinktes Eisenblech

und Kupfer, mehr oder weniger korrodieren. Die Prüfung solcher Waschmitteltypen auf ihr Korrosionsverhalten ist daher besonders dringlich. Eine gut reproduzierbare Methode für die Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von Waschmitteln wird von der Empa Zürich herausgegeben.

Besonderer Sorgfalt bedarf auch die Kontrolle des optischen Aufhelleffektes von Waschmitteln, welche optische Aufheller [12]) enthalten. Diese Stoffe fluoreszieren, durch die kurzwelligen Anteile des Tageslichtes angeregt, mehr oder weniger stark und verleihen der sauber gewaschenen, jedoch meistens sehr leicht gelbstichigen Wäsche durch Kompensation einen strahlenden Weisston, wie er durch Waschen mit einem perborathaltigen Vollwaschmittel nicht erzielt werden kann. Das optische Aufhellvermögen ist durch Dauerwaschversuche besonders gut zu überwachen. Ungeeignet zusammengesetzte Produkte können zu starken Verfärbungen von Wäschestücken führen.

Genügende Beachtung ist auch der Lagerbeständigkeit von Produkten und Verpackungsmaterial zu schenken, um sich vor Ueberraschungen zu sichern. Die erforderliche Untersuchung umfasst die Prüfung auf Hygroskopizität, Sinterungsbeständigkeit und Agglomerationsbeständigkeit im Dauerversuch bei extrem ungünstigen athmosphärischen Bedingungen.

Wie diesen kurzen Darlegungen zu entnehmen ist, sind auch die Probleme auf unserem Fachgebiet vielfältiger Natur, und es braucht effektiv viel Wissen und praktische Erfahrung, um die Probleme, wie sie sich aus Fabrikationskontrolle, Gebrauchsprüfung und Entwicklungsarbeiten ergeben, erfolgreich lösen zu können.

Wir hoffen, Ihnen in diesen kurzen Ausführungen einen Ueberblick über wesentliche analytische Probleme gegeben zu haben, wie sie uns in der Seifenindustrie gegenwärtig beschäftigen.

Literatur

1) *L. O. Daniel* und *L. B. Parsons*, J. Am. Oil Chem. Soc. **20**, 72 (1943).
2) *E. Thilo*, Angew. Chem. **63**, 508 (1951); **64**, 510 (1952).
3) *J. P. Ebel*, Bull Soc. Chim. France Fasc. **10**, 991 (1953).
4) *J. Crowther*, Analyt. Chem. **26**, 1383 (1954).
5) *H. J. Weiser*, J. Am. Oil. Chem. Soc. **34**, 124 (1957).
6) *B. Wurzschmitt*, Z. anal. Chem. **130**, 8 (1950).
7) *J. A. Van der Hoeve*, J. Soc. Dyers Colourists **70**, 145 (1954).
8) *H. Winterscheidt*, Seifen Oele Fette Wachse, **81**, 408 (1955); **83**, 361 (1957).
9) *M. J. Rosen*, Anal. Chem. **29**, 1675 (1957).
10) *Hintermaier*, Fette und Seifen **51**, 367 (1944).
11) *Black*, Anal. Chemistry **23**, 1792 (1951).
12) *E. C. Caspar*, Textilrundschau, **8**, 22 (1953).
13) «Seifen und Waschmittel», Verlag Hans Huber, Bern (1955).

M. Mottier, Eidg. Gesundheitsamt, Bern:

Chromatographie des acides aminés sur plaques d'alumine

Introduction

La chromatographie sur «plaque» d'alumine, c'est-à-dire sur une couche mince de cet adsorbant étalée sur une plaque de verre, mise au point dans notre Laboratoire pour la séparation et l'identification des colorants pour denrées alimentaires [13]), présente les avantages d'une grande rapidité et de permettre de travailler avec de très petites quantités de substance; de plus, l'alumine possède un pouvoir séparateur élevé.

Il semblait donc intéressant d'étendre ce mode de chromatographie à d'autres substances. Vu leur importance, on a pensé tout d'abord aux acides aminés, bien que leur séparation ait déjà été résolue par la chromatographie sur papier [3]) et, récemment, par les appareils américains quasi automatiques *)[2])[18]) qui utilisent la méthode de *Moore* et *Stein,* à base de résines échangeuses d'ions [15]).

Divers auteurs ont déjà utilisé l'alumine telle quelle ou, surtout, l'alumine «acide», pour isoler certains acides aminés ou pour séparer ceux-ci en divers groupes. Citons en particulier *Kuhn* et *Wieland, Wieland, Turba* et *Richter, Schramm* et *Primosigh, Lederer* et ses collaborateurs et renvoyons, pour les détails, aux ouvrages classiques de *E.* et *M. Lederer* [9]) et de *Turba* [21]) ainsi qu'à l'excellente brochure de *Jutisz* [7]) (voir aussi *Greenberg* [5])).

Mais le problème général de la séparation de mélanges complexes d'acides aminés, tels qu'on les rencontre dans les hydrolysats de protéines, ne semble pas avoir été résolu avec succès sur l'alumine.

La présente communication rend compte de mes recherches dans ce domaine; elle ne prétend pas apporter la solution complète du problème qui en fait l'objet, car il reste encore beaucoup à faire.

Les premiers essais – faits avec l'acide 1(+)-glutamique, la d-arginine, la l-cystine et le l-tryptophane, en solutions aqueuses $^1/_{100}$ M contenant un peu d'acide chlorhydrique – ont montré qu'on avait avantage à utiliser, pour le développement, des mélanges-dissolvants («Laufmittel») acides ou alcalins. Mais les taches, obtenues après révélation avec la ninhydrine, étaient généralement assez allongées. Cependant le butanol normal saturé d'ammoniaque concentrée et contenant du «Vel» donna des taches petites et assez rondes, mais les trajets parcourus par les 4 acides aminés précités n'étaient pas assez grands pour permettre de séparer ainsi des mélanges complexes. Tout se passait comme si la solubilité de ces acides aminés dans les mélanges-dissolvants utilisés était trop faible.

---

*) Il faut 22 h. pour l'analyse d'un hydrolysat de protéine et l'appareil n'a besoin que de 3 h. de surveillance par jour.

L'idée est alors venue d'alcaliniser l'alumine au point de départ, dans l'espoir de transformer les acides aminés, portés sur ces taches d'alcali, en leurs sels de sodium, certainement plus solubles. On avait trouvé, en son temps, que ce mode de faire était très favorable pour les colorants [14]) et il est intéressant de relever qu'il en a été de même pour les acides aminés.

Il est également intéressant de signaler que les 2 meilleurs mélanges-dissolvants neutres, à base de butanol normal, d'éthanol et d'eau (cf. Partie expérimentale : A), mis au point pour les colorants [13]), conviennent également aux acides aminés. Avec l'un de ces mélanges-dissolvants (mélange IV) et *sans alcalinisation préalable du point de départ* on constate que:

5 acides aminés ne se déplacent pas du tout (acide aspartique, arginine, cystéine, cystine, lysine)

6 acides aminés ne se déplacent que peu, en restant attachés au point de départ (acide glutamique, alanine, glycine, histidine, sérine, thréonine)

3 acides aminés se déplacent davantage, en restant également attachés au point de départ (phénylalanine, tyrosine, valine)

8 acides aminés et la carnosine se déplacent quantitativement, c'est-à-dire en quittant complètement le point de départ (leucine, isoleucine, norleucine, méthionine, norvaline, proline, hydroxyproline, tryptophane).

D'une manière générale les taches ainsi obtenues ont une forme allongée, défavorable.

En alcalinisant préalablement le point de départ on constate, par contre, que *ces 22 acides aminés et la carnosine se déplacent tous quantitativement, sans traînée.* Les taches obtenues sont généralement en forme de M, favorable; seuls la norleucine, la phénylalanine et le tryptophane donnent une tache en forme de croissant, également favorable, et la proline une tache de forme arrondie. Les trajets parcourus par ces acides aminés diffèrent suffisamment – pour beaucoup de ces corps – pour permettre certaines séparations.

L'étude de *mélanges simples d'acides aminés purs* est en cours actuellement; elle permettra de se rendre compte de l'influence mutuelle que peuvent exercer ces corps les uns sur les autres.

On a également commencé l'examen de *mélanges commerciaux d'acides aminés* tels que ceux qu'on rencontre dans les *aromes* («Suppenwürzen»). On a constaté que les matières humiques et le sel présents ne semblent pas gêner le développement, ce qui n'oblige pas de les éliminer au préalable.

La *sensibilité* de cette méthode est assez grande puisqu'on a pu descendre sans difficulté jusqu'à 0,5 – 1,5 γ de substance, suivant le poids moléculaire de l'acide aminé examiné (solutions $^1/_{1000}$ M).

Le *temps* nécessaire pour développer un chromatogramme est de 6 à 8 heures. Les meilleurs résultats sont obtenus en travaillant avec des solutions d'acides aminés $^1/_{1000}$ M, à l'évaporation, à la température ambiante, avec une alimenta-

tion en mélange-dissolvant de composition constante (cf. Partie expérimentale: B. 2) et en utilisant l'alumine pour chromatographie *Merck* (la qualité de l'alumine joue un rôle important).

Partie expérimentale

On passe d'abord en revue les réactifs et l'appareillage utilisés puis décrit le mode opératoire auquel l'étude des divers facteurs a conduit. Ensuite, on examine brièvement chacun de ces facteurs et conclut.

A. Réactifs

1. *Alumine* pour chromatographie (No 1097, *Merck,* Darmstadt), activée par chauffage de $^3/_4$ h. à 300–500° C.
2. *Soude caustique* pro analysi (No 6498, *Merck*), en solution 1 N dans l'eau distillée.
3. *Acides aminés* purs (*Hoffmann-La Roche,* Bâle), en solutions $^1/_{1000}$ M dans l'eau distillée [100 ml de ces solutions contiennent 0,3 ml d'acide chlorhydrique concentré, pur (No 317, *Merck*); pour la cystine 1 ml de cet acide, et rien pour la cystéine, car présente comme chlorhydrate].

   Les 22 acides aminés suivants ont été examinés:

   acide dl-aspartique, acide l(+)-glutamique; glycine, dl-alanine, d-valine, dl-norvaline, d(+)-leucine, d-isoleucine, dl-norleucine; dl-sérine, dl-thréonine; l-cystéine • HCl, l-cystine, dl-méthionine; l-phénylalanine, l-tyrosine, dl-tryptophane; l-proline, l-hydroxyproline; L(—)-histidine, L(+)-arginine, d-lysine.

   On a également examiné la carnosine (*Hoffmann-La Roche*).
4. *Mélanges-dissolvants:* à base de butanol normal (No 988, *Merck*), d'éthanol (alcool absolu de la *Régie*) et d'eau distillée, en proportions 70 : 30 : 30 (mélange III des colorants [13])) et 60 : 40 : 40 (mélange IV des colorants [13])), en volume.

   Le mélange III contient environ 23,1 % d'eau, en volume.
   Le mélange IV contient environ 28,6 % d'eau, en volume.
5. *Révélateur:* 0,1 g ninhydrine (*Hoffmann-La Roche*) dans 40 ml d'alcool absolu de la *Régie* et 10 ml d'acide acétique glacial (No 60, *Merck*). A la glacière, ce révélateur se conserve quelques jours.
6. *Ether* puriss., anhydre (séché sur Na; *Siegfried,* Zofingue).
7. *Paraffine,* de bas point de fusion, purifiée par agitation de quelques minutes, à chaud, avec de l'alumine hautement activée, dont on la sépare ensuite par décantation [12])[13]).

B. *Appareillage*

Il se rapporte aux opérations suivantes:

1. *Préparation de la plaque*
   a) plaque ordinaire
   b) plaque selon *Marchal* et *Mittwer*
2. *Développement*
3. *Révélation*
   a) ordinaire
   b) en vue du report des zones
4. *Report*
5. *Fixation.*

1. *Préparation de la plaque*

On a adopté pour toutes les plaques le format uniforme 9×24 cm; le verre est du verre à vitre.

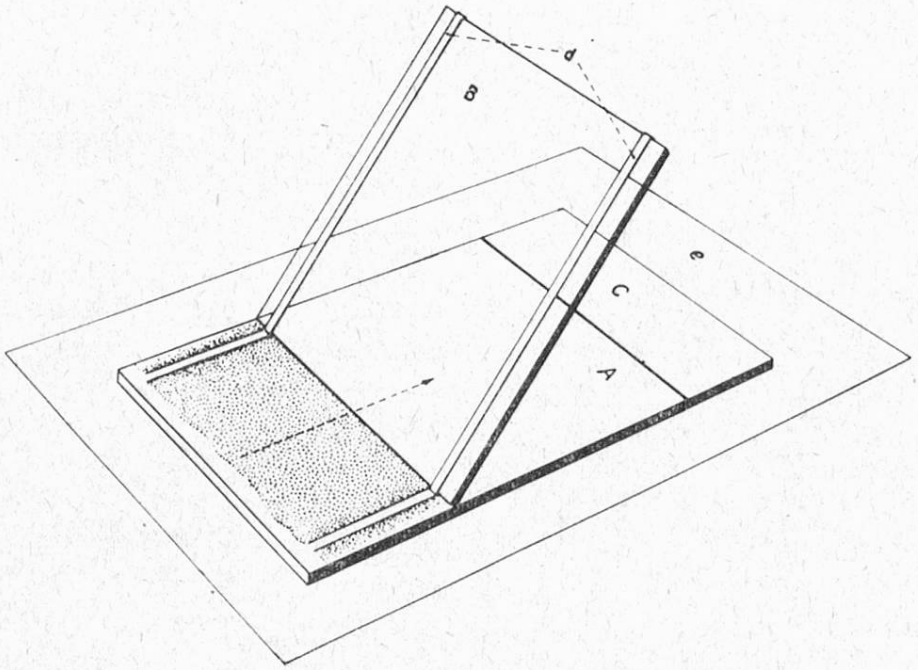


Fig. 1

a) *Plaque ordinaire*

Prendre une feuille de papier e portant un arrêt C constitué, par exemple, par un porte-objet collé à quelques centimètres d'un des bords. Placer la plaque A (9×24 cm) sur la feuille de papier en l'appuyant, dans la largeur, contre l'arrêt. Déposer à l'autre bout de la plaque, sur toute sa largeur (sur et contre la plaque), un petit tas d'alumine (on peut également répandre un peu d'alumine sur toute la surface de la plaque) et étendre régulièrement celle-ci

sur la plaque avec un égaliseur B. Celui-ci est constitué par une plaque de verre 9×12 cm, ayant dans la largeur un bord bien rectiligne, sur laquelle on a tendu, dans la longueur, et de chaque côté, un élastique d, dont l'épaisseur déterminera celle de la couche d'alumine. Tenir l'égaliseur *verticalement* dans une main, sur la plaque, en l'y appuyant un peu et le conduire sur toute la longueur de celle-ci en le guidant avec le pouce d'un côté et le médium de l'autre (cf. Fig. 1). Si la plaque d'alumine ainsi préparée présente des défauts (trous, raies, etc.), on les enlève en faisant passer l'égaliseur une deuxième ou une troisième fois sur la plaque, en présence d'un excès d'alumine [12]).

b) *Plaque selon Marchal et Mittwer*

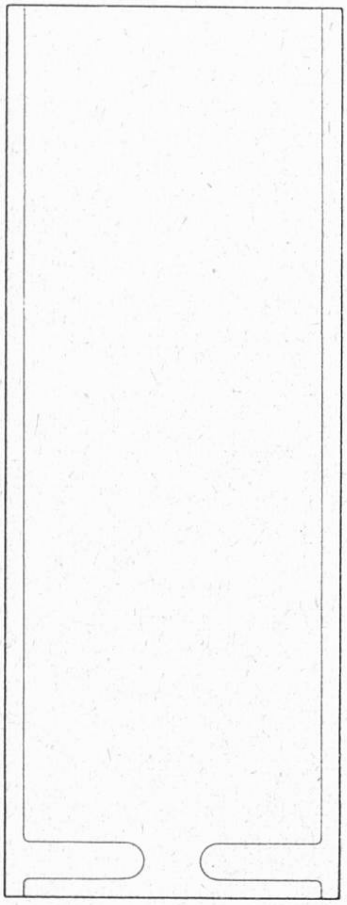


Fig. 2

Marchal et *Mittwer* [10])[11]) ont décrit les premiers la chromatographie radiale sur papier. Leur technique, qui donne d'excellents résultats, a pu être appliquée sans difficulté à la plaque d'alumine *). Préparer pour cela une plaque 9×24 comme décrit ci-dessus, sous a). Puis enlever par aspiration, dans la largeur et à environ 1 cm du bord, une bande d'alumine d'une largeur de 1 cm environ, au moyen d'un tube de verre raccordé à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un tuyau de caoutchouc ordinaire. Laisser un pont d'alumine, de largeur égale à environ 1 cm, au milieu, et déposer la substance sur ce pont (cf. Figure 2). Le cas échéant ne pas laisser de pont, mais déposer, à la place où il aurait été, l'alumine contenant la substance à chromatographier (technique du report des zones), qui jouera ainsi le rôle de pont.

2. *Développement*

Pour le développement utiliser le dispositif représenté par la Figure 3. Avoir soin de n'employer que des pipettes d'alimentation très propres (si possible toujours les mêmes pour le même mélange-dissolvant) et *scellées* à une extrémité.

*) Cette plaque a été utilisée pour la première fois, dans notre Laboratoire, par *P. Wirz.*

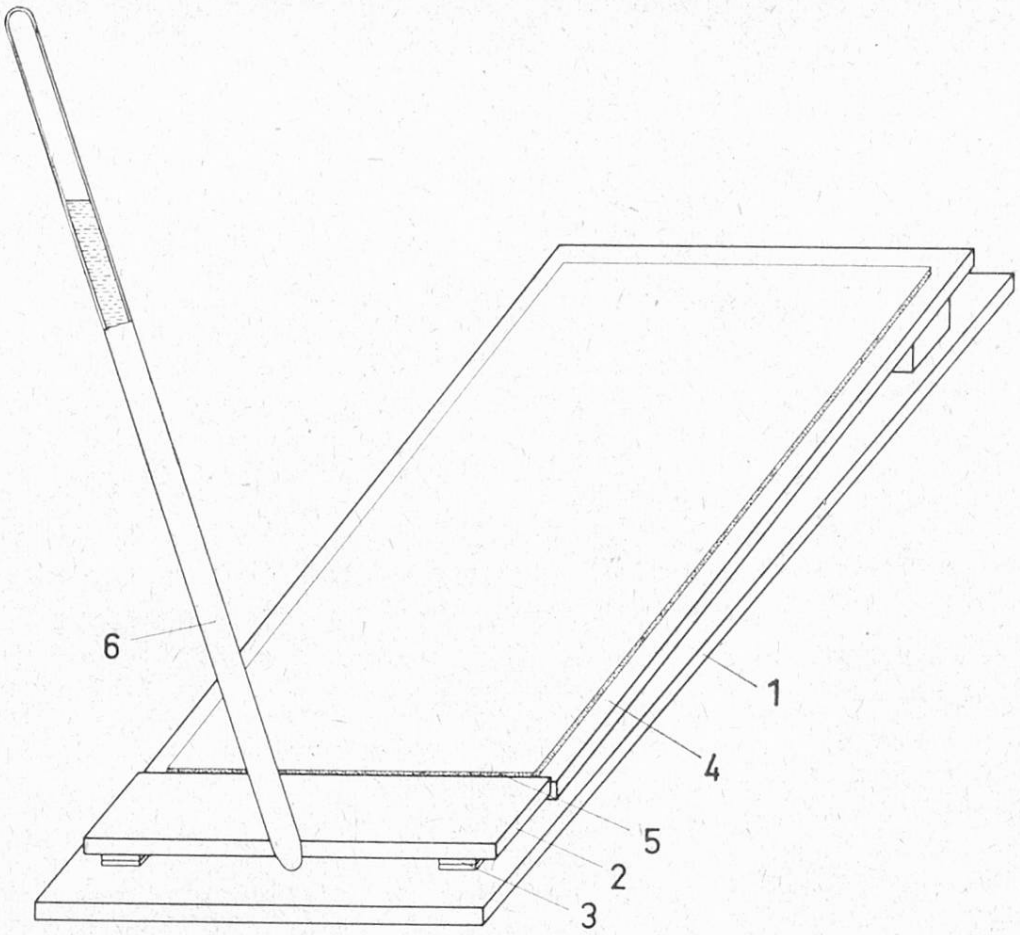


Fig. 3
Développement lent à l'évaporation

1 = Plaque de base.
2 = Plaque de verre sous laquelle se forme le film de mélange-dissolvant.
3 = 2 couvre-objets superposés, dont l'épaisseur permet à un film continu de mélange-dissolvant de se former entre la plaque de base 1 et la plaque de verre 2.
4 = Plaque de verre 9×24 sur laquelle l'alumine est étalée.
5 = Pont d'alumine, assurant la jonction entre le film de mélange-dissolvant et l'alumine sur la plaque.
6 = Pipette d'alimentation, inversée. L'orifice inférieur doit être assez grand pour permettre le passage des bulles d'air. La pointe est scellée. La pipette est inclinée et elle contient de 15 à 16 ml de liquide.

On a constaté, en effet, que lorsque les pipettes sont obturées par du caoutchouc (un bout de tuyau, avec 1–2 billes de verre) les séparations ne sont plus nettes après un certain temps de service; on a pu démontrer que cela est dû à des impuretés, provenant du caoutchouc, qui passent dans le mélange-dissolvant (le caoutchouc se recouvre à l'intérieur, avec le temps, d'une poudre blanche). En effet, tout redevient normal si on a soin de bien laver la pipette et de changer le caoutchouc. Pour éviter cet inconvénient, on a supprimé le caoutchouc et scellé la pipette.

Avec ce dispositif on a une alimentation en mélange-dissolvant lente, continue et de composition constante, tout en travaillant à l'évaporation, à la température ambiante.

3. *Révélation*

a) *ordinaire*

Prendre une cuvette de verre, parallélipipédique, capable de recevoir une plaque 9×24, qu'on puisse recouvrir d'une plaque de verre. Dans la cuvette inclinée, placer la plaque d'alumine, inclinée aussi, et introduire une quantité d'éther anhydre suffisante pour mouiller le bas de la plaque sur quelques mm, puis couvrir. Une fois l'éther parvenu en haut de la plaque, retirer rapidement celle-ci de la cuvette et pulvériser aussitôt dessus le révélateur, en commençant par le haut de la plaque. Prendre un pulvérisateur en verre de diamètre pas trop fin, de manière à assurer une pulvérisation assez rapide. Le but du traitement par l'éther est d'obtenir une plaque humide (au même degré d'humidité), condition sine qua non pour pouvoir pulvériser dessus la solution du révélateur sans qu'il se forme de cratères qui déformeraient ou détruiraient l'image. Porter ensuite la plaque dans l'étuve, à 104° C, et l'y laisser quelques minutes, tout en examinant de temps en temps l'apparition et l'aspect des taches.

b) *en vue du report des zones*

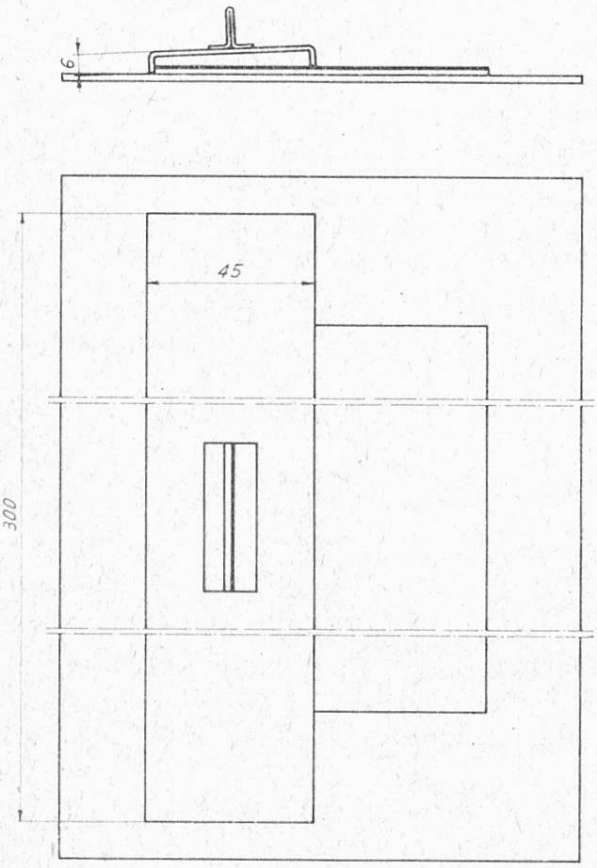


Fig. 4

Ici, la plaque porte deux chromatogrammes semblables dont l'un est révélé et l'autre sert au report des zones. Traiter par l'éther comme décrit ci-dessus, sous a). Sortir rapidement la plaque de la cuvette et en recouvrir aussitôt la moitié, dans le sens longitudinal, au moyen d'une cache spéciale en aluminium (cf. Figure 4), puis pulvériser le révélateur sur la moitié visible. Enlever la cache et porter la plaque dans l'étuve, comme ci-dessus. Sur la base du chromatogramme révélé, reporter les zones du chromatogramme non révélé, qu'on désire examiner de plus près, sur une autre plaque (plaque ordinaire ou plaque selon *Marchal* et *Mittwer*).

4. *Report*

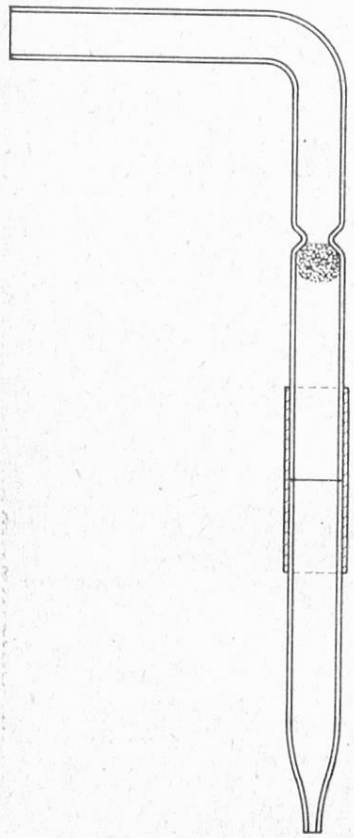


Fig. 5

Utiliser, pour le report, le dispositif représenté par la Figure 5. C'est un tube de verre (diamètre = env. 6-8 mm) coudé dont une extrémité est reliée à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un tuyau de caoutchouc ordinaire, pour plus de souplesse, alors que l'autre extrémité présente, à environ 3 cm de la sortie, un rétrécissement, causé par 2 à 3 pointes de *Vigreux*, destiné à recevoir et retenir un petit tampon d'ouate. Ce dernier en place, relier le tube coudé à une pointe de verre assez fine: le dispositif est prêt. Mettre la trompe en route et promener la pointe sur la zone (sèche) qu'on désire reporter; celle-ci est aspirée et se dépose contre le tampon d'ouate. Amener ensuite le dispositif au-dessus de la deuxième plaque, à l'endroit voulu, et couper le vide. L'alumine emprisonnée dans le tube tombe et il suffit de tapoter légèrement celui-ci pour qu'elle en sorte complètement. Aplatir avec une spatule le petit tas d'alumine reportée, puis développer.

5. *Fixation*

Porter la plaque, bien sèche et inclinée, dans un bac incliné contenant la paraffine purifiée (cf. A) et fondue, en quantité juste nécessaire pour mouiller quelques mm de son bord inférieur, le tout étant placé dans une étuve réglée à 104° C environ. Une fois la paraffine arrivée en haut de la plaque, retirer celle-ci du bac de fixation et la laisser refroidir: elle est alors fixée.

C. Mode opératoire

Préparer une plaque ordinaire d'alumine de format 9×24 (cf. B. 1. a)); il va de 9 à 10 g environ d'alumine sur une telle plaque.

Porter ensuite, avec un capillaire, de la soude caustique 1 N sur la plaque d'alumine, au point de départ, c'est-à-dire à 1 cm environ du bord, dans la largeur, et faire ainsi une tache d'un diamètre maximum de 1 cm environ, puis sécher la plaque pendant 3 minutes à 104° C environ. Retirer la plaque de l'étuve, la laisser refroidir – ce qui prend environ 2 minutes si on a soin de la poser sur 2 ou 3 plaques de verre superposées – et porter sur la tache d'alcali, également avec un capillaire, la solution $^1/_{1000}$ M de l'acide aminé à examiner et ce en quantité telle que la tache ainsi formée ait un diamètre maximum d'environ 5 mm.

A titre indicatif, cette quantité est de 5 à 7 microlitres, correspondant à environ 0,5–1,5 γ d'acide aminé.

Une fois l'acide aminé déposé sur l'alumine, sécher de nouveau la plaque pendant 3 minutes à 104° C, puis la laisser refroidir et la monter selon le dispositif représenté par la Figure 3.

Développer ensuite à l'évaporation, à la température ambiante, de manière que 20 à 25 ml de mélange-dissolvant passent sur la plaque, ce qui requiert 6 à 8 h. environ.

Prendre en été le mélange-dissolvant III et en hiver le mélange-dissolvant III ou IV, suivant le cas (cf. A).

Le développement terminé, sécher la plaque pendant ½ h. à 104° C. Après refroidissement, y faire monter de l'éther anhydre, la révéler (cf. B 3 a) et b), 4) et la fixer éventuellement (cf. 5. b)).

Pour les quantités d'arome («Suppenwürze») et d'extrait de viande à prendre, voir ci-après sous D. 6.

D. Bref examen des divers facteurs qui ont conduit au mode opératoire décrit sous C.

Ces facteurs sont:

1. Grandeur et forme de la plaque.
2. Qualité et degré d'activation de l'alumine.
3. Nature de l'alcali utilisé pour alcaliniser le point de départ.
4. Composition des mélanges-dissolvants.
5. Quantité de mélange-dissolvant.
6. Concentration des solutions d'acides aminés et des hydrolysats de protéines.
7. Mode de chromatographie.
8. Durée du développement.
9. Température du développement.
10. Révélation.
11. Agents tensio-actifs.
12. Réactions colorées spéciales.

Ce classement est schématique et quelque peu arbitraire, car la plupart de ces facteurs influent mutuellement les uns sur les autres. C'est ainsi que tel progrès réalisé dans l'étude d'un facteur a souvent forcé de reprendre l'examen d'un ou de plusieurs autres facteurs.

1. *Grandeur et forme des plaques*

Les premiers essais ont été faits avec des plaques 9×12 mais les 11 cm environ de trajet utile disponible ne pouvaient suffire pour séparer tous les acides aminés qu'on peut rencontrer dans un hydrolysat. C'est pourquoi le format 9×24 a été adopté plus tard, le trajet utile comportant ainsi 23 cm environ.

Quant à la forme des plaques, c'est la plaque ordinaire qui est la plus utile, car elle permet de faire des comparaisons (3 ou 4 chromatogrammes sur la même

plaque). Mais le plus grand pouvoir séparateur revient à la plaque selon *Marchal* et *Mittwer*; cette plaque nécessite cependant l'emploi de plus grandes quantités de substance.

2. *Qualité et degré d'activation de l'alumine*

Toutes les premières plaques ont été faites avec l'alumine pour chromatographie *Merck*. Plus tard, on a constaté, dans le domaine des colorants synthétiques, que cette alumine et celles de *Woelm* ne se comportaient pas tout à fait de la même façon, dans les mêmes conditions. Il en est résulté le désir de comparer entre elles le plus grand nombre possible d'alumines commerciales et c'est ainsi qu'on a examiné les produits suivants:

Allemagne: alumine pour chromatographie de *Merck* (No 1097), à Darmstadt;
alumine pour chromatographie de *Riedel-de Haen*, à Seelze;
alumine selon *Wislicenus* [22]) (*Riedel-de Haen*);
alumines pour chromatographie, neutre et alcaline, de *Woelm*, à Eschwege.

Angleterre: alumine pour chromatographie de *British Drug Houses*, à Poole;
alumine pour chromatographie de *Hopkin* and *Williams, Ltd.*, à Chadwell Heath, Essex;
alumine pour chromatographie de *Light*, à Colnbrook, Bucks.;
alumine pour chromatographie de *May* and *Baker*, à Dagenham, Essex;
alumine pour chromatographie de *The General Chemical and Pharmaceutical Company, Ltd.*, à Sudbury, Wembley (*Judex Works*).

Etats-Unis (USA): alumines pour chromatographie F-20 et XF-21 de *l'Aluminum Company of America* (ALCOA), à New York;
alumines H-41, H-43 et H-51 de la même maison.

France: alumine pour chromatographie de *Rhône-Poulenc (Prolabo)*, à Paris.

Italie: alumines pour chromatographie, neutre et basique, de *C. Erba*, à Milan.

Toutes ces alumines ont été activées par chauffage de 3/4 h. à 400° C environ, puis examinées avec le même mélange de colorants et le même hydrolysat de protéine, dans les mêmes conditions. Des différences sensibles ont été constatées et c'est l'alumine *Merck* qui, dans le cas particulier, a donné les meilleurs résultats.

L'étude du degré d'activation, ou de désactivation, de l'alumine (on l'active au maximum et la désactive partiellement par addition d'eau) sera poursuivie, celle-ci n'étant pas terminée et ce facteur jouant un rôle très important. Il peut même être indiqué, dans le cas des hydrolysats de protéines, de conduire parallèlement 2 plaques: une avec de l'alumine hautement activée et l'autre avec de l'alumine non activée ou avec de l'alumine hautement activée, désactivée avec 5 % d'eau distillée, en poids.

3. Nature de l'alcali utilisé pour alcaliniser le point de départ

Des essais ont été faits avec la soude caustique 1 N, la potasse caustique 1 N et le carbonate de sodium 1 N. C'est la soude caustique 1 N qui a été choisie, la potasse caustique 1 N ne semblant pas meilleure et le carbonate de sodium 1 N semblant un peu moins bon.

L'alcalinisation de l'alumine au point de départ, telle qu'elle a été décrite sous C, ne conduit pas à une destruction des acides aminés, comme on pourrait le craindre. Pour s'en assurer, on a fait des taches d'acides aminés sur les taches d'alcali séchées et on a attendu jusqu'à 10 minutes avant de sécher la plaque; après développement, la révélation a eu lieu sans difficulté et tout a été normal. Une racémisation partielle ou totale des acides aminés au cours de ce traitement n'est pas exclue [5)17)] et ce point devra être examiné de plus près.

4. Composition des mélanges-dissolvants

De très nombreux mélanges-dissolvants ont été essayés mais on ne citera ici que ceux qui peuvent rendre des services. Ce sont: l'eau, les mélanges pyridine*): eau 1 : 1 (50,45 % d'eau, en poids) et 80 : 54 en volume (40,6 % d'eau, en poids; ce dernier mélange correspond pratiquement à la composition moléculaire de l'hydrate de pyridine, c'est-à-dire pyridine. 3 H_2O), α-picoline*) : eau 60 : 40 en volume (41,2 % d'eau, en poids) et, tout particulièrement, les mélanges de butanol normal : éthanol : eau 70 : 30 : 30 (Mélange III) et 60 : 40 : 40 en volume (Mélange IV).

Au sujet des mélanges III et IV précités, il est intéressant de relever que les proportions relatives de leurs 3 constituants semblent optimales. En effet, en maintenant constants la quantité d'eau et le nombre total de ml des 3 composants, et en faisant varier les quantités de n-butanol et d'éthanol, les résultats obtenus ont été moins bons. On a aussi essayé de supprimer l'éthanol et de ne travailler qu'avec du butanol normal saturé d'eau, même en prolongeant la durée du développement, de façon à faire passer sur la plaque une quantité d'eau correspondant à celle qui y passe habituellement ou même la dépassant sensiblement: le résultat était franchement mauvais et démontrait la nécessité de la présence d'éthanol.

---

*) pyridine pauvre en soufre et α-picoline des *Rütgerswerke*, à Castrop-Rauxel 2, Allemagne.

On a constaté que le mélange III est indiqué pour l'été et le mélange IV pour l'hiver; de ce fait, il est parfois recommandable de conduire 2 plaques parallèlement: une avec le mélange III et l'autre avec le mélange IV.

On trouvera, rassemblées dans le tableau ci-après, les distances parcourues par divers acides aminés dans quelques-uns des mélanges-dissolvants cités. Ces indications ne prétendent pas à une exactitude absolue et il convient de se rappeler qu'elles se rapportent à des acides aminés isolés et purs; en mélange, les résultats seraient sans doute différents, par suite de l'interaction mutuelle des acides aminés les uns sur les autres.

L'examen de ce tableau et, plus particulièrement, de sa partie consacrée au mélange IV, montre que certaines séparations sont possibles.

Tableau

eau distillée		pyridine-eau (1:1 en vol.)		pyridine-eau (80 : 54 en vol.)		mélange IV n-butanol-éthanol-eau (60 : 40 : 40 en vol.)	
acide aminé	trajet parcouru mm	acide aminé	trajet parcouru mm	acide aminé	trajet parcouru mm	acide aminé	trajet parcouru mm
arginine	69	acide aspartique	43	proline	8—9	acide aspartique	18
cystéine	77	glycine	47	sérine	11	cystéine	19
acide aspartique	80	acide glutamique	54	cystine	11	lysine	26
lysine	90	lysine	56	cystéine	12	cystine	27
acide glutamique	92	arginine	63	thréonine	13	acide glutamique	27
tryptophane	93	histidine	70	hydroxyproline	21	arginine	27
tyrosine	95	alanine	75	glycine	32	sérine	30
sérine	96	valine	80	méthionine	33	thréonine	31
méthionine	96			phénylalanine	42	glycine	32
histidine	96			tyrosine	42	histidine	36
phénylalanine	96			leucine	46	hydroxyproline	40
alanine	96			tryptophane	46	carnosine	41
hydroxyproline	97			norleucine	47	alanine	43
glycine	97			valine	48	méthionine	47
thréonine	98			isoleucine	50	valine	51
cystine	98			alanine	57	tyrosine	52
isoleucine	100					norvaline	57
leucine	100					leucine	65
norvaline	100					isoleucine	69
valine	101					norleucine	73
norleucine	103					phénylanaline	80
proline	103					proline	80
						tryptophane	92

Remarques relatives au tableau

a) *Pour les essais avec l'eau distillée:* plaques 9 x 12; alumine *Merck* hautement activée; taches NaOH 1 N; solutions d'acides aminés $^1/_{1000}$ M; durée = 2 h.; travail à l'évaporation, en bac ouvert, à la température ambiante [12]).

b) *Pour les essais avec les mélanges de pyridine et eau:* plaques 9 x 12; alumine *Merck* hautement activée; taches NaOH 1 N; solutions d'acides aminés $^1/_{1000}$ M; durée = 6 h.; travail à l'évaporation, à la température ambiante, avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante (cf. Figure 3).

c) *Pour les essais avec le mélange de butanol normal, éthanol et eau (60:40:40):* plaques 9x24; alumine *Merck* hautement activée; taches NaOH 1 N; solutions d'acides aminés $^1/_{1000}$ M; durée = 8 h.; travail à l'évaporation, à la température ambiante, avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante (cf. Figure 3); quantité de mélange-dissolvant utilisée = 29—34 ml.

5. *Quantité de mélange-dissolvant*

On a trouvé – pour les plaques 9×24 (alumine = 9–10 g) – que la quantité de mélange III ou IV à utiliser est avantageusement comprise entre 20 et 25 ml. Une quantité plus faible n'est généralement pas suffisante et une quantité plus forte amène trop d'eau sur la plaque, d'où diminution du pouvoir séparateur de l'alumine. Cette observation peut être rapprochée de celle faite en chromatographie sur papier par *Chartier, van Klaveren* et *Vaillancourt* [1]).

6. *Concentration des solutions d'acides aminés et des hydrolysats de protéines*

Pour les acides aminés, des essais ont été faits avec quelques-unes de ces substances aux concentrations M/100, M/500, M/1000, M/2000 et M/5000. On a trouvé que c'est la concentration M/1000 qui donne les meilleurs résultats. Pour les hydrolysats de protéines, tels que les aromes («Suppenwürzen»), il est indiqué de travailler à deux concentrations différentes, la plus forte permettant de voir les acides aminés présents en faible quantité et la plus faible aidant à séparer les acides aminés présents en forte quantité. Les concentrations adoptées sont 1 ml d'arome dans respectivement 50 et 100 ml d'eau distillée.

Les acides humiques et le sel présents ne paraissant pas gêner le développement, il n'est donc pas nécessaire de les éliminer auparavant.

Pour un extrait de viande, genre *Liebig*, les 2 concentrations adoptées sont 1 g d'extrait dans respectivement 25 et 50 ml d'eau distillée.

La quantité de solution à examiner, portée sur la plaque, sur la tache d'alcali séchée, est d'environ 5 à 7 microlitres.

7. *Mode de chromatographie*

Les 3 modes suivants ont été essayés:

a) En continu («Durchlauf»), avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante, avec un minimum d'évaporation sur la plaque. Pour réaliser ces conditions, la plaque d'alumine est placée dans une chambre de verre assez plate. Pour l'alimentation, voir la Figure 3. Pour assurer la circulation du liquide sur la plaque, on fixe, à son autre extrémité, au moyen d'un ou deux élastiques placés dans la largeur, une bande de papier-filtre de même largeur, raccordée à l'alumine au moyen d'un pont de cette substance. On fait passer la bande de papier-filtre entre la chambre et son couvercle, de façon à ce qu'elle pende librement au-dehors sur une certaine longueur. Le mélange-dissolvant passe de l'alumine sur le papier-filtre, sort à l'extérieur et s'évapore, assurant ainsi la circulation régulière d'un liquide de composition constante sur l'alumine.

b) En bac ouvert, à l'évaporation. Etant donné que le mélange-dissolvant se trouve dans le bac et que celui-ci est ouvert, il en résulte que le liquide s'évapore aussi bien dans le récipient que sur la plaque et que sa composition change en ces deux endroits.

c) A l'évaporation, avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante (cf. Figure 3). Du fait de l'évaporation, la composition du liquide change sur la plaque.

De ces 3 modes de chromatographie, c'est le dernier qui a donné les meilleurs résultats.

8. Durée du développement

Elle est de 6 à 8 h pour les 20 à 25 ml des mélanges III et IV recommandés.

On a trouvé qu'il est plus indiqué de préciser la quantité de mélange-dissolvant à utiliser que de fixer une durée déterminée.

Le double développement (développer, sécher et développer à nouveau) ne s'est pas montré meilleur que le développement simple et présente l'inconvénient d'une durée double.

9. Température du développement

On a généralement développé à la température ambiante, c'est-à-dire à une température moyenne d'environ 20° C. Des essais faits à 50 et 75° C ont montré qu'on peut ainsi réduire très fortement la durée du développement (cette observation a également été faite par d'autres auteurs [6][16])) au prix d'une séparation moins bonne, semble-t-il. Vu son intérêt, l'étude de ce facteur sera poursuivie.

10. Révélation

La révélation est faite avec la ninhydrine qui permet de bien voir – sur l'alumine – tous les acides aminés examinés, même la proline et l'hydroxyproline. La concentration de la solution de ninhydrine, dans l'alcool absolu de la *Régie,* est de 0,2 %, meilleure que 0,1 %. Cette solution doit contenir passablement (20 % en volume) d'acide acétique glacial pour assurer la révélation, du fait de l'alcalinité de l'alumine.

On a aussi examiné la révélation au moyen d'acide o-coumarique *), selon *Cook* et *Luscombe* [4]), qui a l'avantage de ne pas détruire les acides aminés; elle donne avec eux, sur papier, des composés fluoresçant en jaune dans l'ultra-violet. Sur l'alumine et en milieu neutre comme en milieu acétique, cette révélation donne un résultat négatif pour les acides aminés (les essais ont été faits avec un hydrolysat de protéines); avec l'alcali, par contre, le résultat est positif et c'est ainsi qu'on peut voir sans difficulté jusqu'où la soude caustique se déplace (elle reste assez près du point de départ, sous forme d'une assez grosse tache à forte fluorescence jaune dans l'ultra-violet).

Sur l'alumine, tous les acides aminés examinés ne fluorescent pas dans l'ultra-violet; après révélation avec la ninhydrine, toutefois, l'acide aspartique présente une belle fluorescence orangée.

---

*) provenance: «*The British Drug Houses Ltd.*», Poole, Angleterre.

11. Agents tensio-actifs

On a incorporé au mélange-dissolvant III divers agents tensio-actifs, aux concentrations en substance active égales à 0,1; 0,2; 0,3 et 0,5 %. Les agents utilisés ont été les suivants: chlorure de cétylpyridinium puriss. (*Schuchardt*, à Munich); Benzalcan en solution à 10 % (*Siegfried*) = Benzethonium chloratum de la pharmacopée américaine; Desogen en solution à 10 % (*Geigy*); laurylsulfonate de sodium.

La concentration optimum en agent tensio-actif est située entre 0,1 et 0,5 % de substance active et l'amélioration obtenue (séparation d'un hydrolysat de protéines) est assez faible et ne semble pas justifier le recours à ces substances.

Pour le développement en présence d'agents tensio-actifs, l'alimentation par pipette de la Figure 3 ne convient pas; il faut prendre une cuvette telle que celles utilisées pour la coloration des préparations microscopiques (dimensions externes: environ 9×7×4 cm), y placer, dans les rainures, une plaque de verre (environ 7,5×4 cm) autour de laquelle on a enroulé 2-3 épaisseurs de papier-filtre. C'est contre cette plaque de verre verticale, donc contre le papier-filtre (dont le rôle est d'amener le mélange-dissolvant sur la plaque d'alumine), qu'on fait appuyer cette dernière, placée horizontalement, sur la cuvette. Pour assurer un meilleur contact entre l'alumine et le papier-filtre, on dépose un bourrelet d'alumine contre ce dernier. Pour réduire l'évaporation du mélange-dissolvant dans la cuvette, la partie découverte de celle-ci est couverte d'une plaquette de verre.

12. Réactions colorées spéciales

Pour gagner du temps et faciliter l'identification de certains acides aminés, il peut être indiqué de conduire simultanément plusieurs plaques semblables pour y mettre en évidence tel ou tel acide aminé au moyen de réactifs appropriés (réactions colorées spécifiques) [7][8][9][17][20][21]. Pour le moment, on n'a pu examiner qu'une de ces réactions colorées, avec un résultat positif. Il s'agit de la coloration rouge que donne la carnosine avec le diazoïque de la sulfanilamide [19][20].

Cette étude sera poursuivie.

Conclusions

La chromatographie des acides aminés sur «plaque» d'alumine est possible. Elle semble susceptible de rendre des services pour contrôler la pureté des acides aminés individuels. Etant donné sa relative rapidité, elle peut également être utile pour donner une orientation rapide sur un hydrolysat. Enfin, les très petites quantités de substance auxquelles elle fait appel font qu'elle pourrait peut-être trouver un emploi en chimie biologique.

Cette chromatographie des acides aminés sur «plaque» d'alumine ne prétend pas remplacer la chromatographie sur papier mais pourra peut-être la compléter dans certains domaines.

En concluant, je tiens à remercier Monsieur le Professeur *Högl,* Chef du Contrôle des denrées alimentaires, de m'avoir permis de poursuivre ces recherches. Mes remerciements vont également aux maisons *Aluminum Company of America,* à New York, *Rhône-Poulenc,* à Paris et *Woelm,* à Eschwege, pour avoir mis à ma disposition, à titre gracieux, leurs alumines pour chromatographie.

Résumé

1. On a étendu aux acides aminés et à des hydrolysats de protéines la technique de la chromatographie sur «plaque» d'alumine, c'est-à-dire sur une couche mince de cet adsorbant, mise au point dans notre laboratoire pour la séparation et l'identification des colorants pour denrées alimentaires.
2. La qualité et le degré d'activation de l'alumine jouent un grand rôle. 18 alumines différentes ont été examinées et c'est l'alumine pour chromatographie *Merck,* hautement activitée par chauffage de $^3/_4$ h à 300-500° C, qui a donné les meilleurs résultats dans le cas particulier.
3. Pour obtenir le déplacement quantitatif, sans traînée, des 22 acides aminés examinés et de la carnosine, il faut alcaliniser l'alumine au point de départ (NaOH 1 N).
4. Les meilleurs mélanges-dissolvants sont, pour cette chromatographie, des mélanges de butanol normal, éthanol et eau en proportions 70 : 30 : 30 et 60 : 40 : 40 en volume.
5. C'est le développement lent, à l'évaporation, à la température ambiante, avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante, qui a donné les meilleurs résultats.
6. La technique de la plaque présente les avantages d'être assez rapide (6 à 8 h., à la température ambiante) et de permettre de travailler avec de très petites quantités de substance (0,5 à 1,5 γ; solutions d'acides aminés $^1/_{1000}$ M); de plus, l'alumine possède un pouvoir séparateur élevé.
7. Les trajets parcourus diffèrent suffisamment, pour beaucoup d'acides aminés, pour permettre certaines séparations. L'examen d'hydrolysats de protéines est possible (le sel et les matières humiques ne semblent pas gêner le développement).
8. Les plaques révélées peuvent être fixées avec de la paraffine.

Zusammenfassung

1. Die Technik der Chromatographie auf Aluminiumoxyd-«Platten» ist bei 22 Aminosäuren und Carnosin mit Erfolg angewendet worden.
2. Es können auch Proteinhydrolysate mit dieser Technik untersucht werden (das Salz und die Huminsäuren scheinen nicht störend zu wirken).
3. Die Versuchsbedingungen sind: Aluminiumoxyd für Chromatographie *Merck* (18 verschiedene Al_2O_3-Marken und -Qualitäten wurden untersucht) aktiviert während $^3/_4$ Std. bei 300–500° C, Alkalisieren des Startpunktes (NaOH 1 N), Aminosäure-Lösungen $^1/_{1000}$ M, Laufmittel : n-Butanol-Aethanol-Wasser (70 : 30 : 30 oder 60 : 40 : 40 in Vol.), langsames Entwickeln bei Raumtemperatur (6–8 Stdn.), unter Verdunstung, mit einer Laufmittel-Zufuhr konstanter Zusammensetzung.
4. Nach der Sichtbarmachung der Aminosäuren können die Platten mit Paraffin fixiert werden.

Summary

1. The chromatography of amino acids and protein hydrolysates on aluminium oxide «plates» is described (it does not seem necessary to remove the salt and the humic acids).
2. The quality and the degree of activation of the aluminium oxide play an important part. 18 different qualities and marks of aluminium oxide have been examined and it has been found that the product of *Merck* gives the best results in this particular case, after activation at 300-500° C for 3/4 hr.
3. To ensure the displacement of the amino acids without tailing, it is necessary to spot the starting spot with alcali.
4. Neutral solvent mixtures (n-butyl alcool : ethyl alcohol : water) are used and the development takes place in the open, at room temperature, under slow evaporation of the solvent on the «plate».
5. The «plates» can be fixed with paraffin.
6. This method is sensitive (it has been developed with 0,5-1,5 γ of amino acid; solutions $^1/_{1000}$ M) and relatively rapid (6-8 hrs).

Bibliographie

1) *Chartier, J., van Klaveren, F. W., Vaillancourt, G.:* J. Chromatography **1** (1958) 325.
2) Chem. Eng. News **36** (1958) 60-2.
3) *Consden, R., Gordon, A. H., Martin, A. J. P.:* Biochem. J. **38** (1944) 224.
4) *Cook, E. R., Luscombe, M.:* Nature **180** (1957) 708.
5) *Greenberg, D. M.:* «Amino acids and proteins. Theory. Methods. Application». Ch. C. Thomas, Springfield, Illinois. (Chromatographie d'adsorption, p. 77 et 222; racémisation, p. 61-2).
6) *Himes, J. B., Metcalfe, L. D.:* Chem. Eng. News **36** (1958) 80.
7) *Jutisz, M.:* «Chromatographie des acides aminés, peptides, protéines et constituants azotés des nucléo-protéines». Fascicule No 2312 (12. 1. 1950) 32 p. Centre de perfectionnement technique, Maison de la Chimie, 28 rue Saint-Dominique, Paris. (Chromatographie sur Al_2O_3, p. 3 et 8-10; réactions colorées, p. 13).
8) — Bull. Soc. chim. France (1952) 821-30 (Réactions colorées, p. 824).
9) *Lederer, E.* et *M.:* «Chromatography. A review of principles and applications». 2e éd., 1957, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, Princeton. (Chromatographie sur Al_2O_3, p. 291 et 293-7; réactions colorées, p. 316-7).
10) *Marchal, J. G., Mittwer, T.:* Proc. Koninkl. Nederland Acad. Wetenschap., **54** C (1951) 391-2 (C. A. **46**, 2442).
11) — C. R. Soc. Biol. **145** (1951) 417-21 (C. A. **46**, 318).
12) *Mottier, M., Potterat, M.:* Ces Trav. **43** (1952) 123-5.
13) — Analytica Chimica Acta **13** (1955) 46-56.
14) *Mottier, M.:* Ces Trav. **47** (1956) 372-86.
15) *Moore, S., Stein, W. H.:* J. Biol. Chem. **192** (1951) 663; **211** (1954) 2 et 893.
16) *Roberts, H. R., Kolor, M. G.:* Nature **180** (1957) 384-5.
17) *Schmidt, C. L. A.:* «The chemistry of the amino acids and proteins». 1938, Ch. C. Thomas, Springfield, Illinois. (Réactions colorées, p. 187-9; racémisation, p. 157-61).
18) *Spackman, D. H., Stein, W. H., Moore, S.:* Analytical Chem. **30** (1958) 1190-1206.

[19]) *Tempus, P., Högl, O.:* Ces Trav. **46** (1955) 527.
[20]) *Tempus, P.:* «Fleischextrakte, Hefeextrakte und Eiweisshydrolysate. Ein Beitrag zur Kenntnis ihrer stickstoffhaltigen Verbindungen». 1956, Thèse, Université de Berne. (Réactions colorées, p. 52, 138-9 et 148).
[21]) *Turba, F.:* «Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie». 1954, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. (Chromatographie sur Al_2O_3, p. 135, 139-40 et 142; réactions colorées, p. 82-3 et 89-91).
[22]) *Wislicenus, H.:* Kolloid-Ztschr. **100** (1942) 66-82.

H. Vögeli, Vereinigung Schweizerischer Futtermittelfabrikanten, Coppet, und Institut für Haustierernährung, ETH Zürich:

Die Charakterisierung des Hefeproteins mit Hilfe der Papierchromatographie

Die Futterhefe ist ein in der Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere viel verwendetes Produkt, das ursprünglich vorwiegend als Eiweisslieferant eingesetzt wurde, später aber mehr und mehr auch als Träger von Vitaminen des B-Komplexes Bedeutung erlangte. Mit den nachfolgend zu besprechenden Untersuchungen nahmen wir uns vor, die seinerzeit in Ems fabrizierte Hefe, eine auf Holzzuckerschlempe gezüchtete Torula utilis, auf ihre Aminosäurezusammensetzung zu prüfen, wozu wir uns der Papierchromatographie bedienten.

In Tabelle 1 folgen zunächst einige Angaben über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Fraktion der Hefe.

Tabelle 1

Der Anteil des nach verschiedenen Fällungs- und Extraktionsverfahren bestimmten Nichteiweisstickstoffes am Gesamtstickstoff der Hefe

Fällung mit	Nichteiweiss-stickstoff in % des Gesamt-stickstoffs	Extraktion mit	Nichteiweiss-stickstoff in % des Gesamt-stickstoffs
Kupferhydroxyd (1)	8,7	Trichloressigsäure (2)	16,4
Trichloressigsäure (1)	23,8	Wasser (3)	26,1
Tannin (1)	12,8	Alkohol (4)	12,5

(1) Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch Bd. III), Neumann Verlag, Radebeul und Berlin 1951.
(2) 8 %ige kalte Trichloressigsäure nach P. Roine [22])
(3) Dreimalige Extraktion während je 5 Minuten mit kochendem Wasser nach H. T. Macpherson [12])
(4) Dreimalige Extraktion während 1½ Stunden mit 75 %igem Alkohol.

Je nach der verwendeten Methode zur Trennung des Eiweisstickstoffes vom Nichteiweisstickstoff fanden wir ganz verschiedene Werte. Von *Dirr* und *Dekker* [5]) auf anderen Wegen gewonnene Resultate ergaben einen Gehalt an Nichteiweisstickstoff von 26,4 %, der gut mit unserer Trichloressigsäurefällung und der Heisswasserextraktion übereinstimmt. Die schon vielfach gemachte Erfahrung, dass die Fällung mit Kupferhydroxyd sich zur Trennung des Eiweisstickstoffes vom Nichteiweisstickstoff nur schlecht eignet, hat sich hier erneut bestätigt. Wird die Hefe vor der Reineiweissbestimmung nach *Barnstein* einer Heisswasserextraktion unterzogen, so kann im Rückstand nur noch 78,9 % des Gesamtstickstoffs gefällt werden, gegenüber 91,3 % in nicht vorbehandelter Hefe. Im Heisswasserextrakt konnte mit Trichloressigsäure nur eine sehr geringe Menge Stickstoff (0,7 % bezogen auf den Gesamtstickstoff) ausgefällt werden; der Extrakt war also nahezu vollständig frei von Eiweiss.

Die Hydrolyse des Eiweisses stellt eine wichtige Stufe der Aminosäureanalyse dar. Um die dabei auftretenden Verluste nach Möglichkeit zu beschränken, sind zwei Punkte von besonderer Bedeutung:

1. Trennung des Eiweisses von den übrigen Nährstoffen (Fette, Kohlenhydrate).
2. Möglichst grosse Verdünnung bei der Hydrolyse.

Während die Entfernung der Fette, die nach den Vorschriften von *Reichert* [21]) durchgeführt wurde, keine Schwierigkeiten bot, mussten wir auch eine nur annähernd befriedigende Abtrennung der Kohlenhydrate aufgeben.

Anschliessend an die Entfettung wurde die Hefe mit 75 % Alkohol extrahiert, was uns gestattete, die frei vorliegenden Aminosäuren getrennt von den im Eiweiss gebundenen zu erfassen. Die so vorbehandelte Hefe wurde mit einem grossen Ueberschuss an 6 n HCl 24 Stunden am Rückflusskühler hydrolysiert. Die alkalische Hydrolyse zur Bestimmung des Tryptophans erfolgte mit 5 n NaOH in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° C.

Eine saubere papierchromatographische Trennung der Aminosäuren konnte nur mit gereinigten Hydrolysaten erreicht werden. Wir verwendeten dazu einen Kationenaustauscher vom Typ Zerolit 225.

Die papierchromatographische Trennung erfolgte zweidimensional. Der Hauptteil der Aminosäuren konnte absteigend mit Butanol-Eisessig-Wasser im ersten und Phenol-Wasser im zweiten Lauf getrennt werden. Für die verbleibenden Aminosäuren Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Methionin und Valin verwendeten wir das aufsteigende Verfahren von *Boissonnas* [2]) mit Butanol-Methylaethylketon-Wasser im ersten und Butanol-Methanol-Wasser im zweiten Lauf.

Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren erfolgte nach der kolorimetrischen Ninhydrinmethode, mit dem nach *Boissonnas* [4]) abgeänderten Reagens von *Moore* und *Stein* [16]). Versuche, die Ninhydrinreaktion quantitativ direkt auf dem Papier durchzuführen, mussten aufgegeben werden. Wie Untersuchungen von *Thompson* und Mitarbeiter [23]) später zeigten, kann die quantitative Bestimmung auf dem Papier nur unter völligem Ausschluss des Sauerstoffes

in einer alkoholgesättigten Kohlensäureatmosphäre gelingen. Wir führten demnach die Reaktion nach dem Ausschneiden der Aminosäureflecke im Reagensglas aus. Nach der zweidimensionalen Trennung der Aminosäuren des Hefehydrolysates gelang es nur ausnahmsweise, den Papierblindwert durch KOH-Behandlung nach *Boissonnas* [3][4]) dem Lösungsmittelblindwert anzugleichen, weshalb es sich als notwendig erwies, aus jedem Chromatogramm 3 Papierstücke zur Bestimmung einer Blindwertkorrektur auszuschneiden. Da bei der zweidimensionalen Entwicklung der Chromatogramme durch Adsorption im Papier Verluste auftreten, die je nach Aminosäure 3 bis 15 % betragen können, mussten die Eichwerte entsprechend korrigiert werden. Die Verluste, die bei der Trocknung der Papierbogen und bei der Entfernung der Lösungsmittel auftreten, sind viel unbedeutender.

Zur Besprechung der Ergebnisse übergehend, wollen wir zuerst die Aminosäurezusammensetzung der alkohollöslichen Fraktion kurz streifen. Mit Ausnahme von Cystin, Histidin, Methionin und Tryptophan erwiesen sich sämtliche Aminosäuren, die im Hefeprotein selbst festgestellt wurden, auch als frei vorkommend. Zusätzlich wurden im Extrakt noch folgende Verbindungen gefunden: β-Alanin, α- und γ-Aminobuttersäure, Citrullin, Ornithin, Asparagin, Glutamin, Glutathion und zwei unbekannte Flecke, wovon der eine sehr wahrscheinlich Homoserin darstellt. Viele dieser Verbindungen, die vor der Anwendung der Papierchromatographie als sehr selten vorkommend betrachtet wurden, haben sich seither als allgemein verbreitet erwiesen. Am quantitativen Aufbau des Alkoholextraktes beteiligen sich die einzelnen Aminosäuren sehr unterschiedlich. Die Glutaminsäure, das Glutamin und das Alanin machen zusammen bereits 40,5 % des Aminosäurestickstoffs dieser Fraktion aus, während die übrigen

Tabelle 2

Aminosäurestickstoff in Prozent des Gesamtstickstoffs

	Eigene Untersuchung	*Nehring* und *Schwertfeger*	*Fink* und *Just*
Arginin	8,12	9,09	10,92
Cystin	0,56	0,67	1,71
Histidin	3,17	4,67	5,26
Leucin	6,56	7,54	—
Lysin	9,06	8,18	11,60
Methionin	0,63	0,96	
Phenylalanin	2,07	1,74	
Threonin	3,78	3,40	
Tryptophan	0,79	1,01	1
Tyrosin	1,01	—	2,93
Valin	4,61	3,98	—

nur in geringen Mengen vorkommen und z.T. einer quantitativen Bestimmung überhaupt nicht zugänglich waren.

Die Hauptmenge der Aminosäuren kommt natürlich in der Alkoholunlöslichen Proteinfraktion vor, die sich aus 18 Bausteinen zusammensetzt. Ziehen wir die Ergebnisse beider Fraktionen zusammen, so beteiligt sich der Stickstoff der wichtigsten Aminosäuren am Gesamtstickstoff: gemäss den Angaben von Tabelle 2.

Verglichen werden diese Ergebnisse mit ebenfalls an Futterhefe gewonnenen Resultaten von *Nehring* und *Schwertfeger* [19]), sowie von *Fink* und *Just* [7]). Die von den beiden ersten Autoren angewandte Methodik deckt sich am ehesten mit der unserigen. Der Grössenordnung nach herrscht eine recht gute Uebereinstimmung, obschon auffällt, dass viele von uns bestimmte Werte etwas tiefer liegen. Die Unterschiede mögen einerseits auf die verschiedene Herkunft des Untersuchungsmaterials, anderseits darauf zurückzuführen sein, dass *Nehring* und *Schwertfeger* nur 5 bis 12 Stunden hydrolysierten, die Hydrolysate fraktioniert reinigten und ausserdem das Tryptophan direkt im Eiweiss bestimmten.

Bezogen auf den Gesamtstickstoff der Hefe, wurden in der alkohollöslichen und der -unlöslichen Fraktion folgende Anteile der verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen identifiziert (Tabelle 3).

Tabelle 3

Verteilung des Stickstoffs in Prozent des Gesamtstickstoffs

Aminosäurestickstoff	73,8
Ammoniakstickstoff	6,7
Huminstickstoff	3,2
Phosphatidstickstoff	0,9
Rest	15,4

Abgesehen von den methodisch bedingten Verlusten, dürfte der nicht identifizierte Stickstoff zur Hauptsache aus Nucleotidstickstoff bestanden haben.

Ein wichtiges Ziel der qualitativen und quantitativen Aminosäurebestimmung besteht darin, in Ergänzung oder an Stelle von Tierversuchen Aussagen über die biologische Wertigkeit (BW) der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion zu erlauben. Im folgenden soll erörtert werden, inwieweit dieses Ziel verwirklicht werden kann.

Verhältnismässig einfach gestaltet sich die Beurteilung der biologischen Wertigkeit eines Proteins auf Grund der chemischen Analyse, wenn man den ermittelten Gehalt an essentiellen Aminosäuren dem Aminosäurebedarf der betreffenden Tierart direkt gegenüberstellt. Damit diese Methode zu brauchbaren Ergebnissen führt, müssen jedoch verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Zu diesen gehören u.a. die Kenntnisse, in welchem Umfange die in einem Futter festgestellten Aminosäuren ausnutzbar sind; vor allem aber ist es notwendig,

dass man über den Bedarf der verschiedenen Tierkategorien an essentiellen Aminosäuren möglichst gut unterrichtet ist. Gerade in dieser Beziehung bestehen heute noch grosse Lücken. Bis jetzt sind umfassende Daten betreffend den Bedarf an essentiellen Aminosäuren nur am Kücken und Ferkel sowie an der Ratte gewonnen werden.

Eine neue Methode zur Beurteilung des ernährungsphysiologischen Wertes der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion auf Grund der Bausteinanalyse besteht darin, dass das Ergebnis dieser Analyse mit einem möglichst vollwertigen Bezugseiweiss, z.B. Eiereiweiss, verglichen wird. Dieser Vergleich führt zunächst zur Berechnung des sogenannten Eiproteinverhältnisses (EPV):

$$\text{EPV} = \frac{\text{Aminosäure im Versuchsprotein}}{\text{Aminosäure im Eiprotein}} \cdot 100$$

Nehring [17]) verwendet an Stelle des Eiproteins Kuhmilchprotein als Bezugseiweiss und ermittelt daraus das Milchproteinverhältnis (MPV) wie folgt:

$$\text{MPV} = \frac{\text{Aminosäure im Versuchsprotein}}{\text{Aminosäure im Milchprotein}} \cdot 100$$

Mitchell und Block [13]) greifen zum Zwecke der Bewertung eines Proteins auf Grund der Eiweissbausteinanalyse nur die Aminosäure mit dem kleinsten Eiproteinverhältnis heraus und berechnen dann den sog. «chemical score». *Oser* [20]) ermittelt einen EAA-Index (essential amino acid index), indem er das Eiproteinverhältnis aller essentiellen Aminosäuren (n) heranzieht und folgende Formel verwendet:

$$\text{EAA-Index} = \sqrt[n]{\text{EPV}_a \cdot \text{EPV}_b \cdot \ldots\ldots \text{EPV}_n}$$

Nehring [18]) schlägt neuerdings vor, als Bezugseiweiss für die Bewertung von Eiweissfuttermitteln nicht nur die Kuhmilch, sondern die Sauenmilch heranzuziehen.

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist die Höhe des EAA-Indexes der untersuchten Hefe je nach der Wahl des Bezugsproteins sehr variabel. Mit Kuhmilch werden allgemein höhere Werte erzielt als mit Eiereiweiss.

Tabelle 4

Indices und biologische Wertigkeit der Torulahefe

Bezugsprotein	Vollei	Kuhmilch	Sauenmilch
EAA-Index	67	75	89
BW (Goyco; Felix)		45 – 63	
Rel. Wachstumswert (Fink und Hock)		34—70	

Auffallend ist der von uns berechnete hohe Index bei Verwendung von Sauenmilcheiweiss als Bezugsgrösse, was auf deren im allgemeinen geringeren Gehalt an essentiellen Aminosäuren zurückzuführen ist. *Nehring* [18]) gibt für Brauereihefe bei Verwendung von Eiereiweiss als Bezugsgrösse einen EAA-Index von 70,6 an. In einer weiteren Arbeit berechnen *Nehring* und *Schwertfeger* [19]) für Futterhefe einen EAA-Index von 73.

Als die biologische Wertigkeit begrenzende Aminosäuren, d.h. als Aminosäuren mit dem kleinsten Ei- bzw. Milchproteinverhältnis ergaben sich ziemlich eindeutig Cystin und Methionin. Damit stimmen verschiedene Beobachtungen aus Tierversuchen überein, wonach die Wachstumswirkung von Futterhefe durch Cystin- bzw. Methioninzulage wesentlich verbessert werden konnte. Auch Leucin, Isoleucin und Arginin können nach unserem Befund Minimumfaktoren darstellen.

Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit die auf chemischem Wege gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten der biologischen Prüfung von Hefeeiweiss übereinstimmen. Wir verweisen diesbezüglich erneut auf Tabelle 4. *Goyco* und *Asenjo* [9]) bestimmten in einem Versuch mit wachsenden Ratten eine biologische Wertigkeit zweier Torulahefen mit 45 bzw. 49. *Felix* und *Pendl* [6]) stellten ebenfalls in einem Versuch mit Ratten eine biologische Wertigkeit des Hefeeiweisses von 63 fest. Es liegen auch Tierversuche vor, in denen das Hefeeiweiss mit einem Standardeiweiss, meist Milch- oder Ei-Eiweiss, verglichen wurde. Im Vergleich zu Milcheiweiss bestimmten *Fink* und *Hock* [8])[10])[11]) in verschiedenen Versuchen mit Ratten einen relativen Wachstumswert des Hefeeiweisses von 34 bis 70.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die im Tierversuch ermittelten Daten für den biologischen Wert des Hefeeiweisses ausserordentlich variieren. Es ist kaum anzunehmen, dass diese Variabilität nur auf Unterschieden und Ungenauigkeiten der angewandten Versuchsmethodik beruht. Vielmehr muss angenommen werden, dass zwischen den einzelnen Hefearten und selbst innerhalb derselben Art, vermutlich vor allem als Folge ungleicher Wachstumsbedingungen, biologische Wertigkeitsdifferenzen bestehen, die realer Natur sind. Es darf

vermutet werden, dass diese Differenzen im allgemeinen weniger als Folge eines unterschiedlichen Aminosäuremusters, denn als Folge einer unterschiedlichen Ausnützbarkeit dieses Musters in Erscheinung treten. Diese Vermutung erhärtet die an sich nicht neue Feststellung, wonach Aussagen über die biologische Wertigkeit der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion, die sich ausschliesslich auf eine chemische Analyse stützen, nicht ohne stark einschränkende Vorbehalte gemacht werden dürfen. Anderseits ist ohne weiteres anzuerkennen, dass die chemische Analyse der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion hinsichtlich deren biologische Wertigkeit wertvolle Anhaltspunkte zu liefern vermag.

Von *Block* und *Mitchell* [1][14][15]) ist die Korrelation zwischen chemischer und biologischer Bestimmung der Proteinqualität berechnet worden. Sie fanden eine sehr enge Korrelation sowohl zwischen dem «chemical score» als auch zwischen dem «EAA-Index» und der im Tierversuch bestimmten biologischen Wertigkeit. Unter bestimmten, hier nicht näher zu diskutierenden Voraussetzungen kann die chemische Analyse von Proteinen, obschon sie einen groben Eingriff in den nativen Zustand des Eiweisses darstellt und mit zahlreichen Fehlerquellen behaftet ist, zu Ergebnissen führen, die der im Tierversuch bestimmten biologischen Wertigkeit sehr nahekommen.

Literatur

1) *Block, R. J.* und *Michell, H. H.:* Nutrition Abst. and Revs. **16**, 249 (1946).
2) *Boissonnas, R. A.:* Helv. Chim. Acta **33**, 1966, (1950).
3) — Helv. Chim. Acta **33**, 1972, (1950).
4) — Helv. Chim. Acta **33**, 1975, (1950).
5) *Dirr, K.* und *Decker, P.:* Biochem. Z. **316**, 245, (1944).
6) *Felix, K.* und *Pendl, J.:* Z. physiol. Chem. **283**, 128, (1948).
7) *Fink, H.* und *Just, F.:* Biochem. Z. **300**, 84, (1938).
8) *Fink, H.* und *Hock, A.:* Ztschr. f. Naturforschung **2***b*, 187, (1947) (zit. nach Hock, A. Arch. f. Tierernährung **5**, 225, (1955)).
9) *Goyco, J. A.* und *Asenjo, C. F.:* J. Nutrition **33**, 593, (1947).
10) *Hock, A.*, Biochem. Z. **321**, 302, (1951).
11) — Arch. f. Tierernährung **5**, 225, (1955).
12) *Macperson, H. T.:* J. Sci. Food Agric. **8**, 362, (1952).
13) *Mitchell, H.* und *Block, R. J.:* J. biol. Chem. **163**, 509, (1946).
14) — J. biol. Chem. **163**, 599, (1946).
15) *Mitchell, H.:* Wissensch. Abh. Deutschen Akad. Landw. Wissensch. V/2, 279, (1954).
16) *Moore, S.* und *Stein, W. H.:* J. Biol. Chem. **176**, 367, (1948).
17) *Nehring, K.:* Wissensch. Z. Univ. Rostock, Heft 1 der Reihe Mathem. und Naturw. (1952).
18) — Sitzungsber. Deutschen Akad. Landw. Wissensch. Berlin, Bd. 1, Heft 11, (1952).
19) — und *Schwertfeger, E.:* Die Pharmazie **9**, 913, (1954).
20) *Oster, B. L.:* J. Am. Diet. Assoc. **27**, 396, (1951). Zit. nach K. Nehring [17]).
21) *Reichert, R.:* Helv. Chim. Acta, **27**, 961, (1944).
22) *Roine, P.:* Ann. Acad. Sci. Fennicae, Serie A, II Chemica, 26, (1947).
23) *Thompson, J. F., Zacharias, R. M.* und *Steward, F. C.:* Plant. Physiol. 26, 375, (1951).

Nachfolgende Kurzreferate konnten wegen Zeitmangel nicht gehalten werden:

A. Roethlisberger, Sanary-sur-Mer:

Wie alkoholische Weingärung mit Hilfe von Methylenblau mikroskopisch kontrolliert werden kann

Bei der Weingärung ist es immer schwierig festzustellen, wie die Weinhefe arbeitet. Wohl geben der Geschmack, die Dichte des gärenden Weinmostes, die Temperatur des Fasses und die Kohlensäureentwicklung einige Anhaltspunkte hierüber. Die folgende, von mir entwickelte und seit Jahren mit Erfolg angewendete Methode dürfte sich zum Verfolgen der Gärtätigkeit der Hefe besser eignen:

Die Hefe wird mit einem Farbstoff, vorzugsweise Methylenblau, gefärbt und unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung untersucht. Die toten Zellen nehmen den Farbstoff an, wogegen die lebende Hefe weniger leicht angefärbt wird. Durch Auszählen der gefärbten und ungefärbten Zellen lässt sich somit der ungefähre Prozentsatz der lebenden, elliptischen Zellen ermitteln.

In Südfrankreich hat man kein Interesse, den Weinmost mehr als nötig zu belüften, da einerseits unnötige Arbeit vermieden, anderseits ein übermässiger Zucker- und Mineralstoffverbrauch durch die als Folge der Belüftung verstärkte Entwicklung der Hefe verhindert werden soll. Die vorstehend beschriebene Methode gibt die Möglichkeit, rasch festzustellen, ob der Weinmost belüftet werden muss. Finden sich gegen 100 % lebende Hefezellen, so ist Belüftung nicht notwendig; beträgt der Anteil lebender Zellen beispielsweise nur 50 %, so muss je nach Gutdünken belüftet werden. Sind alle Hefezellen gefärbt, d.h. abgestorben, so muss vor der Belüftung neue lebende Hefe dem Weinmost zugesetzt werden.

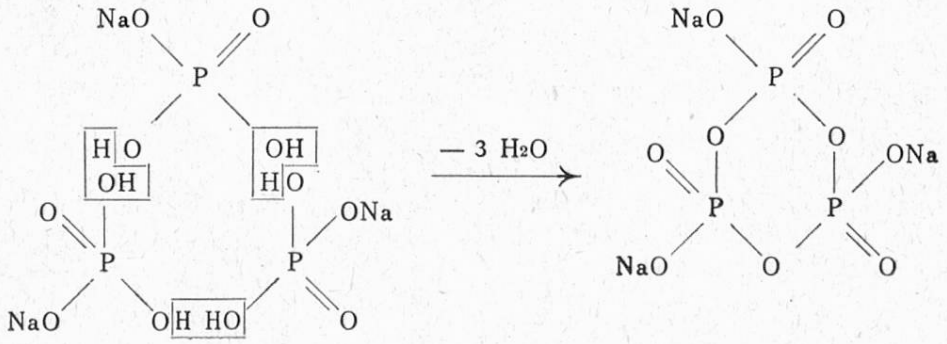
F. Ruf, Ludwigshafen a. Rhein:

Bemerkungen zur Chemie und Pharmakologie der Metaphosphate

Im Zusammenhang mit der Anwendung der gesundheitlich unbedenklichen Polyphosphate als Zusatzstoffe bei der Lebensmittelherstellung wird immer wieder auf die angeblich gesundheitlich bedenklichen *Metaphosphate* hingewiesen. Im folgenden wird deshalb in einer kurzen Zusammenfassung über die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet referiert.

Die Gruppe der kondensierten Phosphate umfasst neben den Polyphosphaten mit Kettenstruktur auch die echten Metaphosphate mit ringförmigem Anion der allgemeinen Zusammensetzung $(Me^{I}PO_3)_n$ und mit einem Molverhältnis von $Na_2O : P_2O_5 = 1 : 1$. Diese Verbindungen haben damit dasselbe $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnis wie z.B. das bereits im Jahre 1833 von *Graham* [1]) als Entwässerungsprodukt von NaH_2PO_4, also einem Hydrogenmonophosphat erhaltene und jedem Chemiker von der Phosphorsalzperle her bekannte «Natriumhexametaphosphat». Sowohl durch Messung der Diffusionskoeffizienten, des Dissoziationsvermögens als auch vor allem durch röntgenographische Strukturanalysen wurde in den vergangenen 10 Jahren die schon 1940 von *Rudy* und *Schlösser* [2]) auf Grund potentiometrischer Titrationskurven aufgestellte Behauptung bewiesen, dass dieses «Natriumhexametaphosphat» trotz seines 1 : 1 betragenden $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnisses kein echtes Metaphosphat im Sinne der heutigen *Thilo*'schen Nomenklatur [3]) ist, sondern ein kettenförmig gebautes, echtes Polyphosphat darstellt. Da weder die Konstitution noch das Molekulargewicht dieser Verbindung einem «Hexametaphosphat» entspricht, muss daher zur Vermeidung jeder Verwechslung mit den echten Metaphosphaten die Bezeichnung «Grahamsalz» an Stelle des falschen und irreführenden Namens «Natriumhexametaphosphat» treten.

Somit scheidet das «Grahamsalz» für diese Betrachtung aus, da wir hier nur die *echten Metaphosphate* in ihrer Chemie und Pharmakologie betrachten wollen. Wie letztes Jahr bereits ausgeführt [4]), erhält man durch Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnis die hoch-, mittel- und niedermolekularen Polyphosphate. Ebenfalls durch «Kondensation» der Hydrogenmonophosphate bilden sich echte Metaphosphate:



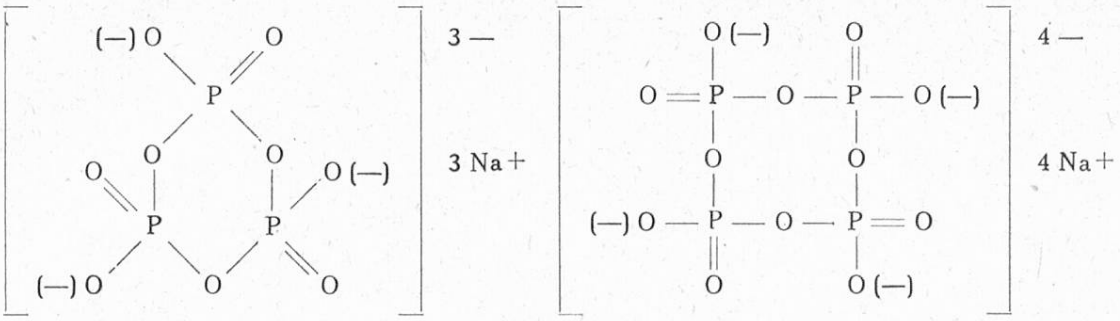
Der Verlauf der thermischen Dehydratisierung – und damit die Art und Menge der entstehenden «kondensierten Phosphate» – ist aber neben dem Verhältnis der Kationenäquivalente zur Gesamtzahl der P-Atome weiterhin im wesentlichen abhängig [5]) von

1. der Grösse und Ladung des Kations, dessen saures Salz als Ausgangssubstanz verwendet wird;
2. dem Wasserdampfpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre [6]);
3. der Geschwindigkeit und Art des Erhitzens;
4. der Temperatur, auf die endgültig erhitzt wird.

Ohne hierzu auf Einzelheiten einzugehen, muss festgestellt werden, dass sich bei der bis heute einzig möglichen Arbeitsweise zur Herstellung der Polyphosphate im Schmelzfluss die Metaphosphate in einer Nebenreaktion bei demselben Na_2O : P_2O_5-Verhältnis bilden wie das hochmolekulare Natriumpolyphosphat Grahamsalz, nämlich einem solchen von 1 : 1. Jedoch entstehen die reinen Natriummetaphosphate nur bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Grahamsalz. Des weiteren ist für die Bildung der Entwässerungsprodukte der Kationenradius massgebend, und zwar entstehen unter gleichen Bedingungen bei Verwendung mittelgrosser Kationen vorwiegend Metaphosphate, während sehr kleine und sehr grosse Kationen die Bildung hochmolekularer Polyphosphate mit Kettenanionen bewirken [7]). Für die Praxis bedeutet dies, dass z.B. in Anwesenheit von Natriumionen – vor allem aber von Zink- und Magnesiumionen – auch echte Metaphosphate gebildet werden, während die Kalium- und Lithiumverbindungen – ebenso wie die freien Säuren – frei von Metaphosphaten sind. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn nach *Thilo* [8]) das Grahamsalz im ungünstigsten Falle zu 90 % aus hochmolekularen Polyphosphaten mit einer «durchschnittlichen Kettenlänge» von etwa 80 besteht und stets etwa 5 % Trimeta- und höchstens 3 % Tetrametaphosphat enthält. Der Rest setzt sich aus kleinen Mengen niedermolekularer Polyphosphate zusammen. Jedoch nimmt mit abnehmender Kettenlänge bei der technischen Herstellung der Polyphosphate auch der Gehalt an Metaphosphaten ab, da mit steigendem Na_2O : P_2O_5-Verhältnis, wie es zur Herstellung der mittel- und niedermolekularen Polyphosphate notwendig ist, die Zahl der Endgruppen zunehmen muss. Nur bei den kettenförmigen Molekülen ist die Zahl der Endgruppen variabel, während die zyklischen Metaphosphate keine Endgruppen besitzen.

Wie des weiteren die Untersuchungen von *van Wazer* [9]) zeigten, ist es fabrikationstechnisch nicht möglich, den Gehalt an diesen Verunreinigungen bei der Herstellung von mittel- und hochmolekularen Natriumpolyphosphaten zu vermeiden, da die Bildung der Metaphosphate und ihre Menge auf der Einstellung eines «Schmelzengleichgewichts» beruhen.

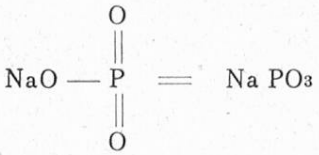
Von diesen Metaphosphaten mit ringförmigem Anion sind bisher nur Salze und Ester der



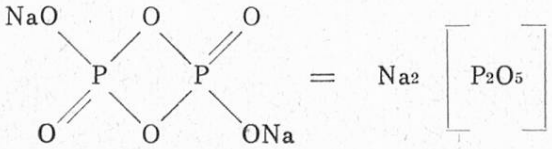
$H_3P_3O_9 = (HPO_3)_3$ $H_4P_4O_{12} = (HPO_4)_4$

tri- und tetrameren Säure bekannt.

Obwohl sich in der Literatur [10]) eine Reihe von Angaben über ein Monometaphosphat



sowie ein Dimetaphosphat



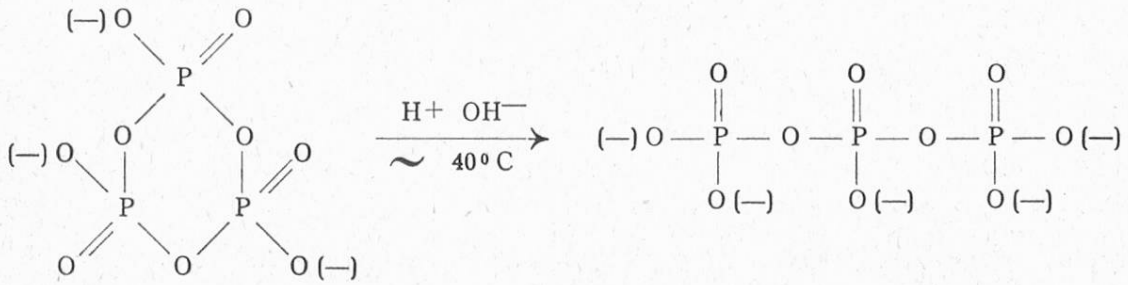
finden, konnten durch Nacharbeiten [8]) der in den Veröffentlichungen genannten Darstellungsweisen die beiden erwähnten Metaphosphate nicht erhalten werden. Im übrigen müsste das Monometaphosphat als einzig bekannte Sauerstoffverbindung des fünfwertigen Phosphors mit nur 3 Sauerstoffatomen Radikalcharakter haben und dürfte deshalb nur bei Temperaturen oberhalb 500° C auftreten. Das Dimetaphosphat kann ebenfalls als solches gar nicht existieren, denn: «Aller Erfahrungen nach und auf Grund von Ueberlegungen *Paulings* sind aber kondensierte Anionen, die aus zwei tetraedrischen Anionen entstanden gedacht werden können und über zwei Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind, nicht existenzfähig» [11]).

Die von *van Wazer* [12]) geäusserte Vermutung der Existenz höherer Metaphosphate, also z.B. Penta- oder Hexametaphosphate, konnte bis heute nicht sicher gestellt werden.

Zur speziellen Chemie der Metaphosphate muss festgestellt werden, dass sie Salze starker, mehrfach einbasischer Säuren [2]) und ihre Alkalisalze leicht, die Tetrametaphosphate mehrwertiger Kationen schwer wasserlöslich sind. Diesen Ringverbindungen fehlen aber die gerade die Polyphosphate auszeichnenden Eigenschaften, weshalb sie auch keine technische Bedeutung in der Industrie erlangt haben. Sie werden in grosstechnischem Masse überhaupt nicht hergestellt.

Diese Metaphosphate finden sich somit nur als nicht vermeidbare, im Höchstfall 8 % betragende Verunreinigungen in den produktionstechnisch notwendigen und durch keine anderen auch nur annähernd gleichwertigen Polyphosphate ersetzbaren Verbindungen vom Typ des Grahamsalzes. Da des weiteren die Hydrolyse aller hochmolekularen Polyphosphate «vom Ende der Kette her» über die Zwischenstufe Trimetaphosphat verläuft [13][14]), wurde eine Prüfung der pharmakologischen Eigenschaften für erforderlich gehalten, zumal aus einer amerikanischen Arbeit [15]) hervorgeht, dass diesen Metaphosphaten eine gesundheitliche Bedenklichkeit zukommen soll.

Eine solche «Bedenklichkeit» ist aber allein schon aus rein chemischen Ueberlegungen heraus nicht einzusehen, denn einmal besitzen die Metaphosphate keine den Polyphosphaten auch nur annähernd gleichen Eigenschaften, wie z.B. das Ionenbindungsvermögen, die solche Bedenken rechtfertigen würden, und zum andern hydrolysieren die beiden Metaphosphate in saurer und alkalischer Lösung – vor allem bei erhöhter Temperatur – sehr schnell in die entsprechenden Polyphosphate, also in Verbindungen mit Kettenstruktur:



Auf Grund dieses – in Verbindung mit den Molekulargewichtsbestimmungen in Glaubersalzschmelzen – gleichzeitig als Konstitutionsbeweis dienenden Hydrolysenmechanismus [11]) können Metaphosphate nur wirken wie Polyphosphate, zumal eine Rückverwandlung der Aufspaltungsprodukte bisher unter keinen Umständen gelungen ist. Trotzdem haben sich verschiedene Forscher mit der physiologischen Wirkung dieser Metaphosphate beschäftigt. *Zipf* [16]) hat bei seinen Bestimmungen der akuten Toxizität verschiedener kondensierter Phosphate festgestellt, dass bei peroraler Zufuhr das Grahamsalz und Trimetaphosphat wesentlich weniger toxisch sind als Kochsalz. *Schreier* und *Nöller* [17]) studierten den Umsatz dieser Metaphosphate im Säugerorganismus. Sie kamen zu der interessanten Feststellung, dass Tri- und Tetrametaphosphate im Magen-Darmkanal hydrolysiert werden und dadurch – wie bei den Polyphosphaten – ausschliesslich Orthophosphat entsteht.

Sehr eingehend hat sich mit dem stoffwechselphysiologischen Verhalten der Metaphosphate ein Untersuchungskreis um *Hodge* [18]), USA, beschäftigt. Die Ergebnisse dieses Kurzzeit-Fütterungsversuches mit kondensierten Phosphaten bei Ratten und Hunden lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Von 15 Gruppen zu je 5 männlichen Ratten erhielten 12 Gruppen zusätzlich zu ihrer Standarddiät (Fox Chow ration) kondensierte Phosphate, und zwar in

Mengen von 0,2, 2 und 10 %. Eine Kontrollgruppe wurde mit der von Zusatzstoffen freien Fox Chow ration gefüttert, eine andere mit 5 % Dinatriumorthophosphat (=Monophosphat) sowie eine weitere mit 10 % Kochsalz (NaCl). Folgende kondensierte Phosphate wurden untersucht: Natriumtrimetaphosphat, Natriumtetrametaphosphat, Natriumtripolyphosphat und Grahamsalz (=«Natriumhexametaphosphat»). Zweimal wöchentlich wurde das Gewicht dieser Versuchstiere sowie während der einmonatigen Versuchsdauer die Mortalität bestimmt.

Zusätzliche Gruppen von je 14 Ratten erhielten die gleiche Grunddiät einschliesslich der genannten Konzentrationen an kondensierten Phosphaten. Am 3., 7. und 15. Tag der einmonatigen Versuchsdauer wurden aus dieser Versuchsserie je 3, am 28. Tag 5 Tiere jeder Versuchsgruppe getötet, zuerst die Nierengewichte festgestellt und dann histologisch untersucht.

Die Rattenversuche zeigten folgende Ergebnisse: Alle Gruppen, die mit bis zu 2 % kondensierten Phosphaten bzw. 5 % Orthophosphat gefüttert wurden, zeigten ein völlig normales Wachstum. Dagegen wiesen jene Ratten, welche 10 % Kochsalz oder 10 % eines der kondensierten Phosphate erhielten, eine Wachstumsretardation auf. Es ist bemerkenswert, dass kein Tier ad exitum kam und mit Ausnahme der Nieren auch keine Organ- oder Gewebeveränderungen zeigte.

Die Nieren sowohl der Gruppe mit 10 % Kochsalzzugabe als auch der mit 10 % Grahamsalz, Tripolyphosphat und Tetrametaphosphat waren schwerer als die der übrigen Ratten. Die Nierengewichte der mit Trimetaphosphat, Orthophosphat, Fox Chow ration und mit 2 % der kondensierten Phosphate gefütterten Tiere waren normal. Bei der histologischen Untersuchung der Nieren fand sich bei allen Tieren der 10 % Phosphatgruppen eine tubuläre Nekrose. Die Veränderungen waren am ausgeprägtesten bei der Tripolyphosphat- und Grahamsalzfütterung, während beide Metaphosphate nur leichte Schädigungen der Nieren verursachten. Bei jenen Ratten, denen 2 % der kondensierten Phosphate in der Nahrung verabreicht wurden, fanden sich auch gewisse, als «entzündlich» anzusprechende Veränderungen der Nieren, während alle 0,2 % Gruppen völlig normale Nieren aufwiesen. Obgleich bei allen drei Kontrollgruppen keine tubuläre Nekrose erkenntlich war, zeigten sie aber dennoch Nierenveränderungen. So konnten bei einigen der Orthophosphattiere am 15. Tag deutliche Zeichen tubulärer Nekrose, bei der Kochsalzgruppe erweiterte Tubuli und akute Pyelitis festgestellt werden, teilweise auch «entzündliche» Veränderungen nach ausschliesslicher Verfütterung der Standarddiät.

In einem zweiten Fütterungsversuch studierten die Autoren den Einfluss derselben kondensierten Phosphate an 2 Gruppen von je 4 Hunden. Die eine Gruppe erhielt während eines Monats nur 0,1 g des kondensierten Phosphates pro kg Körpergewicht und Tag, die andere über einen Zeitraum von 5 Monaten hinweg steigende Mengen Phosphat von 1,0 g/kg bis zu 4,0 g/kg. Die erste Tiergruppe zeigte keine Gewichtsveränderungen im Vergleich zur Kontrolle. Bei einem Tier der zweiten Gruppe trat bei einer täglichen Dosis von 2,5 g Grahamsalz/kg

bereits ein Gewichtsverlust auf, wogegen die anderen drei Hunde Veränderungen der Gewichtskurven erst bei einer Zufuhr von 4,0 g kondensiertem Phosphat/kg/Tier zeigten.

Die Nierenfunktion, Urin und Blutbild waren selbst bei den hohen Dosen normal. Die Organgewichte aller Hunde, einschliesslich der Nieren, lagen innerhalb der durchschnittlichen Streuungsbreite, mit Ausnahme eines etwas vergrösserten Herzgewichtes jener mit den höchsten Phosphatdosen gefütterten Tiere. Bezüglich des Nierengewichts stehen also die Ergebnisse bei den Hunden im Gegensatz zu den Ratten. Nach der Autopsie der Tiere, die nach Ablauf eines Monats durchgeführt wurde, innerhalb welchem 4 g kondensierter Phosphate/kg bzw. 0,1 g/kg und Tag den Hunden gefüttert wurde, ergab die histologische Untersuchung durchweg normale Gewebebilder. Lediglich fand sich eine Hypertrophie des linken Herzventrikels jener Tiere mit den grossen Phosphatmengen.

Pathologische Veränderungen waren ausschliesslich auf die Nieren der Hunde mit den hohen Phosphatdosen (4 g/kg/Tag) begrenzt und zeigten dort ähnliche Erscheinungen wie bei den Ratten, also tubuläre Schädigungen. Das tubuläre Bindegewebe zeigte granulomatöse Wucherungen. Keinerlei histologische Veränderungen in den Organen und Geweben zeigte die 0,1 % Gruppe.

Die Rattenversuche ergaben somit, dass die Wirkung der 10 %igen Zusätze von Meta- und Polyphosphaten zum Futter auf das Wachstum und die Nierengewichte der des Kochsalzes gleichzustellen ist. Tubuläre Nekrose tritt bei den Tieren mit 5 % Orthophosphat und auch 10 % kondensierter Phosphate auf. Darunter liegende Konzentrationen riefen gewisse Nierenveränderungen hervor, aber fast niemals tubuläre Nekrose. Die Verfütterung von 10 % Kochsalz (NaCl) bewirkte Nierenschädigungen verschiedener Art.

Bei den Fütterungsversuchen mit den Hunden ergaben sich in Wachstum, Gewichtszunahme, Organgewichten bei den niedrigen Dosen keine Veränderungen; nur die hohen Phosphatgaben führten zu ähnlichen Nierenschädigungen wie bei den Ratten.

Fasst man die vorgetragenen Ergebnisse zusammen, so zeigen sie, dass auch die Metaphosphate gesundheitlich unbedenklich sind. Dieser Befund ist aber gar nicht so überraschend, wie es zunächst scheint, denn alle Untersuchungen über die Wirkung hochmolekularer Polyphosphate im Organismus, die eindeutig die gesundheitliche Unbedenklichkeit der Polyphosphate bewiesen haben, lassen denselben Schluss auch für die Metaphosphate zu, denn in diesen Substanzen war ja der technisch nicht vermeidbare Anteil an Metaphosphaten enthalten. Gerade die Untersuchungen von *Schwietzer* [19]), der in seiner langfristigen Versuchsreihe über 15 Monate hinweg Hunden 2 kg Grahamsalz gab, beweisen gleichzeitig auch die gesundheitliche Unbedenklichkeit der Metaphosphate. Abschliessend darf daher festgestellt werden, dass sowohl die Metaphosphate als solche als auch die in den hochmolekularen Polyphosphaten sich findenden und technisch mit maximal 8 % nicht vermeidbaren Anteile an Metaphosphaten

gesundheitlich unbedenklich sind und die pharmakologisch-toxikologische Wirkung dieser zyklischen Phosphate wie die der Mono (Ortho-)- und Polyphosphate [20]) zu werten ist bzw. diese Metaphosphate auch nur eine Orthophosphatwirkung [21])[22]) entfalten können und damit diesen Orthophosphaten gleichgestellt werden müssen.

Literatur

1) *Th. Graham,* Poggendorfs Ann. Physik und Chem., **32**, 33 (1834).
2) *H. Rudy* und *H. Schlösser,* Ber. dtsch. chem. Ges., **73**, 484 (1940).
3) *E. Thilo,* «Beilagen der Chemie» XXIX, 1621 (1956) Wissenschaftl. Akad. Verlag Leningrad.
4) *F. Ruf,* Mitt. Lebensm.-Unters. und Hyg., **48**, 451 (1957).
5) *E. Thilo,* Angew. Chem., **67**, 141 (1955).
6) *G. W. Morey,* J. Amer. chem. Soc., **75**, 5794 (1953).
7) *E. Thilo* und *J. Grunze,* Phosphat-Symposion 1956, Ludwigshafen/Rhein, S. 18.
8) *E. Thilo,* Symposion «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln», Springer-Verlag Heidelberg, (1958).
9) *J. R. van Wazer,* J. Amer. Chem. Soc., **42**, 647 (1950).
10) Literatur siehe *K. Karbe* und *G. Jander,* Kolloid-Beihefte **54**, 1 (1943).
11) *E. Thilo,* Chem. Techn., **4**, 345 (1952).
12) *J. R. van Wazer,* J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1772 (1956).
13) *E. Thilo, G. Schulz* und *E. M. Wichmann,* Z. anorg. allg. Chem., **272**, 182 (1953).
14) *E. Thilo,* Oesterr. Chem. Ztg., **59**, 1 (1958).
15) *A. J. Lehmann,* Quart. Bull. Assoc. Food and Drug Off., **20**, 157 (1956).
16) *K. Zipf,* Arzneimittelforschung, **7**, 445 (1957).
17) *K. Schreier* und *H. G. Nöller,* Naturwiss., **44**, 517 (1957).
18) *C. H. Hodge,* Short term oral toxicity tests of condensed phosphates. Report from the Division of Pharmacology and Toxikology School of Medicine and Dentistry, University of Rochester, Rochester, New York to Hall Laboratories Inc. Pittsburgh (1956).
19) *C. Schwietzer,* Symposion «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln», Springer-Verlag Heidelberg, (1958).
20) *F. Hahn, H. Jacobi* und *E. Seifen,* Arzneimittelforschung, **8**, 286 (1958).
21) *K. Schreier* und *H. G. Nöller,* Arch. exper. Path. und Pharmakol., **227**, 199 (1955).
22) *K. Lang,* Symposion «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln», Springer-Verlag Heidelberg, (1958).

Um 11 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Die Teilnehmer begaben sich zum Schiff, das sie bei strahlendem Wetter stromaufwärts nach Stein am Rhein führte. Im Hotel Rheinfels, wo ein ausgezeichnetes Mittagessen serviert wurde, übermittelte Prof. *Stoll* die Grüsse der Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée und der Gesellschaft für Chemische Industrie.

In freundlichen Worten dankte alsdann *M. R. Souverain,* Paris, im Namen der ausländischen Gäste für die Einladung zur Tagung.

Den Höhepunkt bildete die Begrüssung des Stadtpräsidenten *W. Graf,* der den Tagungsteilnehmern im Namen des Stadtrates von Stein am Rhein einen Ehrentrunk aus dem Schmid'schen Becher offerierte.

Mit der Rückfahrt nach Schaffhausen fand die wohlgelungene Jahresversammlung ihren Abschluss. Unserem Kollegen Dr. *Schilling* gebührt unser Kompliment und der Dank aller für die vortreffliche Organisation der Tagung.

Der Sekretär: *A. Schürch*